

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie
Option : Chimie appliquée

Présenté par :

M^{me} LEMLIKCHI Wahiba

Sujet :

**ELIMINATION DE LA POLLUTION DES EAUX INDUSTRIELLES
PAR DIFFERENTS PROCEDES D'OXYDATION
ET DE CO-PRECIPITATION**

Devant le jury d'examen composé de :

M ^r KHOUIDER Ali ;	Professeur ; USTHB, Bab ezzouar	Président
M ^r MECHERRI Med-Oimar;	Professeur ; UMMTO, Tizi ouzou	Rapporteur
M ^r SHARROCK Patrick ;	Professeur ; UPS, Toulouse	Co-Rapporteur
Mme FIALLO Marina ;	Professeur ; UPS, Toulouse	Examinatrice
Mr LOUNICI Hakim ;	Professeur ; Université de Bouira	Examineur
Mr HOCINE Smain;	Professeur ; UMMTO, Tizi ouzou	Examineur
Mr HACHEMI Mesaoud ;	Professeur ; UMBB, Boumerdes	Invité

Soutenu le 31 / 10 / 2012

Dédicace



***A mes
parents***



***A ma fille
Sihem***



***A mes frères
et soeurs***

A toute ma famille et mes ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers

Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les colorants textiles ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques, dont les effets de leur toxicité, et sont aussi généralement cancérigènes pour les êtres vivants. En effet, dans le but d'éviter ce fléau, on a cherché des technologies efficaces pour éliminer ces colorants ou au moins atteindre des concentrations très faibles dans les effluents industriels ou dans les eaux destinées à la consommation des êtres vivants. Dans ce travail, nous avons étudié deux procédés distincts pour l'élimination de quatre classes de colorants synthétiques (de cuve, à mordant, dispersée et réactif). Dans une première partie, nous avons testé la décoloration de ces polluants par électrocoagulation bipolaire (ECB) en utilisant les électrodes de Fer et d'Al. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ces polluants disparaissent totalement des solutions. Leur cinétique de disparition varie selon la nature du colorant et d'électrode. Nous avons déduit que les niveaux les plus élevés de décoloration sont obtenus avec les électrodes en fer ($\text{pH} \leq 8$). Nous avons pu conclure que l'électrocoagulation est un procédé efficace pour le traitement des eaux colorées dans nos conditions expérimentales. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de ces matériaux organiques sur l'hydroxyapatite synthétique et naturelle. Une étude systématique nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption de deux colorants (rouge alizarine et rouge dispersée). Au cours de ces études, nous avons montré également qu'un mélange réel de colorants textiles subit aussi une élimination totale. Dans le but de s'assurer que l'apatite garde son pouvoir adsorbant (activité d'adsorption) vis-à-vis du colorant durant le processus de co-précipitation et la possibilité de sa réutilisation, des essais successifs d'élimination des colorants synthétiques, ont été réalisés sur la même apatite, qui est juste calcinée et dissoute dans l'eau distillée acidifiée à un pH initial égal à 2, ajusté à des valeurs de pH variables (comprises entre 8 et 9). Le résultat montre que l'apatite calcinée peut être utilisée plusieurs fois sans perdre son efficacité. On constate juste une perte de masse d'apatite de 12 à 20 %.

Mots clés: Adsorption; apatite; électrocoagulation; électrodes de Fer et d'Al, rejets textiles

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever mon travail.

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction du Professeur M .O.MECHERRI. Je tiens à lui exprimer ma gratitude, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire.

Toute ma profonde gratitude va également vers Monsieur S.TEZKRATT Directeur de notre laboratoire LCAGC et Maître de Conférences à l'UMMTO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie pour sa grande gentillesse Monsieur H. LOUNICI, Professeur à l'Université de Bouira, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire BIOGEP de l'Ecole Nationale Polytechnique Alger, où j'ai pu réaliser une bonne partie de ce mémoire, et a accepté d'examiner mon travail.

Des stages de longue durée ont été réalisés au laboratoire SIMAD à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, sous la direction des Professeurs P. SHARROCK. et F. MARINA, ce qui a permis d'étoffer ce travail et d'interpréter les résultats les plus probants.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Madame VERONIQUE BRUMAS et Madame MARINA FIALLO, pour leurs suivis et leurs conseils judicieux tout au long de mon séjour en France.

J'exprime tout particulièrement mes sincères reconnaissances et remerciements à Monsieur PATRICK SHARROCK, pour son aide précieuse, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les efforts qu'il a fournis durant ma présence dans son laboratoire ; qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Ma reconnaissance va également au Monsieur KHOUIDER ALI, professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury.

