

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Traitement des polluants organiques en milieux aqueux : Etude
expérimentale et théorique.**

Présenté par : **ZERRAR** **Lila**
 KAHIL **Chahira**

Soutenu publiquement, le 28 / 09 / 2017, *devant le Jury composé de :*

ELIAS	Abdelhamid	Pr	UMMTO	PRESIDENT
LATEB	Yacine	MAA	UMMTO	ENCADREUR
BENMANSOUR	Mohamed Ali	MCB	UMMTO	Co-ENCADREUR
MAZARI	Tassadit	MCA	UMMTO	EXAMINATRICE
BENKHAMOU	Malika	MAA	UMMTO	EXAMINATRICE

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de chimie physique du département de chimie de la faculté des sciences de l'UMMTO.

Avons tout, nous remercions Dieu qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Mr Y.LATÉB pour avoir accepté de nous encadrer, nous le remercions vivement pour son précieux conseil, sa disponibilité et son aide durant toute la période du travail.

Nous tenons aussi à remercier Mr M.BENMANSOUR, notre Co-promoteur pour son aide, sa gentillesse et ces précieux conseils.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs Propositions.

Nos sincères remerciements vont à l'ingénieur du laboratoire de chimie physique qui nous a permis de travailler dans de bonnes conditions

Dédicaces

À MES CHÈRES PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse le tout puissant vous donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour.

A mes frères

Kader et Syphax. En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et du succès.

A ma binôme

Ton aide, ton soutien ont été pour moi une source de courage et de confiance.

A ma meilleure amie Thiziri

En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je te dédie ce travail et je te souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Lila

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail,

A ma chère fille Ania,

A mon cher mari Mouloud,

A mes chers parents,

A mes chères sœurs et mes chers frères et leurs conjoints,

A mes chers neveux et ma chère nièce,

A ma belle-famille,

A toutes mes amies

chahira

LISTE DES SIMBOLES ET ABREVIATIONS

THM : Trihalométhanes.

HAP : Les hydrocarbures aromatiques polynucléaires.

IARC : Agence international de recherche sur le cancer.

ACGIH : Conférence américaine des hygiénistes industriels gouvernementaux

NTP : Le programme national de toxicologie.

EPA : Agence de Protection de l'Environnement.

ONP : Orthonitrophénole.

UV-Vis : ultraviolet visible.

S₀ : Solution mère.

G : gramme.

L : litre.

Cm : centimètre.

d : densité.

ml : millilitre.

Mg : milligramme.

min : minute.

rpm : rotation par minute.

λ : Longueur d'onde d'absorption.

R : Taux d'élimination (%).

C_i : Concentration initiale (mg/L).

C_f : Concentration finale (mg/L).

v : Vitesse de la réaction.

k : Constante de la vitesse.

LISTE DES SIMBOLES ET ABREVIATIONS

t : Temps (min).

R^2 : Coefficient de corrélation.

DFT : Density Functional Theory.

PCM : polarizable continuum model.

V : volume de la solution (ml).

S : solide.

L : liquide.

T : température (°C).

H : heures.

Liste des figures

Figure II.2 : Matériaux utilisés.

Figure II.3 : Dispositif du test sur colonne.

Figure III.1 : Cinétique d'élimination du 2-nitrophénol.

Figure III.2 : Cinétique d'élimination du Nitrobenzène.

Figure III.3 : Modélisation de la cinétique du 2-nitrophénol.

Figure III.4 : Modélisation de la cinétique du nitrobenzène.

Figure III.5 : Evolution du taux d'élimination du 2-nitrophénole en fonction de la concentration initiale.

Figure III.6 : Evolution du taux d'élimination du Nitrobenzène en fonction de la concentration initiale.

Figure III.7 : Evolution du taux d'élimination en fonction du rapport solide/liquide.

Figure III.8 : Evolution du taux d'élimination du Nitrobenzène en fonction du rapport solide/liquide

Figure III.9 : Evolution du taux d'élimination du 2-Nitrophénole en fonction du pH initial.

Figure III.10 : Evolution du taux d'élimination du Nitrobenzène en fonction du pH initial.

Figure III.11 : taux d'élimination du 2-nitrophénole et du nitrobenzène en mode continu.

Figure III.12 : pH de l'effluent après passage par la colonne.

Figure III.13 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique de 2-nitrophénol et du 2-aminophénol.

Figure III.14 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique du nitrobenzène et de l'aniline.

Figure III.15 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique du nitrophénol et du nitrobenzène.

Figure III.16 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux avant et après réduction du nitrophénol et du nitrobenzène.

Figure III.17 : Superposition des spectres d'aminophénol expérimental avec nitrophénol expérimental réduit et aniline expérimental avec nitrobenzène expérimental réduit.

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Normes de rejets liquides (Effluents industriels).

Tableau III-1 : paramètres cinétique du 2-Nitrophénole.

Tableau III-2 : paramètres cinétique du Nitrobenzène.

Tableau III-3 : Les longueurs d'ondes théoriques des composés étudiés.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I-1.Introduction. 3

I-2.Généralité sur la pollution du l'eau 3

I-3.Classification selon le type de polluant 4

- Pollution physique 4

- Pollution chimique..... 4

- Pollution biologique 4

I-4. D'où vient la pollution..... 4

- La pollution domestique 4

- La pollution industrielle 5

- La pollution agricole..... 5

- La pollution naturelle 5

I-5. Les polluants organiques 5

I-6. Quelques familles des composés organiques..... 5

I-7. Les secteurs industriels émetteurs de matières organiques 5

I-8. Quelques techniques de dépollutions utilisées 7

- Physique 7

- Biologique 7

- Chimique 7

I-9. Présentation des molécules étudiées 7

- Nitrobenzène 7

- Toxicité du Nitrobenzène 8

- 2-Nitrophénole..... 8

- Toxicité de 2-nitrophénole 8

Chapitre II : Matériels et méthodes

II. Introduction 10

II.1. Matériaux et solutions utilisés..... 10

Sommaire

II.2. Matériels utilisés.....	13
II.3. Appareillage	13
II.4. Analyses spectrales.....	13
• Spectrophotomètre UV-VIS	13
II-5. Procédures et technique expérimentales	14
• Préparation des solutions mères	14
• Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}).....	14
• Vérification de la loi Beer-Lambert	14
II-6. Expériences en mode statique	14
• Suivie de la cinétique de la réduction	14
II-7. Paramètres opératoires influant sur le taux d'élimination	15
a) Effet de la concentration initiale de la solution	15
b) . Effet rapport solide/liquide (S/L)	15
c) Effet du pH	15
II.8. Test en mode continu	16
• Préparation des colonnes	16
II-9. Etude théorique	17
Chapitre III. Résultats et discussions	
I- Introduction	19
III-1. Mode statique (Batch)	19
III-1-1. Cinétique de réaction.....	19
III-1-2. Modélisation de la cinétique de réaction	20
III-1-3. Influence de la concentration initiale	24
III-1-4. Influence du rapport Solide/Liquide	26
III-1-5. Influence du pH.....	28
III-2. Mode continu (colonne)	29
III.3 Conclusion	31
III-4. Etude théorique	32
III-5. Mécanisme Réactionnel proposés	35
III-5. Conclusion.....	35

Sommaire

Conclusion générale..... 36

Annexes

Références bibliographiques

Résumé

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, l'humanité est confrontée de plus en plus à un grave problème ; en effet, depuis des années, la dégradation des eaux souterraines et de surface par des polluants organiques est un problème de santé publique.

L'activité humaine dans les domaines pharmaceutiques, agricole, industriel,... génère des polluants divers qui altèrent durablement la qualité des eaux et met en péril l'avenir même de l'être humain.

Parmi ces polluants, il y a les composés nitro-aromatiques classés parmi les substances cancérigènes, mutagènes et toxique pour la reproduction (CMR). Notre présent travail porte sur l'élimination du 2-nitrophénol et du nitrobenzène en milieu aqueux.

Il existe plusieurs méthodes pour, traiter les composés organiques parmi lesquelles on peut citer le traitement biologique, l'adsorption, les techniques membranaires ou encore l'oxydation avancée.

Nous nous proposons de traiter les molécules choisis par des matériaux abondants et de moindre cout. Nous nous opté pour le fer zéro valent, le zinc zéro valent et l'argile, la méthode de traitement que nous proposent peut constituer une alternative aux méthodes de traitement précédemment citées

L'objectif de notre recherche est d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux (la concentration initiale du polluant, le rapport solide/liquide du matériau et du pH) sur le taux d'élimination du 2-nitrophénole et du nitrobenzène.

Ce présent manuscrit est structuré comme suit :

Le premier chapitre destiné à la recherche bibliographique comportant des généralités relatives aux déchets, les molécules étudiées, leurs toxicités et leurs impacts sur l'environnement.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales, les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel et les produits utilisés au cours de cette étude. Le chapitre abord également une partie théorique qui est un complément et un support à notre démarche.

Le troisième chapitre destiné à l'interprétation des résultats obtenus lors des traitements expérimentaux et des calculs théoriques effectués.

Enfin ce manuscrit s'accompagne d'une conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude.

Chapitre I

Etude bibliographique

I-1. Introduction

L'eau est un élément majeur du monde minéral et biologique ; c'est aussi le vecteur de la vie et de l'activité humaine. Les sources de l'eau sont diverse et sa qualité variable. L'eau de surface est plus vulnérable face à la pollution due notamment à la présence de matières organiques. La pollution chimique provoque une modification des propriétés de l'eau telles que l'odeur, la couleur et / ou la saveur.

La pollution est donc l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre,... etc.).

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

I-2. Généralité sur la pollution de l'eau

L'Introduction directe ou indirecte, par la suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres dépendant directement des écosystèmes aquatiques, qui entraîne une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres légitimes de ce dernier.

I-3. Classification selon le type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique. [1]

- **Pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

- **Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

- **Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc).

I-4. L'origine de la pollution

On distingue généralement quatre sources principales de pollution : domestique, industrielle, agricole, naturelle. [2]

- **La pollution domestique**

Ce sont les eaux usées domestiques qui regroupent les eaux "ménagères" (eaux de cuisine et de toilette). Les eaux "ménagères", qui représentent les deux tiers du total des eaux usées domestiques, contiennent, notamment, des graisses, des savons et détergents, des matières en suspension et des matières dissoutes organiques ou minérales. La pollution par les eaux vannes est caractérisée essentiellement par les germes fécaux.

A cela, il faut ajouter les eaux usées rejetées (effluents) par les installations collectives, telles que les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, etc.

- **La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- ✓ Des matières organiques et des graisses provenant des abattoirs, industries agro-alimentaires.
- ✓ Des hydrocarbures issues des industries pétrolières, transports, ...etc.
- ✓ Des métaux provenant des traitements de surface, métallurgie, ... etc.
- ✓ Des acides, bases, produits chimiques divers produits par les industries chimiques, les tanneries, etc. ;
- ✓ Des eaux chaudes issues des circuits de refroidissement des centrales thermiques....etc.

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera les industries agro-alimentaires, papetières, la chimie, les traitements de surface, les tanneries, ... etc.

- **pollution agricole**

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses des ressources en eau. Les activités agricoles sont, en particulier, largement impliquées dans les apports d'azote et, surtout, de ses dérivés, nitrates et nitrites, que l'on trouve en forte concentration dans les engrais.

Les pesticides utilisés pour le traitement des cultures sont également une source connue de dégradation des ressources en eau. Sous l'appellation "produits phytosanitaires" se cache en fait une multitude de substances, dont la rémanence dans l'eau peut varier d'une molécule à l'autre.

- **La pollution naturelle**

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi l'origine de la pollution (comme les éruptions volcaniques).

I-5. Les polluants organiques

Ce sont les substances composées de chaînes d'atomes de carbone qui constituent les êtres vivants. Le carbone (C) et l'oxygène (O) constituent 95 % de la matière organique : azote (N), phosphore (P), soufre (S) et hydrogène (H) environ 5 % ; les autres éléments sont en quantités infimes, introduites par l'homme dans l'environnement et qui provoquent des effets dommageables pour celui-ci (la faune, la flore) voire aussi pour la santé humaine.

Quelques exemples de polluants organiques :

I-6. Quelques familles des composés organiques [3]

- ✓ Les détergent ionique ou non.
- ✓ Les hydrocarbures halogénés et surtout les THM (trihalométhanés)
- ✓ Les phénols et leurs dérivés nitrés et chlorés.
- ✓ Les hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP).
- ✓ Les pesticides, organochlorés, organophosphorés ou carbamates.

I-7. Les secteurs industriels émetteurs de matières organiques

Tous les secteurs industriels sont générateurs de pollution organique. Certains sont cependant prépondérants :

- ✓ L'industrie agroalimentaire, dont les effluents, pour l'essentiel organiques, sont facilement biodégradables. Les industries animale et laitière sont les plus contributeurs.
- ✓ L'industrie chimique et para chimique, ainsi que l'industrie papetière dont les effluents sont plus difficilement biodégradables.
- ✓ Les stations d'épuration classées sont également génératrices de pollutions organiques.