Au moment de conclure ce travail, j'exprime mon profond remerciement à Monsieur SMAIN HOCINE professeur à l'UMMTO et à Monsieur HACHEMI MESAOUUD, Professeur à UMBB, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

ABREVIATIONS

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

ECM : électrocoagulation monopolaire (classique)

ECB : électrocoagulation bipolaire

HAp : Hydroxyapatite

HAp_s : Hydroxyapatite synthétique

HAp_n : Hydroxyapatite naturelle

BC : Bleu Cibacron P3R (Reactive Blue 49)

BH : Bleu Hydron R (Vat Blue 43)

BT : Bleu Turquoise P GR (Reactive Blue 72)

RD : Rouge Dianix HBSL FC (Red Disperse 167)

TS : Turquoise solophényl BRLE (Direct Blue 199)

BC : Bleu cibacron

ARS : Rouge d'alizarine S (Mordant Red 3)

Liste des tableaux.....	10
Liste des figures	11
Introduction générale.....	14

Partie I : Revue bibliographique

CHAPITRE I : Les colorants synthétiques

I.1. Généralités.....	19
I.2. Classification des colorants.....	21
I.2.1. Classification chimique.....	21
I.2.2. Classification tinctoriale.....	23
I.3. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	26
Références.....	28

CHAPITRE II : Traitement des effluents textiles par les procédés classiques

II.1. Méthodes biologiques.....	30
II.2. Méthodes physiques.....	31
II.3. Méthodes chimiques.....	32
Références.....	33

CHAPITRE III : Traitement des colorants par le procédé électrochimique d'oxydation avancée

III.1. La coagulation- Flocculation.....	33
III.2. Electrocoagulation.....	34
III.2.1. Définition.....	34
III.2.2. Théorie de l'électrocoagulation.....	35
III.2.3. Principe du procédé d'EC.....	35
III.2.4. Les réactions aux électrodes.....	37
III.2.5. Les différents types d'électrodes et connections électriques.....	42
III.2.6. Principales lois d'électrolyse.....	45

III.2.7. Utilisation de l'électrocoagulation.....	50
III.3. conclusion.....	52
Référence	53

CHAPITRE IV : Traitement des colorants par hydroxyapatite (HAp)

IV.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	56
IV.1.1. Adsorption.....	56
IV.1.2. Précipitation et co-précipitation.....	57
IV.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	57
IV.3. Hydroxyapatite (HAp).....	58
IV.3.1. Généralités sur les phosphates de calcium.....	58
IV.3.2. Hydroxyapatite.....	59
IV.3.3. Application de l'hydroxyapatite	60
IV.4. Conclusion	61
Références.....	62

PARTIE II : élimination des colorants par électrocoagulation en solution aqueuse

CHAPITRE V : Elimination de colorants textiles par électrocoagulation bipolaire

Introduction	66
V.1. Matériels, méthodes et analyses.....	68
V.2. Résultats et discussion.....	74
V.2.1. Effet de la concentration en sel	74
V.2.2. Effet de la densité de courant	78
V.2.3. Effet de pH de la solution	82
V.2.4. Effet de la concentration en colorant	84
V.2.5. Effet de la distance inter-électrode.....	87
V.2.6. Effet du nombre d'électrodes, ECB.....	89
V.2.7. Application de l'électrocoagulation à un rejet réel	97
V.3. Conclusion.....	101
Références.....	104

Partie III : Elimination des colorants par l'hydroxyapatite en solution aqueuse

CHAPITRE VI : Elimination du colorant rouge d'alizarine par l'hydroxyapatite synthétique (HAp_s)

Introduction	106
VI.1. Matériel, méthodes et caractérisation de l'adsorbant.....	111
VI.1.1. L'adsorbant.....	111
VI.1.2. L'adsorbat.....	115
VI.1.3. Dispositif expérimental.....	116
VI.1.4. Méthode d'analyse.....	118
VI.2. Résultats et discussions.....	123
VI.2.1. Variation de la concentration du colorant en fonction du pH.....	123
VI.2.2. Variation de la quantité d'HAp _s et d'ARS (méthode de JOB).....	127
VI.2.3. Variation de la concentration de colorant (ARS).....	128
VI.2. 4. Variation de la quantité d'HAp _s	130
VI.3. Elimination de colorants textiles. Application.....	131
VI. 4. Conclusion.....	132
Références.....	133

CHAPITRE VII : Recyclage d'hydroxyapatite (HAp_s) calcinée après traitement de colorants en solution aqueuse

Introduction.....	134
VII.1. Matériel, méthodes et caractérisation de l'adsorbant.....	136
VII.2. Résultats expérimentaux et discussions.....	140
a- Réutilisation de la même apatite en gardant constante la concentration de colorant.....	140
b- Calcination de l'HAp pur à différents rapports massiques r_m en gardant fixe la concentration de colorant.....	140
c- Réutilisation de la même apatite en gardant constant le rapport massique.....	143
VII. 3.Conclusion.....	145
Références	147

CHAPITRE VIII : Elimination de colorant Red disperse 167 par une hydroxyapatite naturelle

Introduction.....	148
VIII.1. Matériel, méthodes et analyses.....	150
VIII.1.1. Matériels	150
VIII.1.2. Méthodes.....	150
VIII.1.3. Analyses.....	152
VIII-2/ Partie expérimentale.....	159
VIII.2.1. Adsorption du colorant RD sur l'apatite solide.....	159
VIII.2.2. Adsorption du colorant sur l'apatite dissoute	159
VIII.2.3. Conclusion.....	168
Références	169

Conclusion générale

Perspectives

Annexe

Chapitre I :

Tableau I.1: Les principaux groupes chromophores et auxochromes.....20
 Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants27

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Différents phosphates de calcium.....59

Chapitre V :

Tableau V.1 : Caractéristiques des colorants chimiques employés.....69
 Tableau V.2 : Influence du nombre d'électrodes en fonction de % d'élimination.....90

Chapitre VI :