Tableau I-1 : Normes de rejets liquides (Effluents industriels) [4]

paramètres	Unités	Valeurs limites	Valeurs limites (anciennes installations)
Température	C°	30	30
pH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
Indice de phénols	mg/l	0,3	0,5

I-8. Quelques techniques de dépollutions utilisées

Le traitement des rejets industriels, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à leur conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successive. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et /ou de traitement physique ou physico-chimique assurant une séparation solide – liquide. Les techniques de dépollution, les plus couramment utilisées dans les industries, se divisent en trois types [5] :

- **Traitement Physique**
 - ✓ Méthode de décantation, sédimentation)
 - ✓ Adsorption (sur charbon actif).
 - ✓ Osmose inverse, filtration.
- **Traitement Biologique**
 - ✓ Traitement aérobie (en présence d'oxygène)
 - ✓ Traitement anaérobie (en absence d'oxygène)
- **Traitement Chimique**
 - ✓ Méthode compleximétrique.
 - ✓ Résine échangeuse d'ions.
 - ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂).
 - ✓ Réduction.

I-9. Présentation des molécules étudiées

- **Le Nitrobenzène**

Le nitrobenzène, de formule chimique C₆H₅NO₂ est un composé organique aromatique connu également sous le nom de Nitrobenzol, Nitrophène ou essence de mirbane. Sa masse molaire est de 123.1094g/mol et sa constante d'acidité est de 3.98 à une température de 0°C. Il se présente sous forme d'un liquide incolore ou des cristaux jaunes suivant la température, dégageant une odeur d'amande. Il possède un indice de réfraction élevé ($\eta=1.5521$). Le nitrobenzène est peu soluble dans l'eau (2.1 g/L).

• Toxicité du Nitrobenzène

Le nitrobenzène est un composé toxique qui provoque de divers dommages pour l'écosystème et la santé humaine. Parmi ces effets toxiques on peut citer :

- La cancérogénicité : ce produit est un élément ou contient un élément que l'on soupçonne cancérogène selon les normes des organisations suivantes IARC, ACGIH, NTP, EPA.
- Corrosion cutanée : provoque une irritation de la peau et les yeux.
- Toxicité pour la reproduction pour l'homme susceptible de nuire à la fertilité.
- Peut provoquer des troubles du système nerveux.
- Toxique pour les organismes aquatiques, entrain des effets néfastes à longue terme. [6]

• Le 2-Nitrophénole

Le 2-nitrophénole de formule brute $C_6H_5NO_3$ est un solide cristallin jaune avec une odeur aromatique particulière. [7]. Sa masse molaire est de 139.11 g/mol, il est soluble dans l'eau (2 g/L), sa constante d'acidité est 7.21 à 25°C.

La structure de l'orthonitrophénol est en effet formée d'un cycle benzénique, le 2-nitrophénole dérive du benzène.

• Toxicité de 2-nitrophénole

ONP représente le type de polluants dangereux et toxiques dérivés de la fabrication des produits pharmaceutiques et colorants synthétiques, des préservatifs de bois, des explosifs et des traitements de cuir [8]. Il est utilisé aussi pour produire des substances qui éliminent les moisissures (fongicides) [7]. Parmi ces effets toxique son peut citer :

- L'ONP est connue pour avoir une toxicité élevée, une cancérogénicité et une bioaccumulation.
- l'exposition à l'ONP peut causer des dommages au système central nerveux, au système sanguin, et aux organes primaires. [9]
- Cette substance entraînera des changements dans les cellules sanguines, diminuant le pouvoir oxyphorique du sang. Cet état est appelé méthémoglobinémie. À mesure que ce problème évolue, le manque d'oxygène provoquant des maux de tête, une faiblesse, une irritabilité, une somnolence, un essoufflement et une perte de connaissance.

- L'exposition aux ONP peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques.
- La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peut endommager le développement des plantes pendant le printemps.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II. Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description des matériaux et des méthodes expérimentales utilisés lors de cette étude. Dans le but de réduire la concentration du 2-nitrophénol et du nitrobenzène en solution aqueuse, nous avons opté pour certains matériaux tels que le fer, le zinc et l'argile. Nous nous sommes appliqués à déterminer les conditions de traitement optimales permettant un meilleur abattement de la pollution. Ainsi au cours de ces manipulations, nous étudierons l'effet de certains paramètres tel que pH, rapport liquide/solide, concentration sur l'efficacité du traitement. Le rendement du traitement sera estimé en suivant l'absorbance de la solution.

II-1. Matériaux et solutions utilisés

- Nitrobenzène fourni par FISCHER (M=123.11g/mol).
 - Aniline fourni par VWR PROLAB (de pureté 99%, d=1.023, de M=93.13 g/mol).
 - Solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ 1N).
 - Solution d'hydroxyde de sodium NaOH saturée.
 - Solution aqueuse de H₃PO₄
 - 2-Aminophénol fourni par SIGMA-ALDRICH, de M=109.13g/mol.
 - 2-nitrophénol fourni par SIGMA-ALDRICH.
 - Carbonate de calcium (CaCO₃).
 - Sulfate de Calcium (CaSO₄ ,1/2 H₂O) acheté dans le commerce.
 - Zinc en poudre
 - Fer en poudre
 - Une argile achetée dans le commerce. Cette argile provient de la région d'ALBI en France.
-
- **Zinc** : Le zinc est un élément chimique abondant dans la croûte terrestre, son symbole est Zn et son numéro atomique 30. Le zinc appartient à la sous couche d du tableau périodique, sa structure électronique est [Ar] 4s²3d¹⁰. Sa masse molaire est de 65.37 g.mol⁻¹, il fond vers 420 °C et il bout vers 907 °C et sa densité est de 7.11 g.cm⁻³ à 20 °C. [10]

- Fer** : Le fer est élément chimique de numéro atomique 26, son symbole est Fe. Le fer appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique, sa structure électronique est $[Ar]4s^23d^6$. [10]

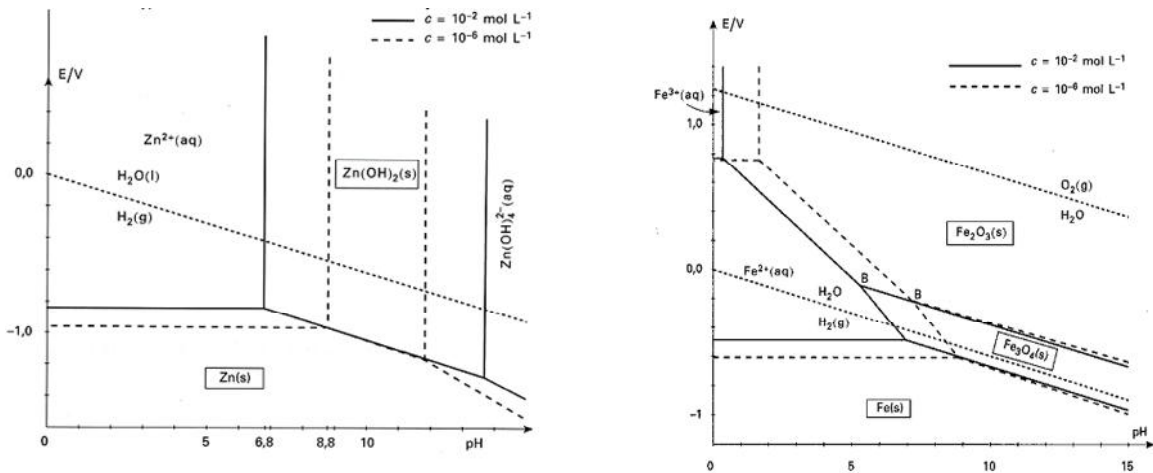


Figure II-1. Diagramme E-pH du fer et du zinc

- Argile** : L'argile est une terre naturelle, plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide.

De sa composition physique et chimique dépend sa couleur : elle peut être brune, verte, rouge, blanche, jaune ou grise. Elle est essentiellement constituée de silicates d'alumines hydratés, dans les quels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration

Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium.

L'argile utilisée dans le cadre de notre travail a subi le traitement suivant :

- 1- Lavage de 100 g de Kaolinite de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ dans un grand bécher, durant 60 mn et sous agitation va et vient, par un volume de 200 ml de solution d'acide sulfurique de concentration volumique 5 % V/V (densité de l'acide sulfurique $d= 1.83$).
- 2- Décantation puis filtration.
- 3- Lavage à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH qui avoisine 5.
- 4- Séchage dans l'étuve à $55^\circ C$ durant 24 heures.



Figure II-2. Matériaux utilisés

II-2. Matériels utilisé

- Verrerie : béchers, fioles jaugés, burettes, entonnoirs, éprouvettes graduées, pipettes graduées...etc.
- Du papier pH
- Du papier filtre.
- Une Spatule.

II-3. Appareillage

- Un spectrophotomètre UV-Visible UVmini-1240 de marque PMC MILLIOT.
- Une balance de précision de marque MILLIOT (précision 0.01 g),
- Un agitateur va et vient de marque HEIDOLPH MR 3001 K type WNB 14.
- Une étuve de marque MEMMERT.
- pH mètre de marque HANNA instrument (type : HI.8314).

II-4. Analyses spectrales

L'analyse spectrale a pour objectif d'obtenir des informations qualitatives et/ou quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux.

- **Spectrophotomètre UV-VIS**

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil mono faisceau de marque Shimadzu UV min-1240. Il permet de quantifier les molécules présentes en solution, capables d'absorber des photons, dans la gamme des longueurs d'onde 800-200 nm. L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer Lambert.

$$A = \varepsilon Cl = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec :

ε : Coefficient d'absorbance molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

C : concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

l : longueur de la cuve utilisé (cm).

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon..

II-5. Procédures et technique expérimentales

- **Préparation des solutions mères**

Pour réaliser les différentes expériences de dégradation de la molécule organique avec les trois traitants, nous avons préparé deux solutions mères S_0 de concentrations de 500 mg/l. Pour cela on a fait dissoudre 0.25g de 2-nitrophénol et 0.20 ml de nitrobenzène dans 500 ml d'eau distillée. Les mélanges obtenus ont été homogénéisés par agitation.

- **Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})**

La détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) a été déterminée par la spectrophotométrie UV-Visible pour les deux échantillons du nitrobenzène et du 2-nitrophénol de concentration 100 mg/L. Le spectre obtenu dans le domaine UV-Visible est représenté en annexe.

- **Vérification de la loi Beer-Lambert**

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale les absorbance des solutions diluées à différentes concentrations de 4 à 20 mg/L de nitrobenzène et 2-nitrophénol préparés à partir des solutions mères. (Voir Annexe).

II-6. Expériences en mode statique

- **Suivie de la cinétique de la réduction**

Pour étudier les cinétiques de réduction des polluants organiques, on a mis en contact 300 ml de solution contenant du 2-nitrophénol et du nitrobenzène de concentration 100 mg/L avec 0.5g de matériau .Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur va et vient à une vitesse de 275 rpm à une température ambiante 20 ± 1 °C. Le pH des solutions est ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4) toutes les 5 minutes. Des prélèvements de 2 ml des

solutions ont été réalisés à des intervalles du temps allant du 5 à 60 min puis diluées dans des fioles de 25ml.

Enfin, l'absorbance est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde max déjà déterminé précédemment. Le taux d'élimination R (%) de chaque polluant a été calculé selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Avec :

R : taux d'élimination (%).

C_i : Concentration initiale de la solution (mg/L).

C_f : Concentration finale de la solution (mg/L).

II-7. Paramètres opératoires influant sur le taux d'élimination

a) Effet de la concentration initiale de la solution

Pour chaque polluants, nous avons préparé 5 séries de 4 solutions de concentration 100, 120, 140, 160, 180 mg/L respectivement, chaque série est mise en contact avec 0.1g du Fe, 0.1g du Zn, 0.1g du Fe mélangé à 0.1g d'argile, et 0.1g du Zn mélangé à 0.1g d'argile. Le mélange réactionnel est agité à une vitesse de 275 rpm pendant 60 minutes avec un pH compris entre 2 et 3. A la fin de la réduction les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

b) Effet rapport solide/liquide(S/L)

Les conditions fixées pour l'étude de l'influence du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination du 2-nitrophénol et le nitrobenzène sont : le volume de la solution est de 25ml, la concentration de la solution initiale 100 mg/L, la vitesse d'agitation fixée à 275 rpm, le pH initial est compris entre 2 et 3 et la température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$). Les rapports solide/liquide utilisés sont : 4, 8, 12, 16 et 20 g/L. Après 60 min de contact solide-liquide, les concentrations résiduelles sont déterminées par dosage UV-Visible.

c) Effet du pH

Pour évaluer l'effet du pH sur l'efficacité du traitement et déterminer le pH optimum, la réduction des deux polluants par le fer et le zinc en présence et en l'absence d'argile a été réalisée à des pH acide variant de 2 à 6 et ce dans les conditions suivantes : une concentration initiale de 100 mg/L, un rapport solide/liquide de 6 g/L et un volume de solution égal à 50ml. Après 60 min du contact solide-liquide, les concentrations résiduelles sont déterminées par dosage UV-Visible.

II.8. Test en mode continu

- **Préparation des colonnes**

Les colonnes sont préparées en suivant le protocole suivant :

- Nous avons mélangé une quantité du sulfate du calcium ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) avec du carbonate du calcium. En parallèle nous avons préparé une solution acide d'acide phosphorique (H_3PO_4) de $\text{pH}=2$. Nous avons versé le mélange solide dans la solution acide. Après avoir bien remué et obtenu un mélange homogène, nous avons réparti le tout sur huit colonnes en plastique.
- On verse le mélange en même quantités dans quatre flacons en plastique, et on les laisse sécher à l'air libre. Une couche dure de gypse d'environ 3 cm se forme.
- On ajoute aux colonnes précédentes 1g du fer, 1g du zinc, 1g du fer +1g d'argile et 1g du zinc +1g d'argile que l'on dépose à l'intérieur de la colonne.
- Les réactifs sont couverts d'une autre couche de gypse préparée dans les mêmes conditions que précédemment. Les colonnes ainsi formées gypse-réactif-gypse constituent des barrières réactives et perméables.
- On prépare 1L de solution du 2-nitrophénol et 1L de solution de nitrobenzène, de concentration 100 mg/L à pH initial d'environ 2.
- On verse 250 ml de la solution dans chaque flacon, et on attend que la solution diffuse à travers les colonnes (voir figure II).

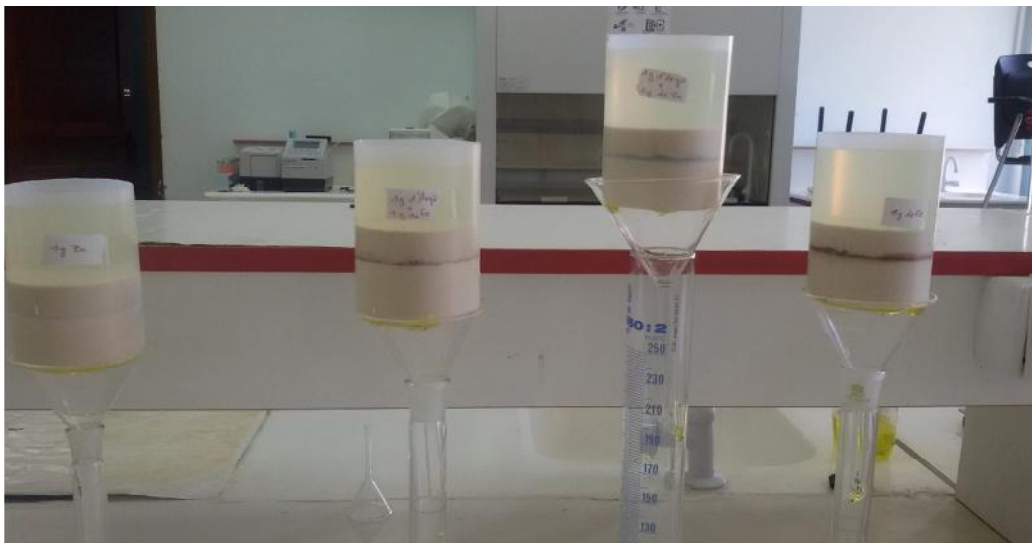


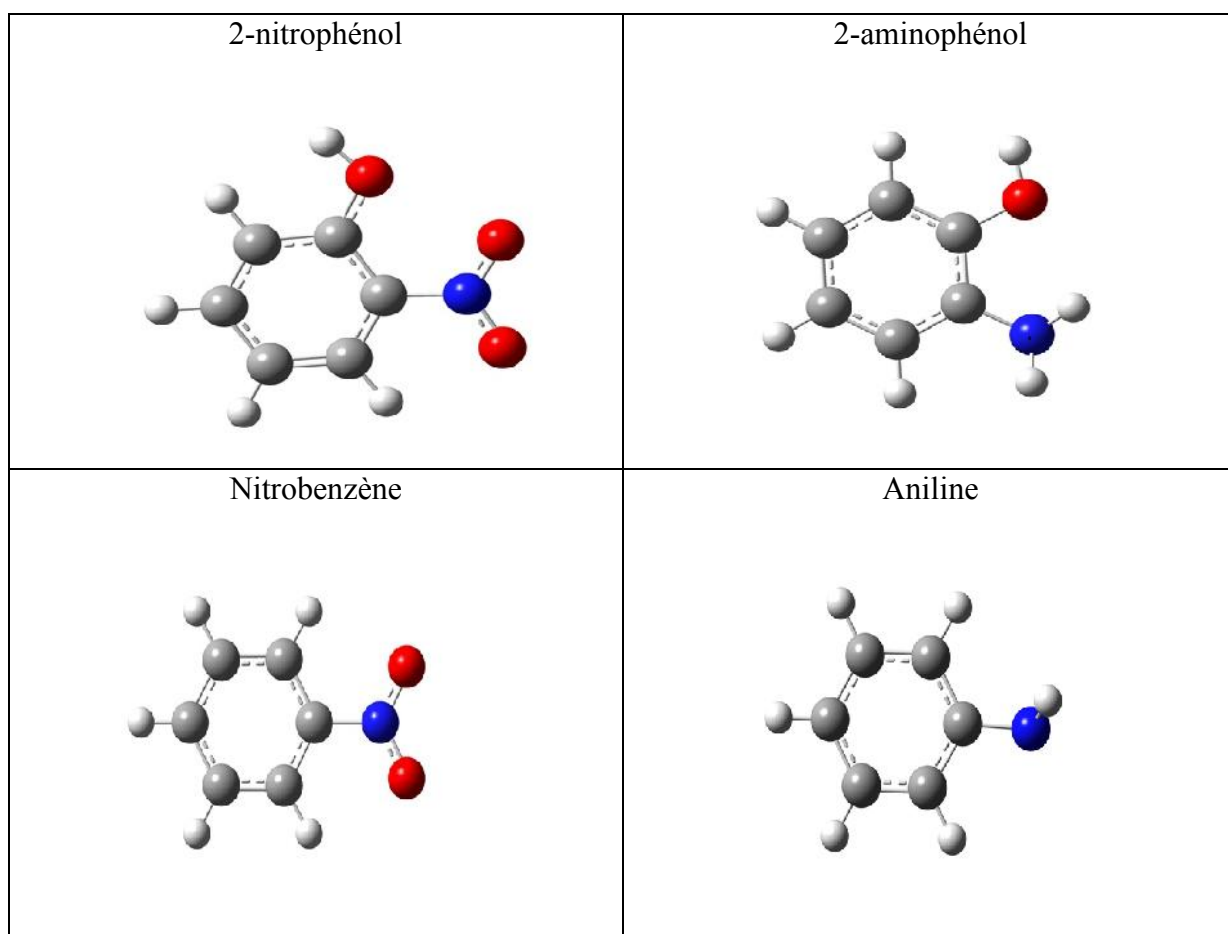
Figure II.3: Dispositif utilisé lors du test sur colonne.

II-9. Etude théorique

L'objectif visé par notre travail, est l'étude théorique des quatre molécules : 2-Nitrophenol, 2-Aminophénol, Nitrobenzène et l'Aniline, dans le solvant qui est l'eau.

Les résultats de calcul présentés dans ce mémoire sont effectués au moyen de la méthode DFT (de l'anglais : Density Functional Theory, ou la théorie de la fonctionnelle de la densité en français), en utilisant la chaîne de programme Gaussian 09 [13]. Une optimisation complète de géométrie est effectuée sur toutes les molécules considérées en utilisant la fonctionnelle B3LYP [14] et la base d'orbitale atomique 6-31G* ; ces calculs d'optimisation de géométrie sont suivis d'un calcul de fréquence des modes normaux de vibration. Pour modéliser les effets du solvant, nous avons fait appel au modèle PCM (polarizable continuum model) [15]. En outre, nous avons utilisé le logiciel GausView [16] pour visualiser les résultats obtenus, dessiner les structures en trois dimensions et avoir les données des spectres UV-visible, ainsi que le logiciel Origin8 pour tracer les spectres d'absorption UV-vis des molécules étudiées.

Tableau II.1 : Structures optimisées des composés étudiés



Nous avons effectué ce présent travail afin de confirmer la réduction du (NO_2) en (NH_2), en comparant les spectres théoriques aux spectres expérimentaux.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'essentiel des résultats de l'étude expérimentale et théorique. L'étude porte sur l'évaluation de la capacité de réduction de la concentration de composés nitro-aromatiques en milieu aqueux par les matériaux fer et zinc seuls ou en présence d'argile. Les effets quantifiés de quelques paramètres pouvant influer sur l'efficacité de ces matériaux seront présentés et commentés.

III-1. Mode statique (Batch)

III-1-1. Cinétique de réaction

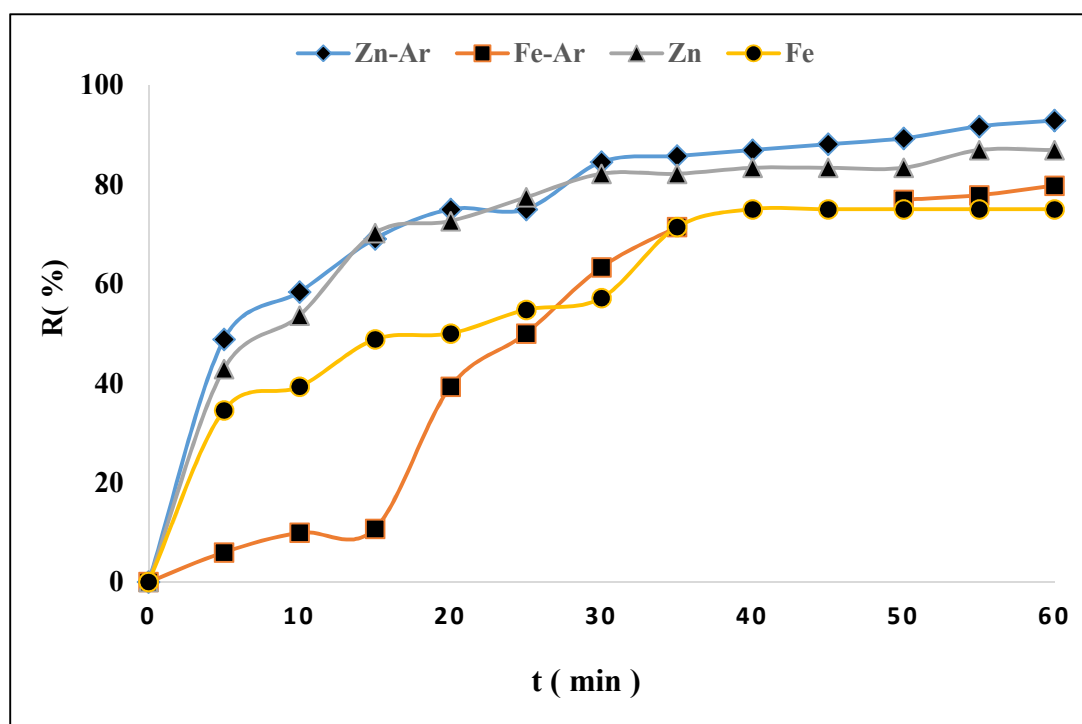


Figure III.1 : Cinétique d'élimination du 2-nitrophénol. Conditions opératoires :

$V=300$ ml, $\text{pH} : 2-3$, $C_0=100$ mg/L, Rapport $S/L = 1.66$ g/L, $T \approx 22$ °C.

Le suivi de la cinétique de transformation (**figure III.1**) montre deux phases : une phase caractérisée par une progression rapide du taux d'élimination, entre 0 à 40 mn, suivie par un palier. Cette tendance est similaire quel que soit le système utilisé.

L'efficacité d'élimination de l'ONP par les quatre systèmes est classée par ordre décroissant dans les mêmes conditions, Zn-argile (92.9 %) > Zn (86.9 %) > Fe-argile (79.7 %) > Fe (75 %).

Selon l'étude les deux systèmes sont bons, moins coûteux en plus de leurs disponibilités.

Le pH de la solution est maintenu entre 2 et 3 par ajout de gouttelettes d'acide sulfurique concentré.

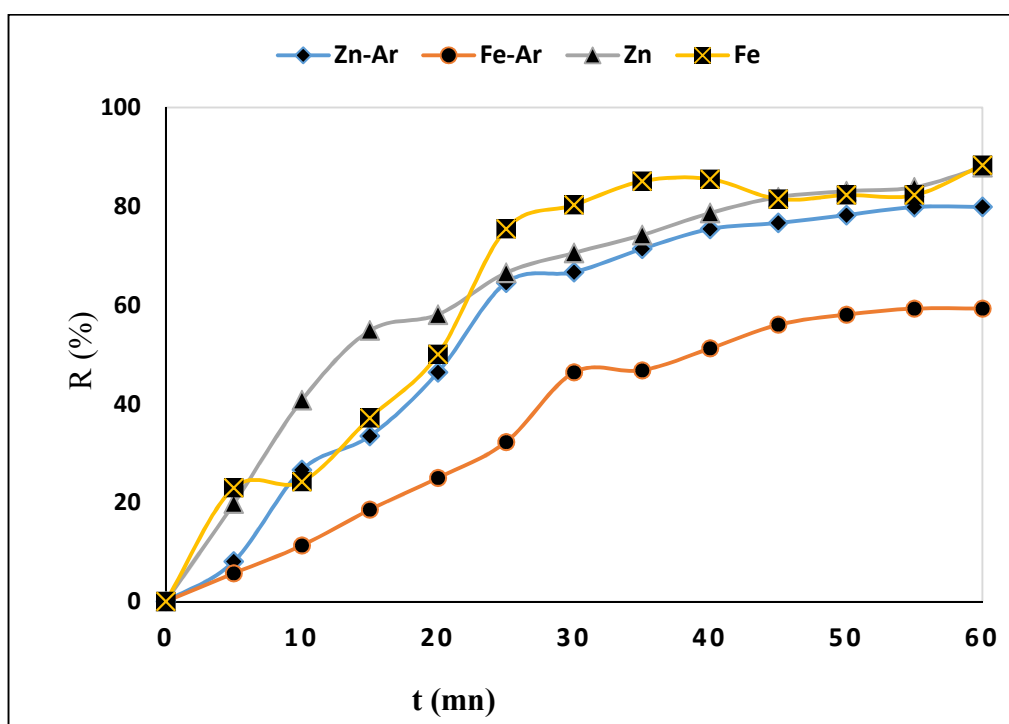


Figure III.2 : Cinétique d'élimination du Nitrobenzène. Conditions opératoires :
V=300 ml, pH : 2- 3, $C_0=100$ mg/L, Rapport S/L = 1.66g/L, $T \approx 22^\circ\text{C}$.