Tableau VI.1 : Perte de masse et pourcentage d'élimination déterminé par ATG après
 2h00 décantation.....114
 Tableau VI.2 : Calcul de coefficient d'extinction ϵ pour le rouge d'alizarine.....122
 Tableau VI.3 : Taux d'élimination des colorants textiles.....131

Chapitre VII :

Tableau VII.1 : Caractéristiques des colorants utilisés.....136
 Tableau VII.2 : Résultats des calculs de perte de masse et de % d'élimination de colorant
 RD après 1^{ère} et 4^{ème} calcination.....139
 Tableau VII.3 : Efficacité d'hydroxyapatite après calcination en utilisant une masse d'HAp
 cinq fois plus grande que la masse de colorant.....141
 Tableau VII.4 : Efficacité d'hydroxyapatite après première calcination en utilisant quatre
 rapport massique d'HAp sur colorant 2, 3, 4 et 5.....143
 Tableau VII.5 : Efficacité d'apatite calciné cinq fois après traitement des solutions de
 colorants RD et BH en utilisant le même rapport massique r_m145

Chapitre VIII :

Tableau VIII.1 : Caractéristiques du colorant chimique employé.....151
 Tableau VIII.2 : Traitement de deux solutions de colorant RD par l'apatite solide à 25°C.159
 Tableau VIII.3: Résultat de la capacité maximum d'adsorption pendant la première
 précipitation et de taux maximum d'élimination pour différentes
 concentrations de colorant RD et d'HAp.....161
 Tableau VIII.4 : Analyse par UV-Vis et calcul de taux d'abattement des rejets textiles
 avant traitement et après traitement en utilisant apatite acidifié pour six
 classes de colorants textiles.....168

Chapitre III :

Figure III. 1 : Schéma du procédé d'électrocoagulation.....	36
Figure III. 2: Hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH.....	39
Figure III.3 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH.....	41
Figure III.4 : Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH.....	41
Figure III.5 : Connexion en parallèle d'électrodes monopolaires.....	43
Figure III.6 : Connexion en série d'électrodes monopolaires.....	44
Figure III.7 : Connexion des électrodes bipolaires.....	45

Chapitre IV :

Figure IV.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux.....	57
Figure IV.2 : Structure cristalline de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	60

Chapitre V :

Figure V.1 : Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation bipolaire (ECB).....	70
Figure V.2 : Spectres d'absorption des quatre colorants dans le visible	72
Figure V.3 : Courbes d'étalonnage des quatre colorants aux maximums d'absorption.....	73
Figure V.4 : Evolution du taux d'élimination de quatre colorants textiles en fonction de la teneur en sel (électrodes en Fe et en Al).....	76
Figure V.5 : Evolution du taux d'élimination de quatre colorants textiles RD, BT, BH et BC en fonction de l'intensité de courant (électrodes en Fe et en Al).....	79
Figure V.6 : Evolution du taux d'élimination de colorants BT, RD, BH et BC en fonction de pH (électrodes en Fe et en Al).....	83
Figure V.7 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration initiale de quatre colorants textiles RD, BT, BH et BC (électrodes en Fe et en Al).....	86
Figure V.8 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la distance inter- électrode de colorants BT, RD, BH et BC (électrodes en Fe et en Al).....	88
Figure V.9 : Influence du nombre d'électrodes sur le T (90 %) en utilisant les électrodes en Al et en fer.....	91
Figure V. 10: Variation de la densité de courant (i) et du temps à 90 % d'élimination ($T_{90\%}$) du colorant RD en fonction de la surface des électrodes	92
Figure V.11 : Variation de la densité de courant (i) et du temps à 90 % d'élimination ($T_{90\%}$) du colorant BT en fonction de la surface des électrodes.....	93
Figure V.12 : Pourcentage d'élimination et densité de courant du BH en fonction de la surface des électrodes, temps = 5 min, (a) Fe, I = 0,5 A, (b) Al, I = 0,3 A.....	94
Figure V.13 : Pourcentage d'élimination et densité de courant du BC en fonction de la surface des électrodes, temps = 6 min, (a) Fe, I = 0,75A, (b) Al, I = 0,22A...95	95
Figure V.14 : Evolution du temps nécessaire pour 95 % d'élimination du BH en fonction du nombre d'électrodes en Fe et en Al.....	96
Figure V.15 : Evolution des temps nécessaires pour 95 % et 80 % d'élimination du BC en fonction du nombre d'électrodes en Fe (a) et en Al (b).....	96
Figure V.16 : Spectre UV/VIS de rejet 1.....	98
Figure V.17 : Spectre UV/VIS de rejet 2.....	100

Chapitre VI :

Figure VI.1 : Vue de la surface de hydroxyapatite avant traitement et après traitement à 50 % en colorant rouge d'alizarine (ARS).....	112
Figure VI.2: Les spectres infrarouges d'HAp (colorée en gris clair) avec 20 % (à gauche) et 50 % (à droite) de colorant ARS coloré en gris foncé.....	113
Figure VI.3 : Courbe DSC des échantillons obtenus à différentes quantité de colorantARS.....	115
Figure VI.4 : Structures moléculaires des colorants utilisés.....	117
Figure VI.5 : Photo du réacteur utilisé.....	118
Figure VI.6: Spectre d'absorption expérimental de colorant ARS avec électrolyte (NaCl) dans le visible pour différentes valeurs de pH ($C_{ARS} = 1,024 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$	120
Figure VI.7 : Spectre d'absorption de colorant ARS dans le visible.....	121
Figure VI.8 : Courbe d'étalonnage de colorant ARS au maximum d'absorption.....	122
Figure VI.9 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de pH par adsorption (HAp : 0,04 g/100 ml ; T : 25 °C).....	125
Figure VI.10 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de pH par coprécipitation (HAp : 0,04 g/100 ml ; T : 25 °C).....	127
Figure VI.11 : Variation de la quantité d'ARS et d'HAp(pH = 8,65-9,00 ; t = 6 h ; V = 100 ml).....	129
Figure VI.12 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de la concentration initial de colorant.....	129
Figure VI.13 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de la concentration de colorant ARS pour des quantités d'HAp 60, 65, 70, 75 et 80 mg.....	130