La courbe représentant la cinétique d'élimination du nitrobenzène (**figure III.2**) a la même allure que celle représentant l'élimination du 2-nitrophénol. Le taux d'élimination augmente progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre à partir de 45min. Le meilleur

système est celui du Fe (88.3%) suivi du système Zn (87.9%) puis du système Zn-Ar (79.9%) et en fin de système Fe-Ar (59.3%).

Les figures III.1 et III.2 montrent que l'équilibre de la transformation est atteint pour des temps variant entre 30 et 50 mn selon le système utilisé. Des études récentes, portant sur la dégradation des composés nitro-aromatiques, montrent que le temps optimum de contact varie, selon le processus ou le matériau utilisé, entre quelques minutes et quelques heures [15-17]. Pour la suite de l'étude, nous fixerons le temps de réaction à 60 mn quel que soit le système utilisé.

III-1-2. Modélisation de la cinétique de réaction

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres : la concentration des réactifs, la température, le solvant utilisé et la présence éventuelle d'un catalyseur. La vitesse volumique v de la réaction est donnée par la variation des concentrations des réactifs en fonction du temps. Expérimentalement la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse donnée par la relation :

$$v = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt}$$

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse. Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :

- ✓ Ordre zéro : $v = k$ (constante indépendante de la concentration mais dépend de la température)
- ✓ Premier ordre global : $v = k[\text{réactif}]$
- ✓ Deuxième ordre global : $v = k[\text{réactif}]^2$

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse. Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :

- ✓ Ordre zéro : $v = -\frac{d[\text{réactif}]}{dt} = k$ ou $d[\text{réactif}] = -kdt$

L'intégration entre 0 et t donne : $[\text{réactif}]_t = [\text{réactif}]_0 - kt$ (t = temps)

éqIII-1

Où :

$[réactif]_0$ est la concentration du réactif au temps $t = 0$

$[réactif]_t$ est la concentration du réactif au temps t .

Une réaction d'**ordre zéro** est caractérisée par une **dépendance linéaire** de la concentration : $[réactif]$ en fonction du **temps**. La constante k est mesuré en $[M \text{ min}^{-1}]$.

✓ Premier ordre : $v = -\frac{d[réactif]}{dt} = kt$ ou $\frac{d[réactif]}{[réactif]} = -kdt$

L'intégration donne : $\ln[réactif]_t - [réactif]_0 = -kt$ éq.III2

Ainsi une réaction de **premier ordre** est caractérisée par une **dépendance linéaire** de $\ln[réactif]$ en fonction du **temps**. La constante k est mesuré en $[\text{min}^{-1}]$.

✓ Deuxième ordre : $v = -\frac{d[réactif]}{dt} = k[réactif]^2$ ou $\frac{d[réactif]}{[réactif]^2} = -kdt$

Après intégration on trouve : $\frac{1}{[réactif]_t} - \frac{1}{[réactif]_0} = kt$ éq.III-3

Une réaction de **deuxième ordre** est caractérisée par une **dépendance linéaire** de $\frac{1}{c}$ en fonction du **temps**. La constante est mesurée en $[M^{-1} \text{ min}^{-1}]$.

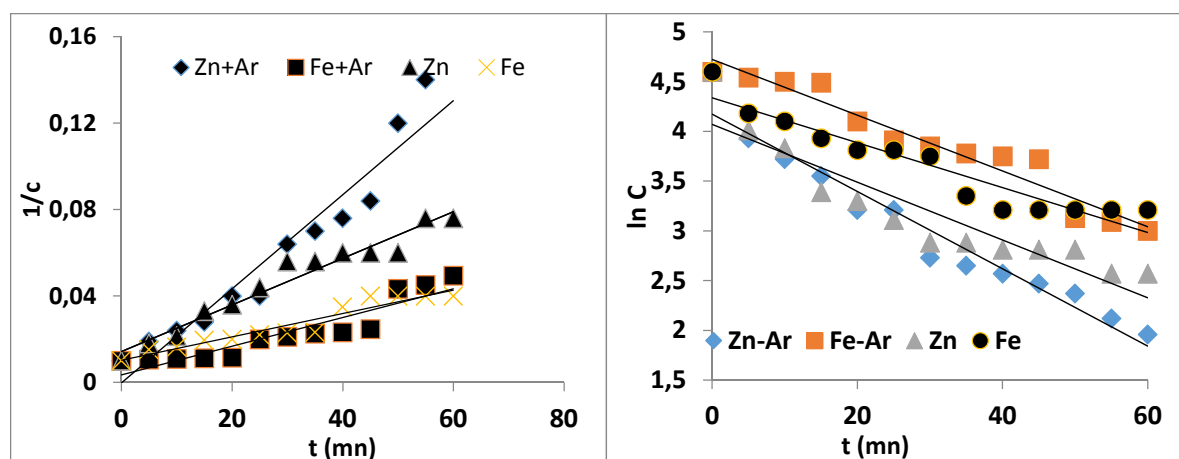


Figure III.3 : Modélisation de la cinétique du 2-nitrophénol, model de second ordre à gauche et model de premier ordre à droite.

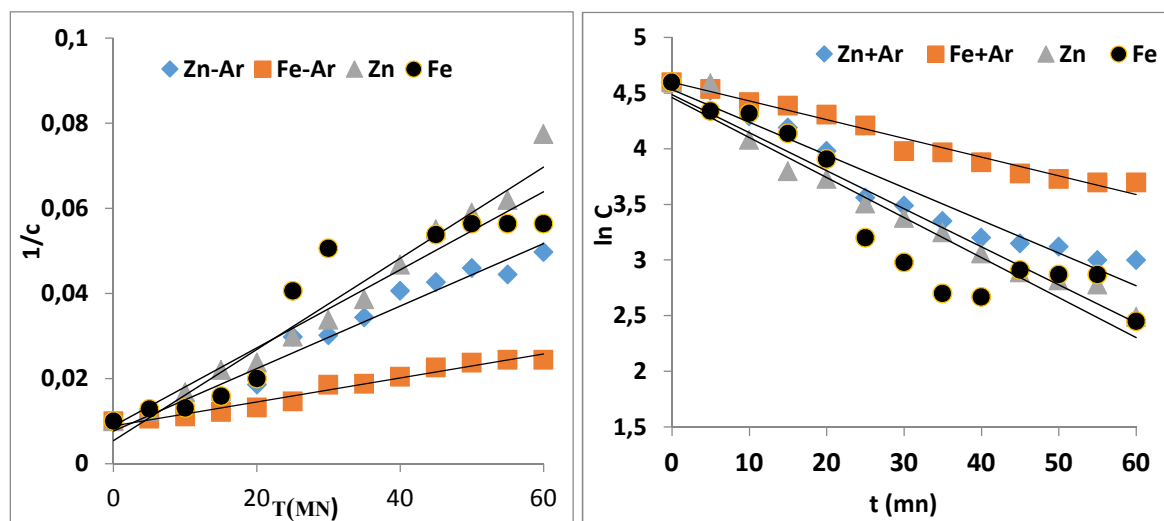


Figure III.4 : Modélisation de la cinétique du nitrobenzène, model de second ordre à gauche et model de premier ordre à droite.

Tableau III.1 : paramètres cinétique du 2-Nitrophénol

Système	Modèle pseudo premier ordre		Modèle pseudo second ordre	
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ (M ⁻¹ .min ⁻¹)
Zn-Ar	0.948	-0.389	0.928	0.0022
Fe-Ar	0.944	-0.028	0.856	0.0007
Zn	0.8475	-0.029	0.955	0.0011
Fe	0.900	-0.022	0.922	0.0005

Tableau III.2 : paramètres cinétique du Nitrobenzène

Système	Modèle pseudo premier ordre		Modèle pseudo second ordre	
	R ²	K ₁ (.min ⁻¹)	R ²	K ₂ (M ⁻¹ .min ⁻¹)
Zn-Ar	0.943	-0.029	0.965	0.0007
Fe-Ar	0.969	-0.016	0.971	0.0003
Zn	0.965	-0.034	0.973	0.0011
Fe	0.850	-0.036	0.884	0.0009

D'après les données de régression linéaire des différents modèles représentés sur les tableaux ci-dessus (III.1 et III.2) et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation, il peut être conclu que la cinétique de réduction du nitrobenzène est mieux décrite par le modèle de pseudo deuxième ordre pour tous les systèmes et le même modèle pour les systèmes Zn et Fe du 2-nitrophénol tandis que les systèmes Zn-argile et Fe-argile la cinétique est mieux décrite par le modèle du premier ordre.

III-1-3. Influence de la concentration initiale

Après avoir établi le temps d'élimination à l'équilibre pour les deux polluants, des expériences ont été menées en tenant compte de la durée optimale de 60 minutes pour atteindre l'équilibre.

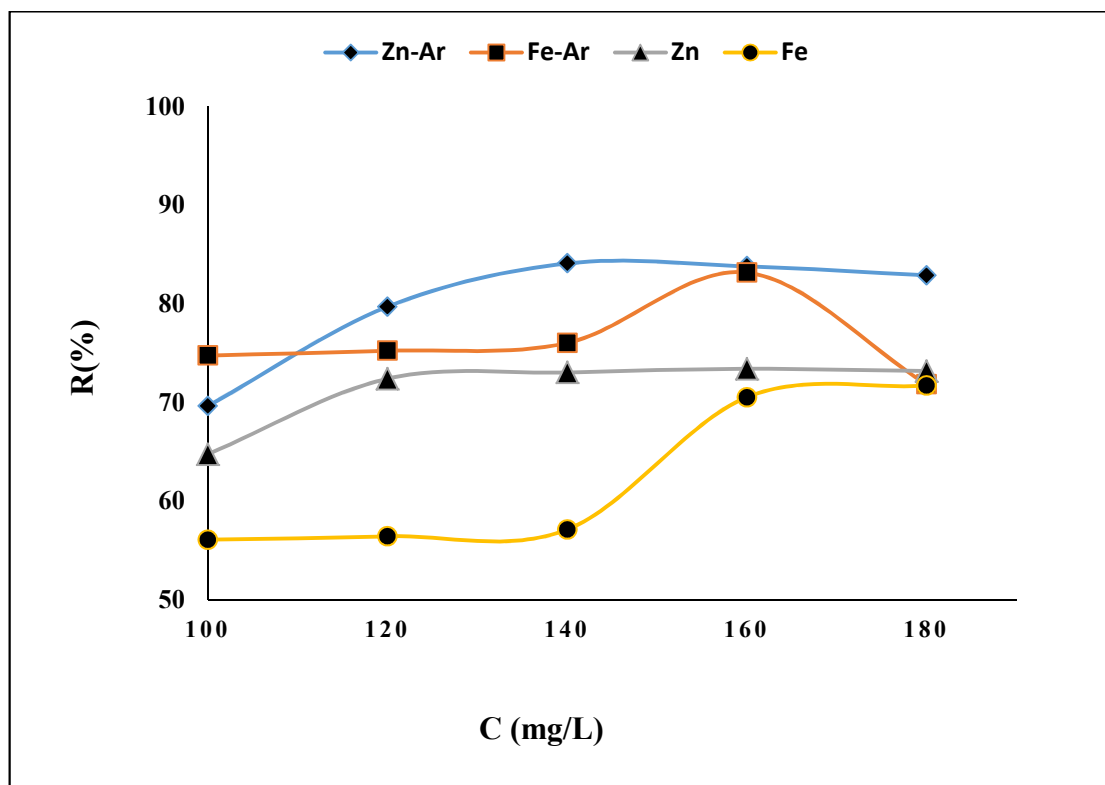


Figure III.5 : Evolution du taux d'élimination du 2-nitrophénol en fonction de la concentration initiale. Conditions opératoires : $V=25$ ml, pH_i : 2-3,

Rapport $S/L = 4$ g/L, $T \approx 22$ °C.

La figure III.5 nous montre que le taux d'élimination de l'ONP progresse avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à 140 mg/L pour les systèmes Zn-argile et Zn, pour Fe-argile et Fe le taux d'élimination continue à progresser jusqu'à atteindre le maximum à 180 mg/L.