Chapitre VII :

Figure VII.1 : Photo du Four utilisé pour calcination.....	137
Figure VII.2 : Courbes Thermogravimétrique de colorant RD.....	139
Figure VI. 3 : a- Variation de pourcentage de solide calciné pour six colorants synthétiques en fonction de nombre de recyclage ; b- variation de % d'élimination de six colorants synthétiques en fonction de nombre de recyclage.....	142
Figure VI. 4 : Variation de perte en masse de solide calciné en fonction de rapport massique r_m (2, 3, 4 et 5) pour six colorants à la première calcination.....	144

Chapitre VIII :

Figure VIII.1 : Spectres IR de HAp avec adsorption de colorant RD pour 1g/L.....	153
Figure VIII.2 : Courbe de linéarité de rapport massique final en fonction de rapport massique initial.....	154
Figure VIII.3 : Courbes thermogravimétriques de six échantillons pour différentes rapport massique colorant/apatite pour des concentrations de 500 mg/L à différentes températures.....	155
Figure VIII.4 : Influence de % de perte en masse d'eau et de matière organique fixé sur l'hydroxyapatite.....	155
Figure VIII.5 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'HAp, avant et après traitement.....	156
Figure VIII. 6 : Spectre d'absorbance du Rouge Dianix.....	157
Figure VIII.7 : Courbe d'étalonnage de Rouge Dianix	158

Figure VIII. 8 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de rapport massique de RD par UV-Vis après 1h et à pH égal à 9.....	161
Figure VIII.9 : % d'élimination de RD en solution en fonction de rapport massique de RD.....	162
Figure VIII.10 : Masse de l'HAp utiliser pour éliminer 75 % de RD en solution en fonction de la concentration initial.....	162
Figure VIII.11 : Variation de pH de la solution de colorant RD en utilisant deux concentrations 0,05 g/l et 0,6 g/l.....	164
Figure VIII.12 : Variation de la concentration de colorant RD.....	165
Figure VIII.13 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction des masses de Hydroxyapatite.....	167

La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Le dysfonctionnement et la corrosion des installations industrielles peut également générer d'autres pollutions (métalliques, organométalliques et surtout organiques) qui engendrent des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, mais aussi sur les populations humaines et animales qui consomment les eaux non traitées. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement.

Plusieurs travaux publiés en vue de déterminer un rendement important de décoloration portent sur les techniques de floculation et de coagulation, l'osmose inverse, l'oxydation ou la réduction chimique, la dégradation photocatalytique, etc [1-23]. Cependant, du fait de la composition très variable de ces eaux et à cause de la complexité de la manipulation des produits chimiques, la plupart de ces méthodes conventionnelles commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitant une consommation minimale en réactifs. L'électrocoagulation peut ainsi constituer une alternative.

En plus du fait que le traitement générant des boues ne constitue qu'un déplacement de la pollution en aval, la gestion de ces boues est coûteuse et peu efficace [24]. Il est donc nécessaire d'éliminer la pollution en amont, avant tout rejet, mais encore faut-il trouver des procédés et techniques efficaces et peu onéreuses. Un point important de cette étude reste l'objectif de valorisation des résidus d'apatites obtenus après traitement des eaux textiles et la possibilité de recyclage de l'apatite après calcination [25].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés au traitement des rejets textiles utilisés dans l'industrie Algérienne. Leur traitement constitue actuellement la part essentielle des investissements industriels pour la protection de l'environnement. La décoloration des eaux usées textiles est difficile par les procédés chimiques classiques tels que le traitement par coagulation-floculation (ainsi, les colorants dispersé et réactif (Rouge Dianix et Bleu Turquoise) qui ont été utilisés à l'entreprise des Textiles Cotitex de Draa-Ben Khedda (avec le coagulant « colfloc RD ») donnent respectivement un rendement d'élimination relativement faible de 40 % et 60 % après 1h de sédimentation). L'objectif de ce travail est de chercher des techniques simples et efficaces pour réduire la pollution des eaux des industries textiles riches en colorants et aboutir à un niveau acceptable par les normes pour une meilleure utilisation, ainsi qu'à une réduction du volume de boues formées.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un ou plusieurs colorants. Nous avons testé deux procédés : Le premier est un procédé électrochimique (électrocoagulation bipolaire ECB) qui consiste à décolorer ces polluants en utilisant des électrodes de Fer ou d'Aluminium. Une étude comparative a été menée pour déduire l'efficacité des électrodes d'Aluminium et du Fer. Nous avons également appliqué l'ECB pour le traitement de rejets textiles réels. Le second procédé repose sur la rétention de ces polluants en présence d'hydroxyapatite synthétique (HAp_s) ou naturelle (HAp_n) qui nous été fourni par le laboratoire SIMAD Toulouse. Cette étude vise entre autres à valoriser ce matériau inorganique qu'est l'hydroxyapatite, qui peut provenir de cendres de calcination ou de résidus de carcasses d'animaux. Cela met en évidence l'intérêt de valoriser des déchets (apatites) en les utilisant pour traiter d'autres déchets (colorants). C'est ce qu'on appelle la dépollution économe [25- 34].

Le manuscrit comporte trois grandes parties:

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés en colorants, notamment par électrocoagulation et par coprécipitation.

La deuxième partie fait l'objet de l'étude du traitement des colorants textiles, appartenant à trois classes : colorant de cuve, colorants réactifs et colorants dispersés, par électrocoagulation bipolaire (ECB) [35]. Nous y avons traité l'étude de la décoloration de quatre colorants : le rouge dianix (RD), le bleu turquoise (BT), le Bleu Hydrone (BH) et le Bleu Cibacrone (BC). L'influence de la conductivité, de la densité de courant, du pH de la solution, de la concentration en colorants, de la distance inter- électrodes, du nombre d'électrodes et de la nature des électrodes ont été étudiées. Une étude comparative a été menée pour déduire l'efficacité des électrodes d'Al et du Fer. Nous avons également appliqué l'ECB pour le traitement des rejets textiles réels.

La troisième partie de notre étude est consacrée à l'étude de la capacité d'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxyapatite [36]. Nous nous sommes intéressés à la coprécipitation de différents colorants sur l'hydroxyapatite dissoute à pH = 2 suivie d'une

précipitation vers pH neutre. Afin de déterminer l'efficacité de l'hydroxyapatite (HAp) pour l'élimination de colorant textile, nous avons d'abord traité une solution de colorant pur. La coprécipitation a été étudiée en solution aqueuse et nous a permis de définir des conditions opératoires optimales pour une décoloration totale. Après avoir choisi les meilleurs conditions d'élimination par adsorption Vs co-précipitation sur l'hydroxyapatite, nous les avons appliquées au traitement de six rejets réels de colorants textiles de classes différentes (au soufre, dispersé, réactif, de cuve, pigmentaire et direct). L'activité d'adsorption d'hydroxyapatite vis-à-vis du colorant durant le processus de co-précipitation et la possibilité de sa réutilisation a été étudiée. L'objectif de cette partie, consiste à calciner la matière organique constituée par les colorants adsorbés de façon à récupérer l'adsorbant minéral hydroxyapatite gardant toutes ses propriétés d'adsorption après qu'elle ait été calcinée et utilisée plusieurs fois.

Enfin nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives de dépollution utilisant les deux procédés innovants.

Références

- [1] Sheng, H.L. et Chi, M.L. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Wat. Res.* Vol. 27, N° 12, 1743-1748.
- [2] Grau, P. (1991). Textile industry wastewaters treatment. *Wat. Sci. Technol.* Vol. 24 N°1 ; 97-103. 844
- [3] Kang, S.F. Chang, H. M. (1997). Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Wat. Sci. Technol.* 36 ; 215.
- [4] AL-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. et Ahmad, M.N. (2000). Effect of carbon surface on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res.* Vol. 34, N°3, 927-935.
- [5] Nicolet, L. et Rott, U. (1999). Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Technol.* Vol. 40. N°1, 121-198.
- [6] Lin, S.H. et Lin C.M. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Wat. Res.* Vol. 27, 1743-1749.
- [7] Cooper, P. (1995). Color in dye house effluent. *Society of dyes and colourists.*
- [8] Weber, E.J. et Adams, R.L. (1995). Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79. *Environ.*
- [9] Tang, W.Z. et Chen, R.Z. (1996). Discoloration Kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere*, vol. 32, N°5, 947-958.
- [10] Liu, R. et Tang, H. (2000). Oxydative decolorization of direct light red F3B dye at natural manganese mineral surface. *Wat. Res.* Vol. 34, N°16, 4029-4035.
- [11] Deng, N., Luo, F., Wu, F., Xiao, M. et Wu, X. (2000). Discoloration of aqueous reactive dye solutions in UV/Fe⁰ system. *Wat. Res.* Vol. 34, N°16, 2408-2411.
- [12] Li, X. Z. et Zhang, M. (1996). decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂ –sensitized photo-oxidation process.
- [13] Tang, W.Z., Zhang, Z., Au, H., Quintana, M.O. et Torres, D.F. (1997). TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environ. Technol.* 18, 1.
- [14] Zheng, S., Huang, Q., Zhou, J. et Wang, B. (1997). A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *J. Photochem. And Photobio. A : Chemistry* 108, 235-238.
- [15] Kiriakidou, F., Kondarides, D.I. et Varykios, X.E. (1999) The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo dyes.
- [16] Arslan, I. et Balcioglu, A.I. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes : A comparative study. *Dyes and pigments*, 43, 95-108.
- [17] Chun, H. et Wang, Y. (1999). Decolorisation and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, Vol. 39, N°12, 2107-2115.
- [18] Wang, Y., (2000). Solar photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. *Wat. Res.* Vol. 34, N°3, 990-994.
- [19] Tanaka, K., Padermpole, K. et Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic Degradation of commercial azo dyes. *Wat. Res.* Vol. 34, N°1, 327-333.
- [20] Bousselmi, L. et Ghrabi, A., 2000. A study on treatment and reuse of textile wastewater: A Review. *Water, Waste and Environment Research*, ISSN: 0330-5589, Vol. 1, N°1, 5-14.
- [21] Bousselmi, L. Ghrabi, A., Zayani, G., Ghozzi, K., Ennabli, M., Geissen, S.U., Weidemeyer, A., Vogelpohl, A., Bahnaman, D., Hufschmidt, D. et Pichat, P. (2000). Solar Catalytic Treatment of Commercial Dyes. *Water, Waste and Environment Research*, ISSN: 0330-5589, Vol.1, N°2, 77-85.