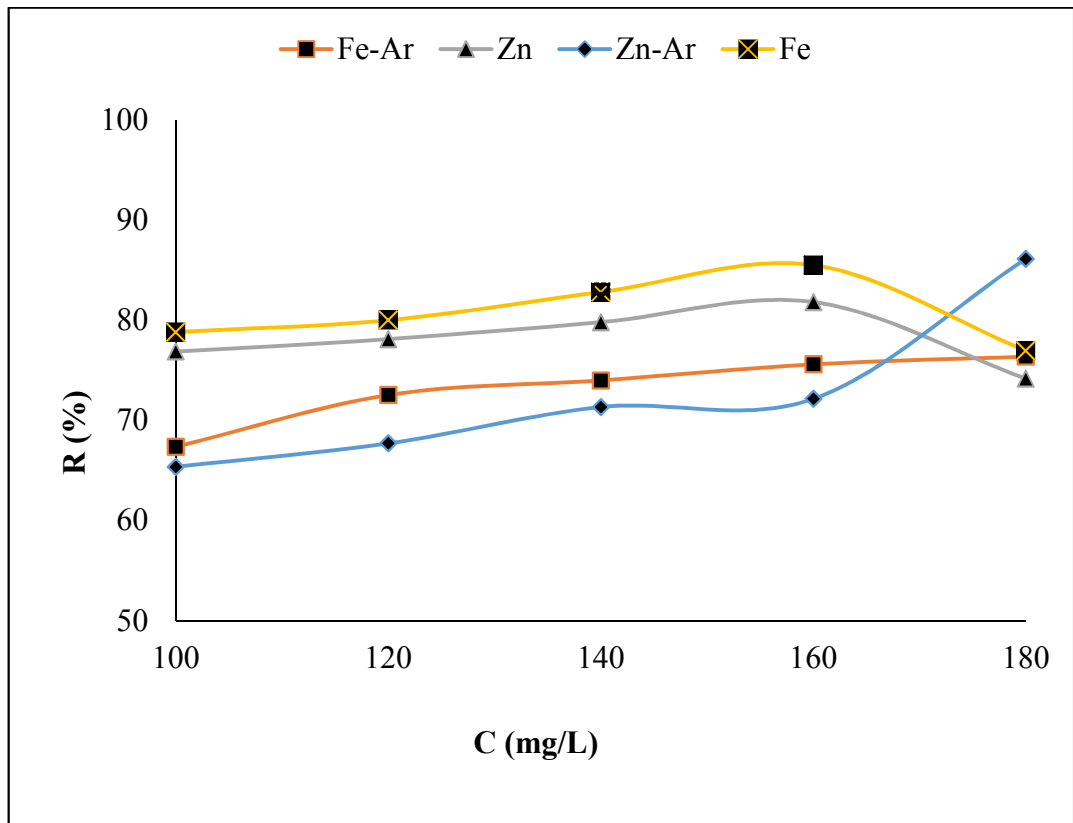


Figure III-6 : Evolution du taux d'élimination du Nitrobenzène en fonction de la concentration initiale. Conditions opératoires : $V=25$ ml, pH_i : 2- 3, Rapport S/L = 4 g/L, $T \approx 22$ °C.

La figure III.6 nous montre que le taux d'élimination du Nitrobenzène croît avec l'augmentation de la concentration initiale de 100mg/L à 160 mg/L pour les systèmes Fe-argile (75.59 %), Zn (81.81 %), Fe (85.49 %). Le taux d'élimination ne cesse pas d'augmenter pour le système Zn-argile jusqu'à 180 mg/L.

III-1-4. Influence du rapport Solide/Liquide

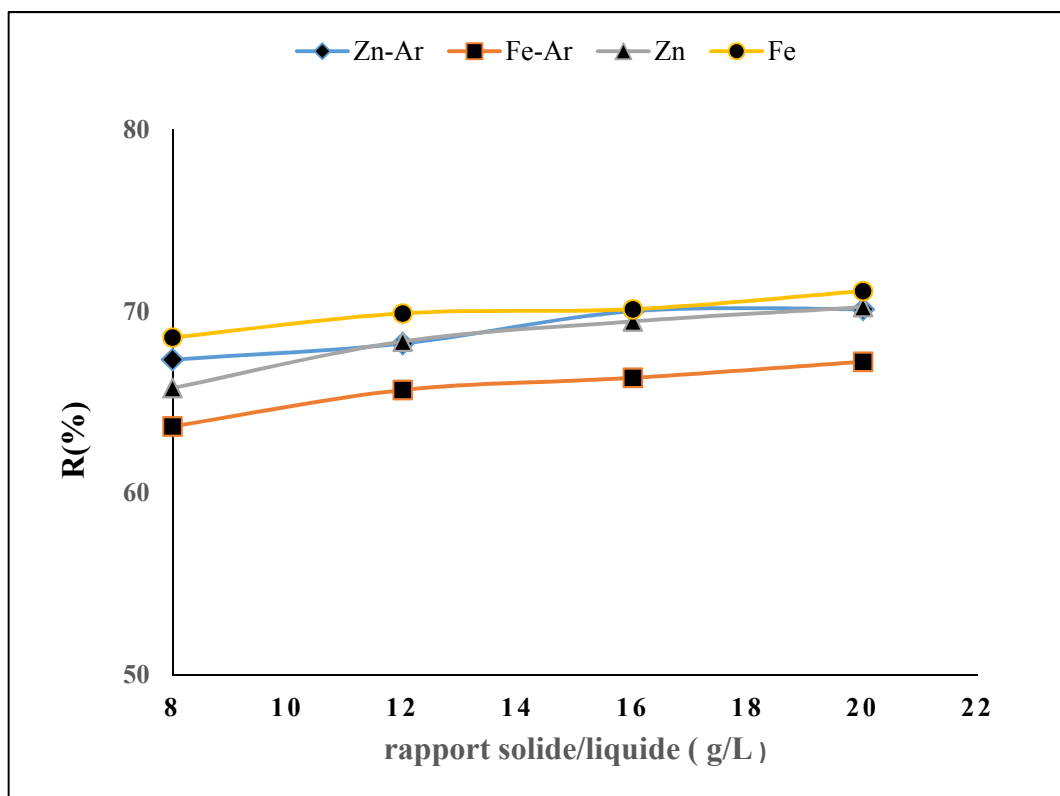


Figure III-7 : Evolution du taux d'élimination en fonction du rapport solide/liquide.

Conditions opératoires : $V=25$ ml, $pHi : 2-3$, $C_0 = 100$ mg/L, $T \approx 22$ °C.

Le taux d'élimination augmente proportionnellement au rapport solide/liquide pour tous les systèmes utilisés, le meilleur taux d'élimination est enregistré pour le système fer (71.1%). Les quantités de métaux utilisés étant déjà en excès, le fait d'utiliser des quantités encore plus importantes n'a pas eu un effet positif ceci explique le fait que nous avons enregistré une très faible augmentation du taux d'élimination.

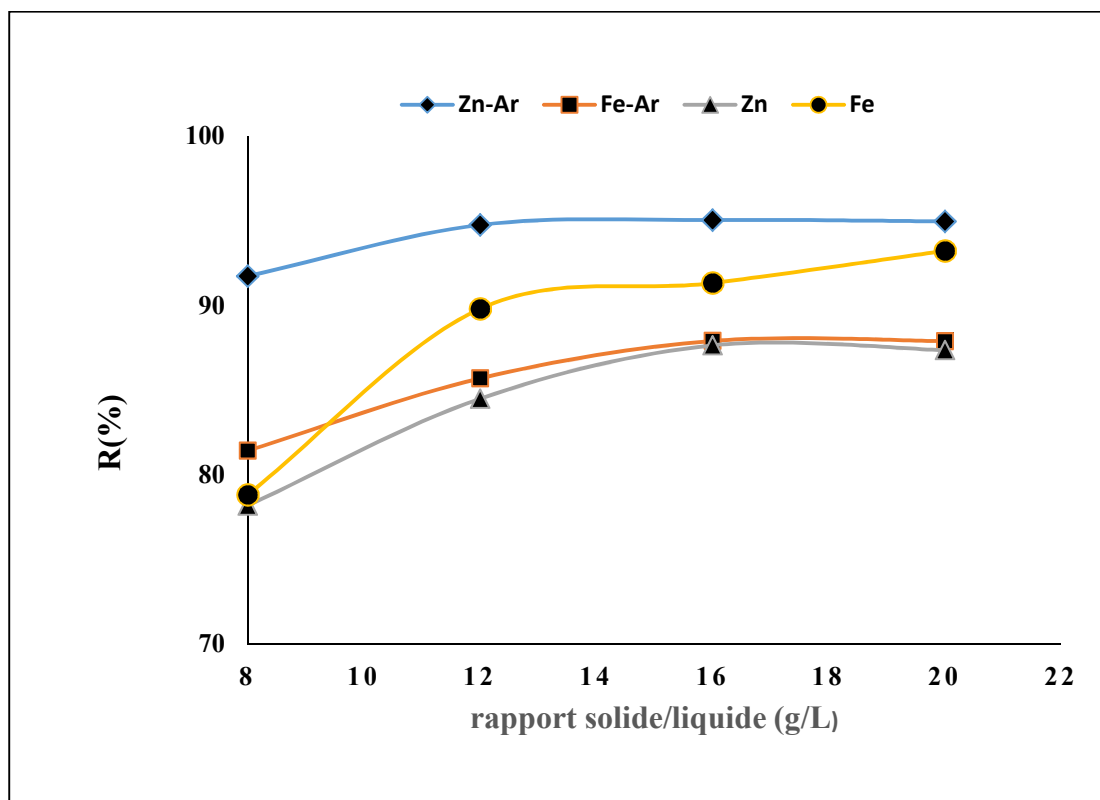


Figure III-8 : Evolution du taux d'élimination du Nitrobenzène en fonction du rapport solide/liquide. Conditions opératoires : $V=25$ ml, pH_i : 2- 3, $C_0=100$ mg/L, $T=22$ °C.

D'après la figure **III-8** le taux d'élimination du nitrobenzène augmente avec l'augmentation du rapport Solide/Liquide pour tous les systèmes selon l'ordre suivant : Zn-argile (95 %) > Fe (91.3 %) > Fe-argile (87.9 %) > Zn (87.65 %) pour atteindre le maximum à 16 mg/L. nous n'avons pas enregistré une amélioration du taux d'élimination des polluants avec le rapport S/L 20g/L. Ainsi nous considérons que 16 mg/L est le rapport solide/liquide optimum.

III-1-5. Influence du pH

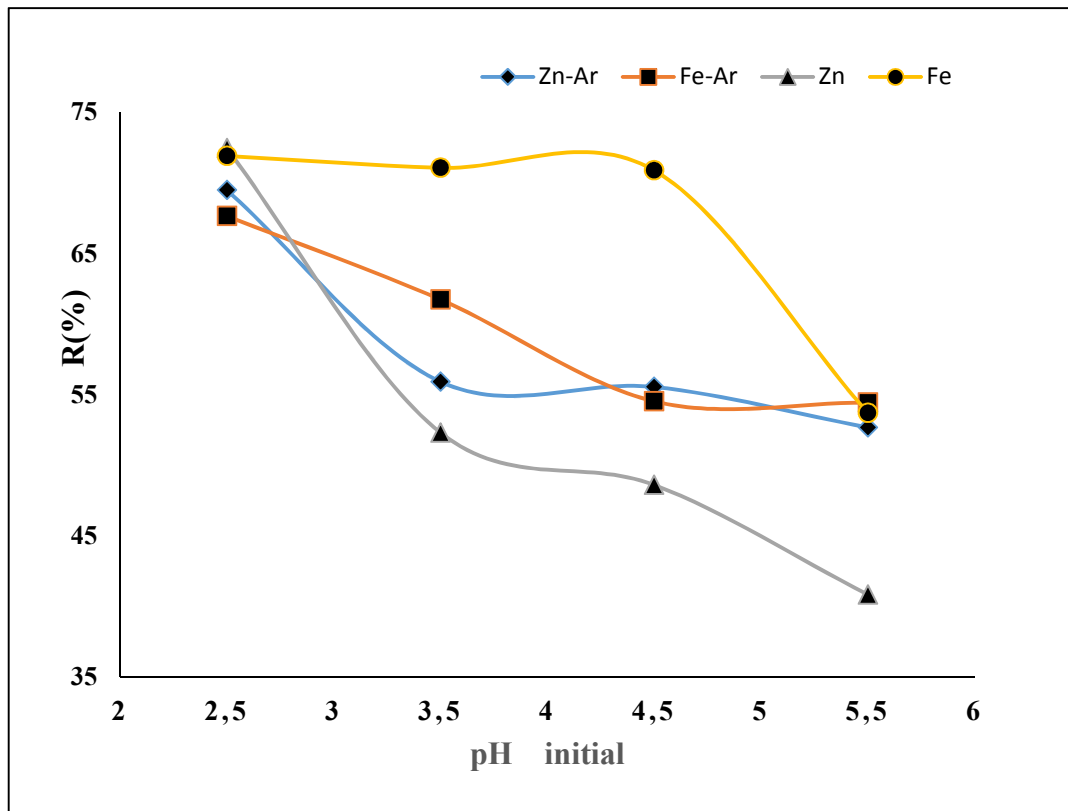


Figure III.9 : Evolution du taux d'élimination du 2-Nitrophénol en fonction du pH initial conditions opératoires : $V=25$ ml, Rapport solide/liquide=8 g/L, $C_0 = 100$ mg/L, $T=22$ °C.