- [22] Chun, H., Wang, Y. et Tang, H. (2001). Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalytic of azo dyes. *Applied catalysis B : Environmental* 30, 277-285.
- [23] G. ZAYANI, L. BOUSSELMI, A. GHRABI et K. GHOZZI (2002). Etude de la Cinétique de Dégradation photocatalytique du Colorant Commercial Azoïque (Jaune Cibacron FN-2R), INRST, Laboratoire Eau & Environnement, Hammam Lif, Tunisie, p. 838-845.
- [24] http://www.cesr-ile-de-france.fr/documents/rapport_pdf/rapport/02_agri_boues/rapport-boues-epuration-ile-france-perspectives-gestion.pdf
- [25] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3551>
- [26] M. CUNEY, Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans les phosphates sédimentaires, COVAPHOS I (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds (2004) 11-14.
- [27] United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) & IFDC. Fertilizer manual. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer Academic Publishers (1998) 615 pp.
- [28] P. Blazy, J. C. Samama, C. R. Acad. Sci. Paris, série 333 (2001) 271-276.
- [29] J. L. Lacout, *Ann. Chim. Sci Mat.*, 26 (6) (2001)1-3.
- [30] B. R. Stanmore, P. Gilot, *Fuel Processing Technology* (2005)
- [31] M. Ashraf, Z. I. Zafar, T. M. Ansari, *J. of research (Science), Pakistan*, Vol. 18, N°2, (2007) 145-157.
- [32] El mokhtar El OUARDI, Étude de la calcination du phosphate clair de youssoufia (Maroc), *Afrique SCIENCE* 04(2) (2008) 199 – 211
- [33] Hu, Z.J., Xiao, Y., Zhao, D.H., Shen, Y.L., Gao, H.W.: Prepa- 257ration of dye waste-barium sulfate hybrid adsorbent and appli- 258 cation in organic wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 175, 259 179–186 (2010)
- [34] Bao-Yu Gao, Qin-Yan Yue, Yan Wang, Wei-Zhi Zhou, Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride, *Journal of Environmental Management* 82 (2007) 167–172
- [35] Yahiaoui O., Lounici H., Abdi N., Drouiche N., Ghaffour N., Pauss A., Mameri N., Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes, *Chem. Eng. Process.* (2010)
- [36] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., Ait-Ichou, Y. : 276 Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly 277 crystalline hydroxylapatite. *J. Environ. Sci.* 20 (10), 1268–1272 278 (2008).

I.1. Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [1].

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- dans l'imprimerie (encres, papier);
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [2].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [3]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci [4].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [4]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans tableau I-1. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [5].

Tableau I.1: Les principaux groupes chromophores et auxochromes [1].

Groupes chromophores			
-N=N-	azo	>C=O	carbonyle
-CH=	méthine	>C=S	thiocarbonyle
-CR=			
-CH=N-	azométhine N substitué	-NO ₂	nitro
-CH=NH-	azométhine	-N=O	nitroso
Groupes auxochromes			
-NR ₂	amine tertiaire	-OCH ₃	méthoxy
-NHR	amine secondaire	-I	iodo
-NH ₂	amine primaire	-Br	bromo
-OH	hydroxyle	-Cl	chloro

I.2. Classification des colorants

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais colour index noté C.I.), qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Dans ce système, chaque colorant est classé selon son nom générique de « colour index » (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations [1]. Chaque colorant dans le colour index, porte un numéro de référence [2]. Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, cuir, matières plastiques...etc.) [6]. Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [4].

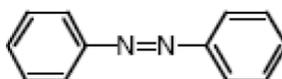
I.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I-1). Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines [2].

➤ *Les colorants azoïques*

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [7,8]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [8]. Or ces composés organiques

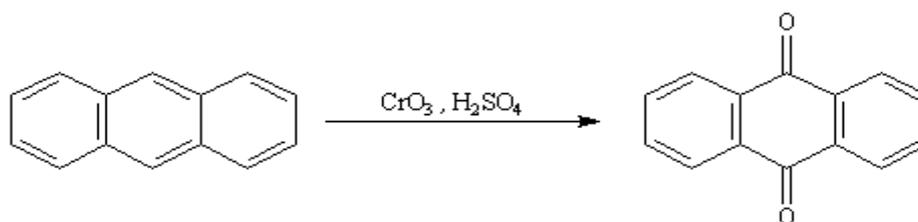
cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [9].



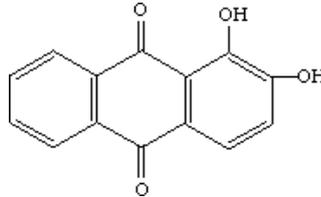
➤ *Les colorants anthraquinoniques*

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. La structure de l'alizarine marqua le début de la chimie anthraquinonique. Aujourd'hui, la production comprend un vaste assortiment de colorants aux couleurs résistantes. Les acides anthraquinoniques sont les matières premières les plus importantes pour la synthèse de ces colorants.

Les colorants anthraquinoniques ou la famille des dérivés de la garance représente 23 % des colorants de synthèse. La racine broyée de la garance sert de teinture rouge depuis l'antiquité égyptienne jusqu'à la première guerre mondiale. L'alizarine de synthèse obtenue dès la fin du XIX^{ème} siècle est chimiquement identique à la matière colorante tirée de la garance. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus.



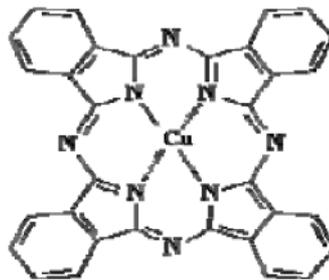
Ils sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes. Exemple: le rouge alizarine (dont la structure a été déterminée par C. Graebe et G. Liebermann en 1869) s'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH :



➤ *Les phtalocyanines*

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

On donne ci-dessous la formule du phtalocyanine de cuivre :



Phtalocyanine de cuivre

1.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la

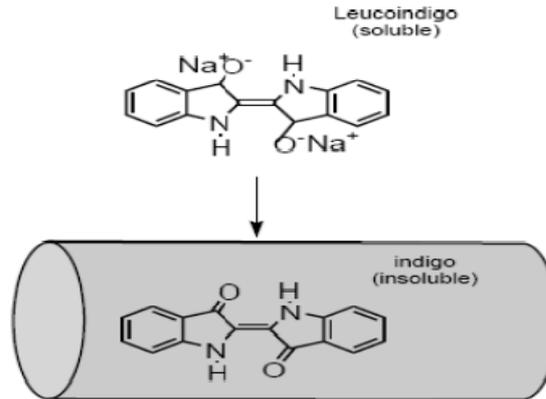
solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

➤ *Les colorants au soufre*

Beaucoup de colorants contiennent du soufre dans leur molécule. Ils seront appelés colorants au soufre ; ils sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui de surcroît présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton et des fibres cellulosiques, les colorants au soufre conduisent en général à des nuances relativement ternes. Cependant, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts. Les colorants au soufre sont des composés à PM élevé dans lesquels la nature des cycles et leur mode d'enchaînement ne sont pas établis avec certitude. Les colorants au soufre représentent 15 % de la production globale des colorants.

➤ *Les colorants de cuve*

Tout comme les colorants au soufre, ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. Cette opération était anciennement appelée la préparation d'une cuve. Par la suite, l'expression de « cuve » a été étendue à l'ensemble des colorants applicables par ce procédé et dont le plus connu est l'indigo. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



➤ ***Les colorants réactifs***

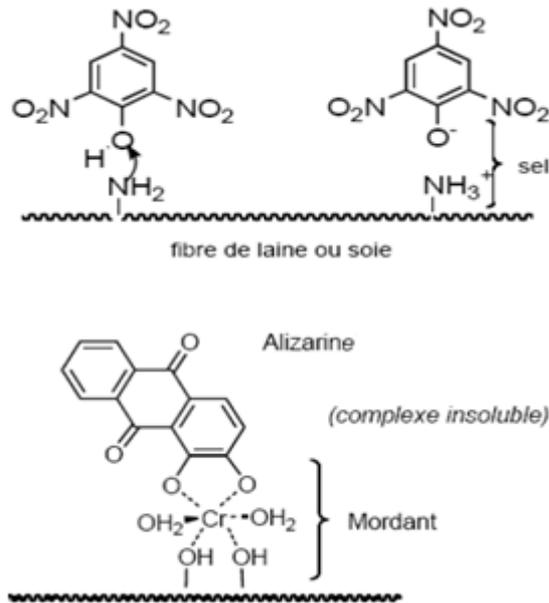
Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

➤ ***Les colorants directs***

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

➤ ***Les colorants à mordants***

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



➤ *Les colorants dispersés*

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

1.3. Nécessité de traiter les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I-2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [7,12-16].

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [10,11]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Références

- [1] Perrin R., Scharff J.P. Chimie Industrielle. Tome 2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [2] Crepy M.N. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004.
- [3] Nozet H. Textiles chimiques - Fibres modernes. Edition Eyrollès , Paris, 1976.
- [4] Flandrin-Bletty M. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976.
- [5] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [6] Zawlotzki Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée, France, Septembre 2004.
- [7] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [8] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [9] Pagga U., Brown D., Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [10] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, Vet. Parasitol. 16 (1984) 35-41.
- [11] J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, Vet. Parasitol. 17 (1985) 229-238.
- [12] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [13] L. Rehn, Arch. Klin Chir. 50 (1895) 588-600.
- [14] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [15] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465 (2000) 11-26.
- [16] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.

II.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

➤ *Traitement aérobie*

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [1]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants et résistent à ce mode de traitement [2,3]. La décoloration observée dans ces cas n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

➤ *Traitement anaérobie*

Ce procédé utilisé sur les boues résiduelles des stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition, de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [4,5]. Venceslau et al. ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 % [6]. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

II.2. Méthodes physiques

➤ *Adsorption sur charbon actif et autres matériaux*

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons dans la suite de cette étude. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [7].