La figure montre que le taux d'élimination augmente d'autant plus que le pH diminue quel que soit le système utilisé. Le meilleur taux d'élimination est obtenu lorsqu'on utilise le système zinc (72.5%).

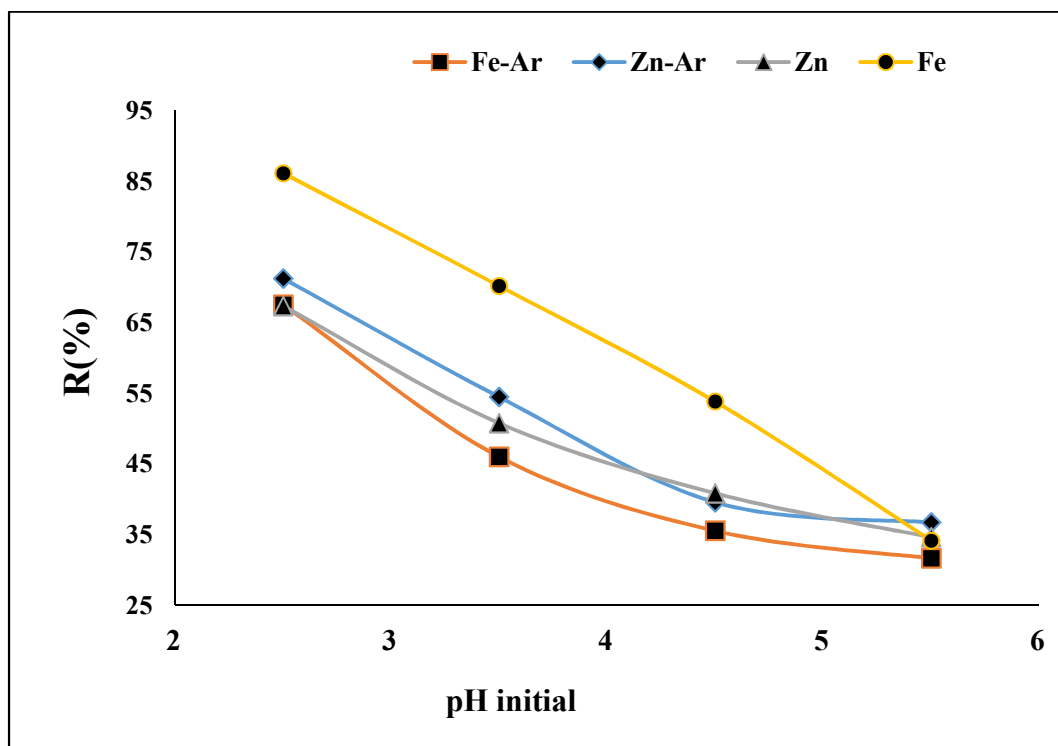


Figure III-10 : Evolution du taux d'élimination du Nitrobenzène en fonction du pH initial. Conditions opératoires : ($V=25$ ml, Rapport solide/liquide=8 g/L, $C_0=100$ mg/L, $T=22$ °C).

La figure a la même allure que celle du l'ONP, le taux d'élimination augmente quand le pH diminue pour tous les systèmes utilisés. Cela confirme que le pH optimum se situe entre 2 et 3 pour les deux polluants. Dans le cas du Nitrobenzène, Le système fer est le plus efficace avec 86.14 % d'élimination.

III-2. Mode continu (colonne)

Etant donné les résultats obtenus en mode Batch nous avons effectué des essais de décontamination des solutions aqueuses en utilisant des colonnes préparées au laboratoire.

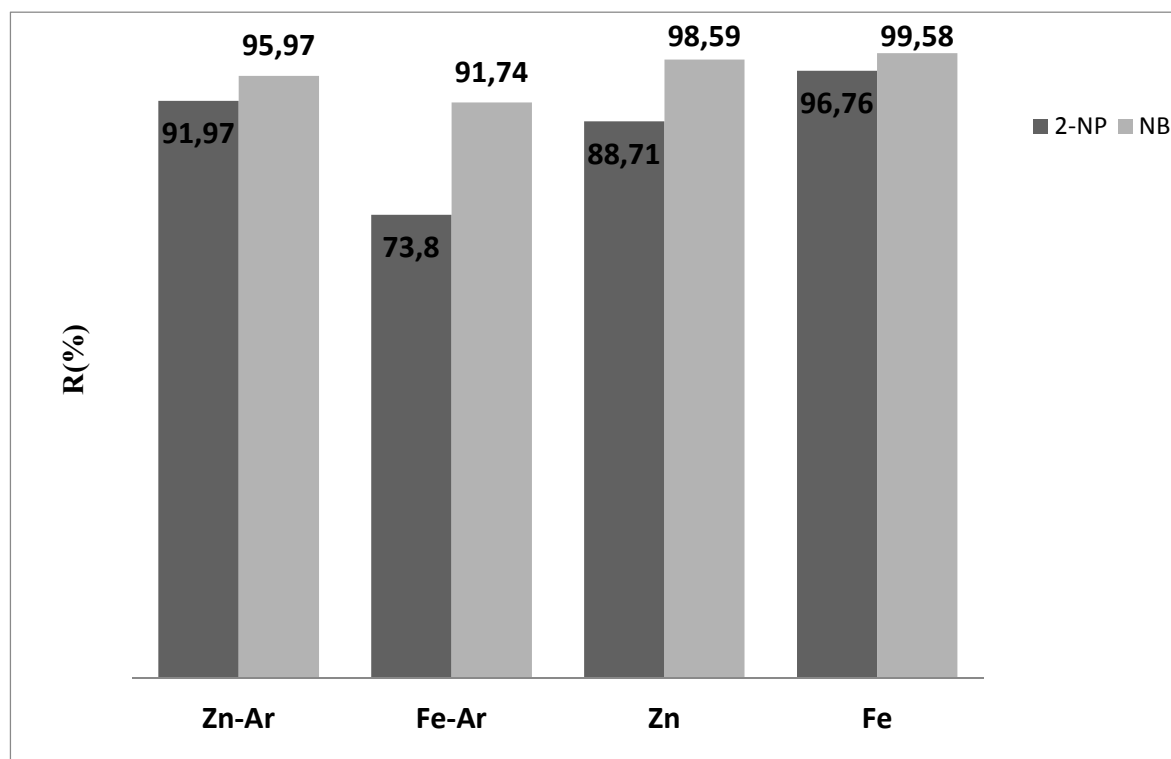


Figure III-11 : taux d'élimination du 2-nitrophénol et du nitrobenzène en mode continu. Conditions opératoires : $V=250\text{ml}$, $\text{pH}_i=2.5$, $C_0=100\text{mg/L}$.

Les résultats obtenus montrent que le mode continu est le plus efficace. En effet des taux de réduction de la concentration après passage à travers les colonnes dépassent 73 %. De plus les volumes de solution traités sont dix fois plus importantes (25 ml en mode batch contre 250 ml en mode continu).

Les meilleurs rendements obtenus en mode continue pourraient s'expliquer par le temps de passage ou temps du contact entre le matériau et le polluant. En effet l'écoulement de la solution à travers la colonne dure entre 20 h et 31h.

De plus, d'autres phénomènes peuvent intervenir, on peut en citer au moins deux :

- L'adsorption
- La filtration membranaire due à la présence de la double couche de gypse.

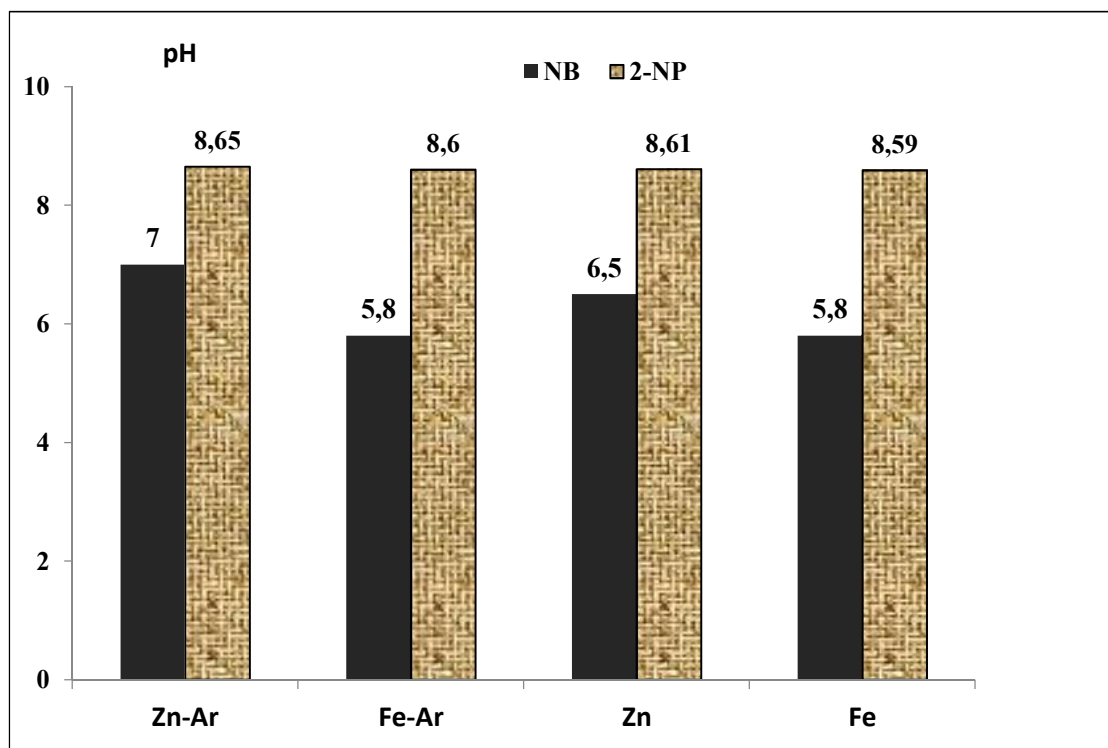


Figure III-12 : pH de l'effluent après passage par la colonne. Condition :
 $pH_i=2.5$; $V=250ml$; $C_0=100mg/l$.

Les valeurs de pH des solutions après passage à travers les colonnes sont conformes aux normes de rejets liquides prévus par la réglementation algérienne. [4]

III-3. Conclusion

Il ressort de l'étude cinétique que les systèmes métal-argile ont prouvé une plus grande capacité à éliminer le 2-nitriphénol tandis que les systèmes métal seul (fer ou zinc) semblent plus efficaces à dégrader le nitrobenzène.

III-4. Etude théorique

L'objectif de cette étude consiste à confirmer nos résultats expérimentaux par une étude théorique. La superposition des spectres UV-Visible expérimentaux et théoriques conforte notre analyse.

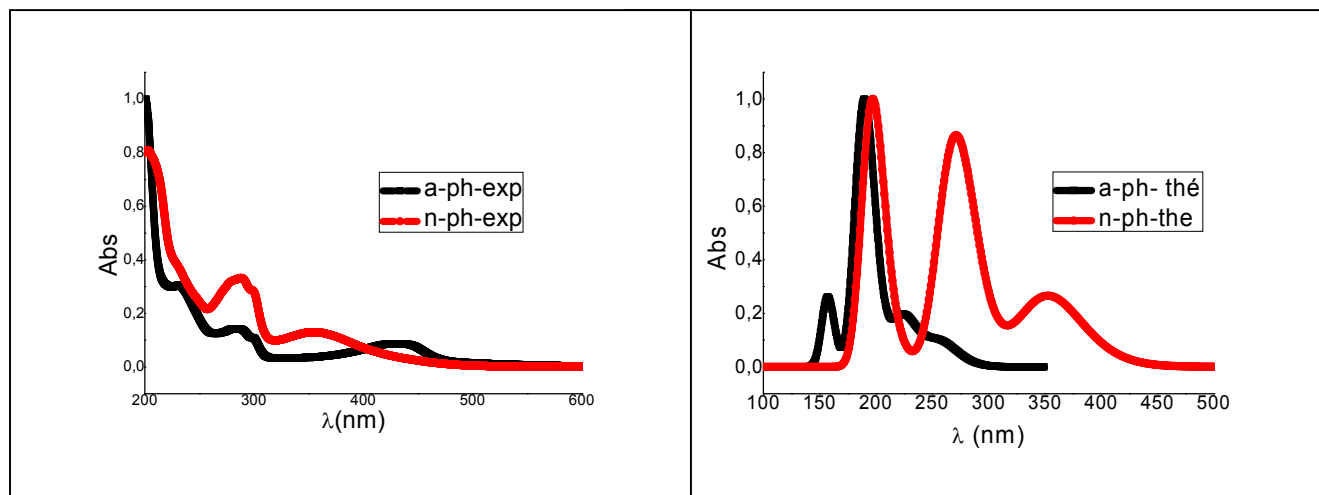


Figure III-13 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique de 2-nitrophénol et du 2-aminophénol.

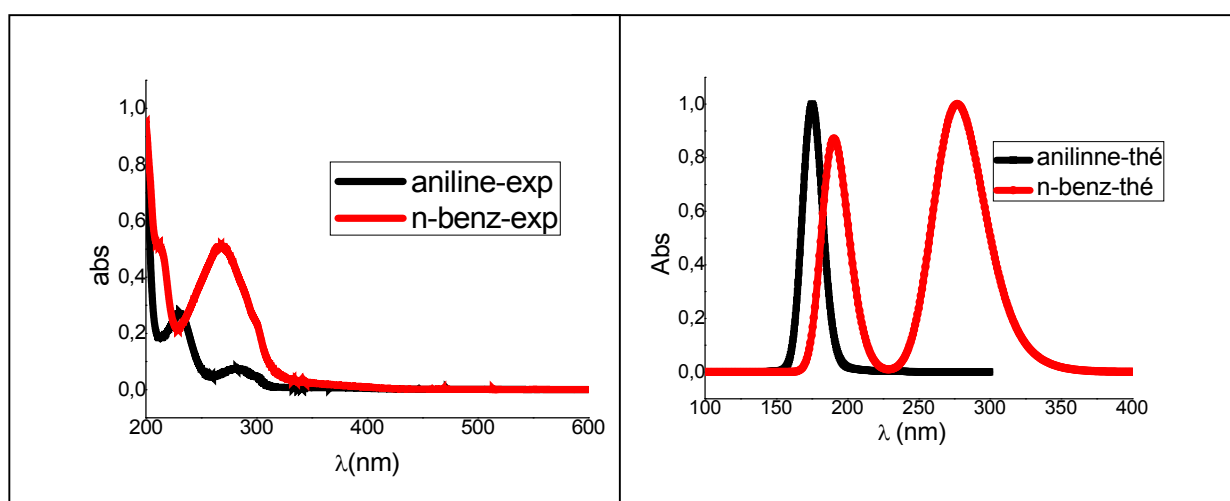


Figure III-14 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théoriques du nitrobenzène et de l'aniline

Les composés	Nitrobenzène	Aniline	2-Nitrophénol	2-Aminophénol
λ_{\max} théoriques	$\lambda_1=183$ nm $\lambda_2=274$ nm	$\lambda_1=174$ nm	$\lambda_1=271$ nm $\lambda_2=353$ nm	$\lambda_1=224$ nm $\lambda_2=260$ nm

Tableau III.3 : Les longueurs d'ondes théoriques des composés étudiés.

En analysant ces deux figures, dans-les quels on a tracé les spectres UV-vis théoriques et expérimentaux deux à deux des composés., Nitro-phénol et Amino-phénol, nitrobenzène et aniline, on remarque que dans le spectre d'absorption UV-visible des composés portant une fonction Nitro, la présence d'une bande d'absorption intense autour de 280 nm, cette bande est absente dans le cas des composés aminés, donc lors du traitement du Nitro-phénol et du Nitro benzène, la fonction Nitro sera réduite en fonction amine, ceci peut être confirmé en faisant une analyse UV-vis de l'échantillon traité.

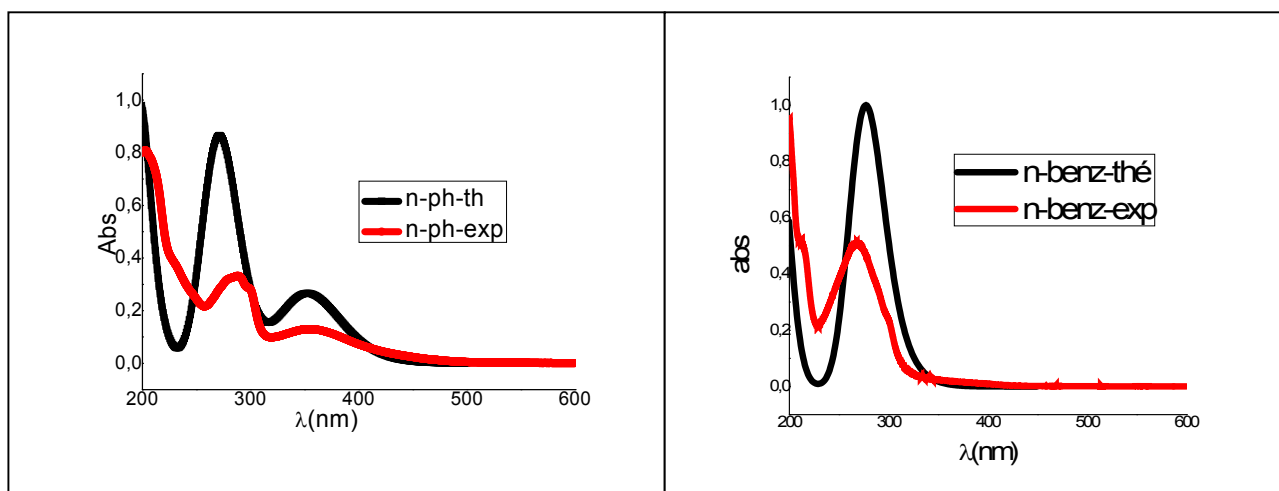


Figure III.15 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique du nitrophénol et du nitrobenzène

D'après cette figure, on remarque qu'au moyen de la théorie, on a pu reproduire parfaitement les spectres expérimentaux correspondants, on note une légère différence d'intensité qui n'est pas bien reproduite, cette information que l'on savait déjà.

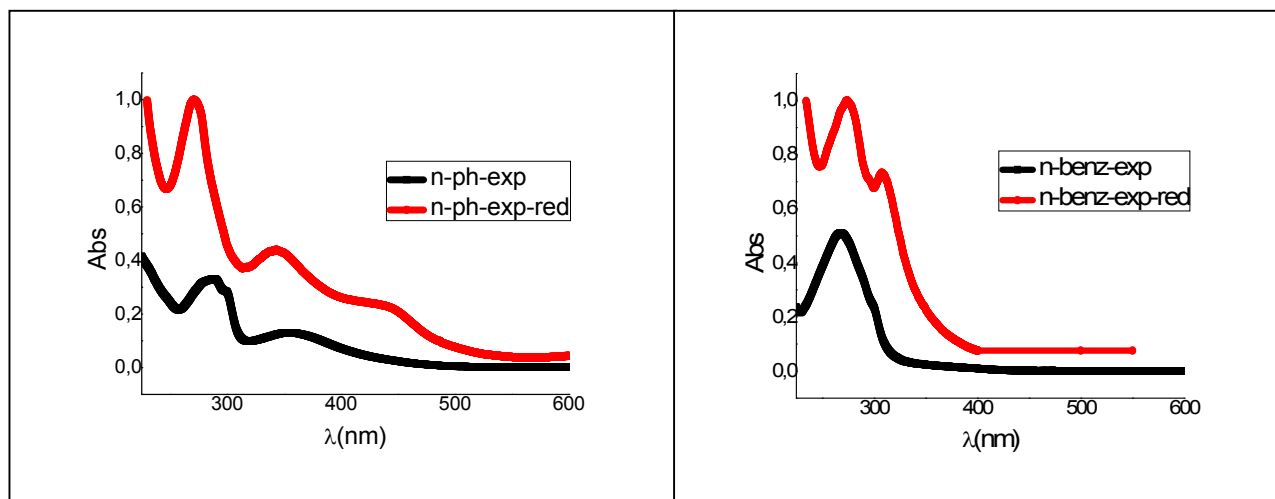


Figure III.16 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux avant et après réduction du nitrophénol et du nitrobenzène

D'après la figure précédente, on remarque que les spectres des molécules de départ sont différents de ceux d'arrivée (après traitement ou réduction), ce qui indique qu'après le traitement on aura des molécules différentes de celles des molécules de départ.

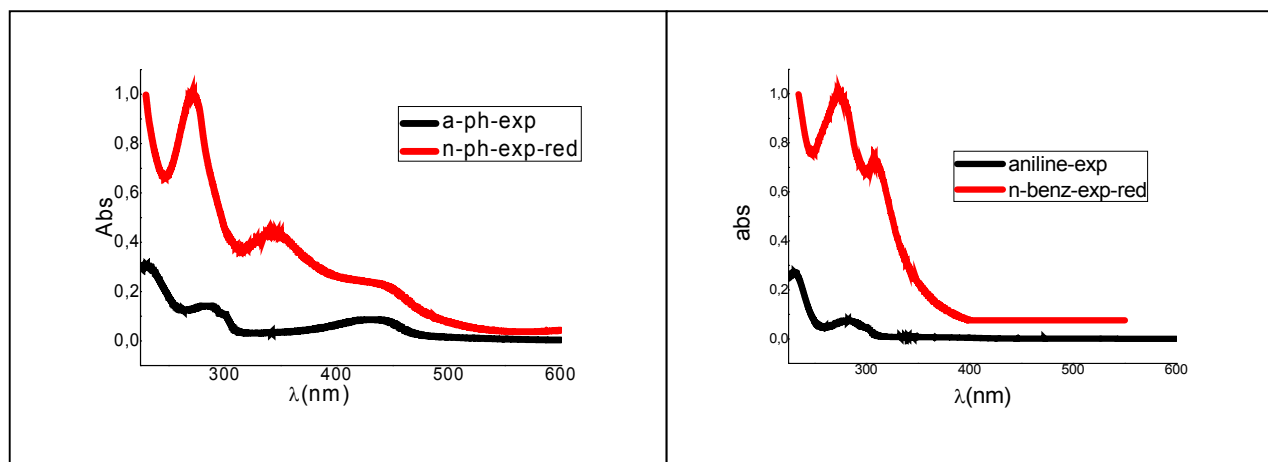
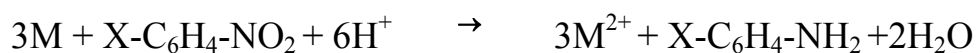


Figure III.17 : superposition des spectres d'aminophénol expérimental avec nitrophénol expérimental réduit et aniline expérimental avec nitrobenzène expérimental réduit.

D'après la figure III-17 : on remarque que le spectre de 2-nitrophénol expérimental réduit correspond bien à celui de 2-aminophénol, et celui de nitrobenzène expérimental réduit correspond bien à celui de l'aniline, avec un léger décalage des absorbances dû à la qualité et des conditions des manipulations (ajustement de l'appareil), et les intensités des bandes qui est dû à la différence de concentrations.

III-5. Mécanisme réactionnel proposés



III-6. Conclusion

D'après les résultats de la superposition des spectres, on peut conclure que les molécules de départ, 2-nitrophénol et nitrobenzène sont réduites après traitement en 2-aminophénol et aniline respectivement. On a pu confirmer cela au moyen de l'étude théorique et de la simulation des spectres UV correspondants

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce modeste travail est l'étude de la dégradation des molécules nitro-aromatiques (2-nitrophénol et nitrobenzène). Des matériaux utilisés sont le fer et le zinc seul ou en présence d'argile

Nous nous sommes intéressés à la réduction de 2-nitrophénol et nitrobenzène, afin d'utiliser ce processus pour la décontamination des rejets contenant des composants similaires.

La première étude a mis l'accent sur l'influence de certains paramètres (temps de contact, pH du milieu, concentration initiale et le rapport solide/liquide) du traitement de ces polluants au moyen des deux matériaux (fer et zinc avec ou sans argile).

Les résultats expérimentaux effectués en mode statique ont montré que :

- L'équilibre d'élimination est atteint au bout de 45 min pour les deux polluants quel que soit le système utilisé.
- Le type de la cinétique du temps de contact d'élimination du nitrobenzène est d'ordre 1 pour tous les systèmes, idem pour le 2-nitrophénol avec les systèmes Zn-Ar et Fe-Ar, par contre il est d'ordre 2 en utilisant le zinc et le fer seuls.
- La meilleure concentration pour un meilleur taux d'élimination est 140 mg/L pour le système Zn-Ar et Zn, et 180 mg/L pour les systèmes Fe-Ar et Fe (pour le 2-nitrophénol), par contre pour le nitrobenzène la meilleure concentration est 160mg/L pour tous les systèmes sauf le Zn-Ar (180mg/L).
- Le taux d'élimination des deux polluants augmente proportionnellement au rapport solide/liquide pour tous les systèmes utilisés.
- Le pH optimum pour la meilleure réduction de 2-nitrophénol et nitrobenzène est 2.5 pour tous les matériaux utilisés.

Les résultats obtenus par le test en mode continu sont plus efficaces (le taux d'élimination proche de 100%) que celles du mode statique.

La deuxième partie de notre étude est théorique. Elle a pour objectif la confirmation de la réduction de ces deux polluants, en comparant les spectres UV-visible théoriques aux spectres expérimentaux. Les résultats ont montré que les molécules de départ, nitrophénol et nitrobenzène sont réduites après traitement au moyen de (Fe, Zn, Fe+Ar ou Zn+Ar), en aminophénol et Aniline

respectivement. En perspective, les travaux futurs peuvent être orientés vers l'utilisation de ces matériaux pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques.

Annexes

Courbe d'étalonnage du nitrobenzène et 2-nitrophénole

Afin de quantifier les concentrations de nitrobenzène et 2-nitrophénole dans des solutions aqueuses nous avons d'abord effectué un balayage dans le domaine UV-V pour déterminer les longueurs d'onde maximale. Les spectres d'absorption sont représentés sur les figures A.1 et A.2.

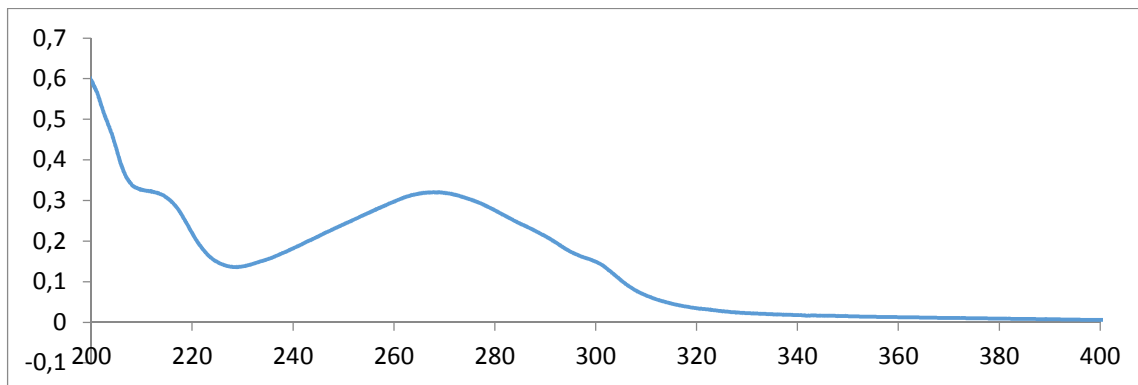


Figure A.1 : Spectre d'absorption UV-Visible du nitrobenzène (C=100 mg/l, pH=2.5).

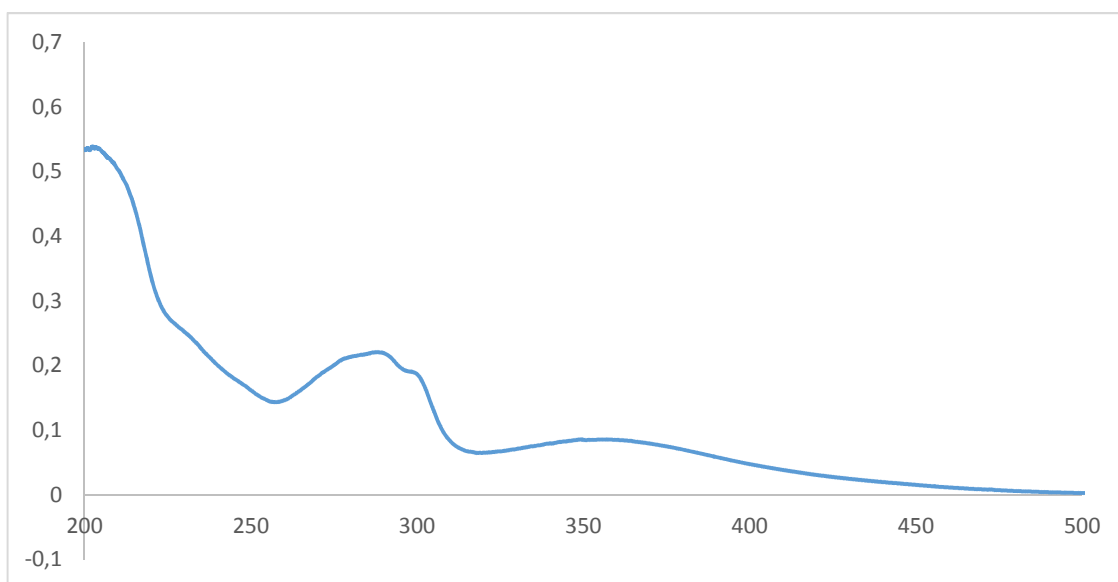


Figure A.2 : Spectre d'absorption UV-Visible du 2-nitrophénole (C=100 mg/L, pH =2.5)

On remarque sur les figures que les absorbances maximales correspondent à des longueurs d'ondes $\lambda_{\max}=267$ nm pour le nitrobenzène et $\lambda_{\max}=288$ nm pour le 2-nitrophénole. A ces longueurs d'ondes maximales, nous avons établi les courbes d'étalonnages pour ces deux composés. Ces courbes d'étalonnages nous permettent de déterminer les concentrations finales pour lesquels la loi de Beer Lambert est respectée.

Annexes

Pour établir les courbes d'étalonnages, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de nitrobenzène et 2-nitrophénole de différentes concentrations préparées à partir des solutions mère (500mg/L).

Tableau 1 : La variation de l'absorbance en fonction de la concentration de nitrobenzène à $\lambda_{\max}=267\text{nm}$.

Concentration (mg/L)	0	4	8	12	16	20
Absorbance	0	0.318	0.502	0.769	1	1.2

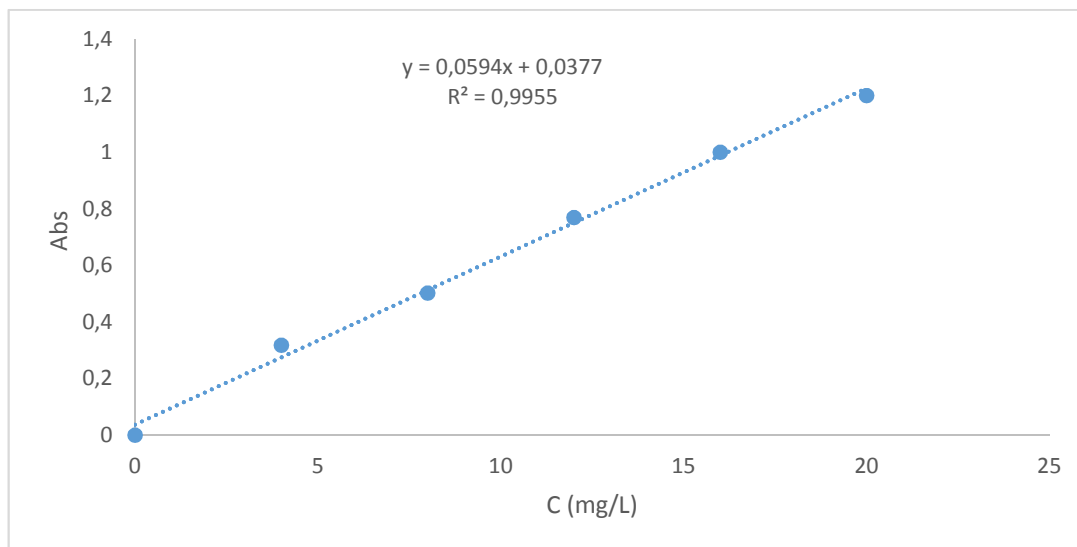
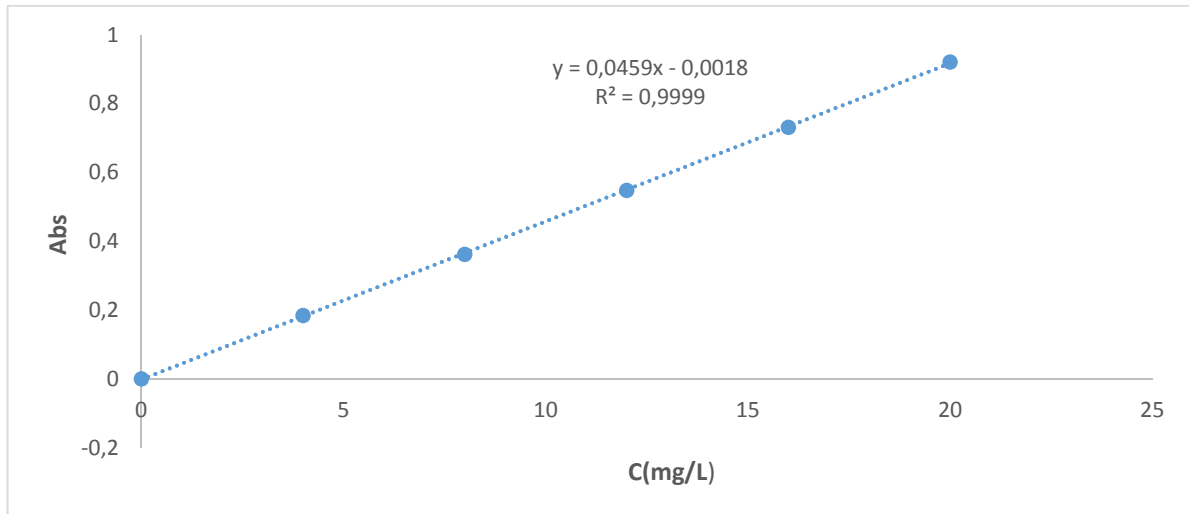


Figure A.3 : courbe d'étalonnage de nitrobenzène à $\lambda_{\max}=267\text{nm}$, $\text{pH}=2.5$, $\epsilon=8265 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Tableau 2 : La variation de l'absorbance en fonction de la concentration de 2- nitrophénol à $\lambda_{\max}=278\text{nm}$.

Concentration (mg/L)	0	4	8	12	16	20
Absorbance	0	0.184	0.362	0.548	0.731	0.921

Annexes



**Figure A.4 : courbe d'étalonnage du 2-nitrophénole à $\lambda_{\max}=278\text{nm}$, $\text{pH}= 2.5$,
 $\epsilon=2621 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$**

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : A. Belaroussi, S. Belkacem Saadoun, «Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles», mémoire de fin d'étude, Université M. Boudiaf, Oran, 2013-2014.
- [2] : Yagouba, DIALLO (Evaluation de la pollution des ressources en eau superficielle de la ville de ouagadougou : établissement d'un profil des sources de pollution et proposition de solution de mitigation), Mémoire d'ingénieur, ouagadougou-Burkina Faso, juin 2005.
- [3] : Monique Tardat-Henry avec collaboration de Jean-Paul Beaudry).livre Chimie des eaux de deuxième édition le griffon d'argile, Québec, canada, 2007.
- [4] : Journal officiel de la république algérienne N° 26, 24 rabie el aouel 1427, 23 avril 2007.
- [5] : Emna ERRAIS, (réactivité du surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique), thèse de doctorat, université e Strasbourg, 2011.
- [6] : Fiche de données de sécurité de SIGMA-ALDRICH, Code 252379, version 5,2012.
- [7] : Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service (toxicological profile for Nitrophenols : 2-nitrophenol 4-nitrophenol).
- [8] : Ying Ma Xiaoyong Wu Gaoke Zhang. Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water : Enhanced catalytic performance and DFT study, S0926-3373(16)30957-2(2016).
- [9] : Zhaokun Xiong, Bo Lai, Yue Yuan, Jinyan Cao, Ping Yang, Yuexi Zhou. Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe^0/O_3 : Optimization, Kenetic, Performance and mechanism, 137-145, 302, 2016.
- [10] : Slimane.Kadouche. (utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux), thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou,2013.
- [11] : M.J. Frisch, G.W-Trucks, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et Gaussian09, Revision D. 01, Gaussian Inc : Pittsburgh, 2009.
- [12] : A.D. Becke, Phys. A. Rw, 38, 3098,1988.
- C. Lee, W. Yang, RG. Parr, Phys. Rev. B, 37, 1988.
- P.J. Stephens, FJ. Devlin, C.F. Chabalowski.
- [13] : J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105, 2999, 2005.

Références bibliographiques

[14] : R. Dennington, T. Keith, J. Millan, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gililand, Gaussview, Version 309, Semichem, Inc : Shawnee Mission, KS, 2003.

[15] : Abdul Hameed, Muhammad Aslam, Iqbal M.I. Ismail, Numan Salah, Paolo Fornasiero, (Sunlight induced formation of surface $\text{Bi}_2\text{O}_4-x\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanocomposites during the photocatalytic mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol), Applied Catalysis B: Environmental 444–451, 163 (2015).

[16] : A. Hameed, M. Aslam, Iqbal M.I. Ismail, S. Chandrasekaran, M.W. Kadi, M.A. (Sunlight assisted photocatalytic mineralization of nitrophenol isomers over $\text{W}_6\text{+}$ impregnated ZnO) Gondal. Applied Catalysis B: Environmental 160–161.

[17] : Jun Dong, Chunyu Wen, Dengfeng Liu, Wenjing Zhang, Jintong Li, Hanjie Jiang, Chongwei Qin, Mei Hong, J Nanopart Res (Study on degradation of nitrobenzene in groundwater using emulsified nano-zero-valent iron) (2015) 17:31.

Résumé

L'épuration des eaux usées contaminé par la matière organique est l'un des diverses mesures de protection de l'environnement utilisé à l'heur actuelle. Cette dernière s'effectué au sein des industries émettent la matière organique tell que, les industries de peinture, de produit pharmaceutique, etc. Notre travail consiste en une étude expérimentale et théorique sur la dégradation du 2-NP et NB dans une solution aqueuse, ces deux polluants ont fait l'objet d'un traitement par réduction, en utilisant les deux matériaux Fer et Zinc, avec ou sans argile comme traitant, suivi d'une étude théorique pour confirmé cette réduction.les résultats obtenus sont satisfaisant et montre une bonne réduction de ces deux polluants, du fait que nous avons prés de la norme des rejets phénoliques.

Mots clés : Réduction, fer, zinc, polluant, expérimental, environnement.

Abstract

The purification of wastewater contaminated with organic matter is one of the various environmental protection measures used at present. The latter is carried out within industries emit organic matter such as paint, pharmaceutical, etc. ; Our work consists of an experimental and theoretical study on the degradation of 2-NP and NB in an aqueous solution, these two pollutants have been subjected to reduction treatment, using the two materials Iron and Zinc, with or without clay as a treating agent, followed by a theoretical study to confirm this reduction. The results obtained are satisfactory and show a good reduction of these two pollutants, because we have close to the standard of phenolic discharges.

Key words: Reduction, iron, zinc, pollutant, experimental, environment.