➤ *Filtration sur membrane*

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [8, 9]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [10], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [3] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et de leur mise en œuvre.

➤ *Méthode physico-chimique: coagulation – floculation*

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [11]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation, coagulation [12-15].

II.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [16]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [17]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [18] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [19].

Références

- [1] R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) 433-437.
- [2] U. Pagga, K. Taeger, *Wat. Res.* 28(5) (1994) 1051-1057.
- [3] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists* 94(2) (1978) 71-76.
- [4] E. Weber, N.L. Wolfe, *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.
- [5] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, *Water SA* 21(1) (1995) 61-69.
- [6] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.
- [7] C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World* 32 (1997) 53-54.
- [8] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [9] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Techn.* 37(17) (2003) 3733-3738.
- [10] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087.
- [11] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289-302.
- [12] Sheng, H.L. et Chi, M.L. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Wat. Res.* Vol. 27, N° 12, 1743-1748.
- [13] Kang, S.F. Chang, H. M. (1997). Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Wat. Sci. Technol.* 36 ; 215.
- [14] AL-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. et Ahmad, M.N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res.* Vol. 34, N°3, 927-935.
- [15] Nicolet, L. et Rott, U. (1999). Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Technol.* Vol. 40. N°1, 121-198.
- [16] W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., (1992) p. 1-10
- [17] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* 98 (2003) 91-106.
- [18] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes Pigments* 36 (1998) 313-322.
- [19] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999).

III.1. La coagulation- Floculation

➤ *La coagulation :*

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé : coagulant. Les coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au : sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, polychlorure d'aluminium $Al_nOH_mCl_{3n-m}$, chlorure ferrique $FeCl_3$, sulfate de fer $FeSO_4 \cdot nH_2O$ et sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$. Dans des cas particuliers, il est fait appel à : l'aluminate de soude $NaAlO_2$, la chaux CaO , $Ca(OH)_2$ pour attaquer la structure des matières à précipiter et favoriser ainsi la création d'un système moins stable susceptible d'être définitivement précipité par les réactifs précédents [52].

➤ *La floculation :*

C'est l'agrégation des particules déchargées par transport et mise en contact les unes avec les autres. Elle conduit à la formation des flocons ou flocs, capables d'être retenus dans une phase ultérieure du traitement de l'eau. On peut distinguer les floculants par leur nature (minérale ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique). Parmi les floculants, on peut citer : les floculants minéraux et les floculants organiques.

- **La silice activée** : c'est le premier floculant employé ; C'est encore actuellement celui qui peut donner les meilleurs résultats, principalement si on l'utilise conjointement avec du sulfate d'aluminium.

- **Les autres floculants minéraux** : on peut citer, certaines argiles, le carbonate de calcium précipité, le charbon actif en poudre, le sable fin...etc.

- **Les floculants organiques** : certains sont fabriqués à partir de produits naturels : ce sont les alginates (extraits d'algues), les amidons (extraits de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, certaines gommages...etc. D'autres floculants sont entièrement synthétisés. On distingue d'une part, les polyacrylamides à longue chaîne et à haute masse molaire, et d'autre

part, les polyamines qui ont en général des chaînes plus courtes et de masses molaires plus basses. La séparation solide- liquide du floc formé et de l'eau peut se faire par filtration, par décantation ou flottation. Récemment, des polymères organiques développés à cet effet se sont avérés très efficaces en tant que coagulants des colorants même pour les colorants réactifs, avec une faible production de boues. Cependant, la majorité des polymères utilisés pour l'élimination des colorants sont cationiques (exemple : le colfloc RD, son effet est de coaguler les composées aromatiques, il est spécifique pour les colorants réactifs) ; et peuvent être très toxiques pour la vie aquatique à de faibles concentrations (moins de 1 mg.l^{-1}) [4,53].

III.2. Electrocoagulation

III.2.1. Définition

C'est un procédé électrochimique d'oxydation indirect dans lequel un réactif rédox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de coagulation. Durant le phénomène de la coagulation, le coagulant est en général ajouté sous forme de substances chimiques adéquates. Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est généré in situ par oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée [1]. L'électrocoagulation (EC) est une technologie qui résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation et la flottation [2]. Elle est basée sur le fait que la stabilité des colloïdes, suspensions et émulsions, est influencée par les charges électriques [3]. Elle se réfère à la production électrochimique d'agents destabilisants qui provoquent la neutralisation de la charge en vue de la réduction des polluants [4]. A été développée pour minimiser les inconvénients des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées textiles [5-9]. La destabilisation des colloïdes se fait sous l'action du champ électrique induit entre les électrodes et par l'action des composés coagulants produits par oxydation de l'anode. Ces composés sont chargés électriquement ; ils destabilisent le système colloïdal dans lequel des particules solides sont initialement présentes et forment des floccs de particules qui peuvent être facilement séparables par flottation. La flottation est améliorée par la formation des bulles de gaz durant l'électrolyse du solvant (eau) [10].

III.2.2. Théorie de l'électrocoagulation :

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.
- Formation du flocc : le flocc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [1].

III.2.3. Principe du procédé d'EC

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). La figure (III.1), présente le principe du procédé

avec des électrodes d'aluminium. Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [2].

L'EC consomme de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée.

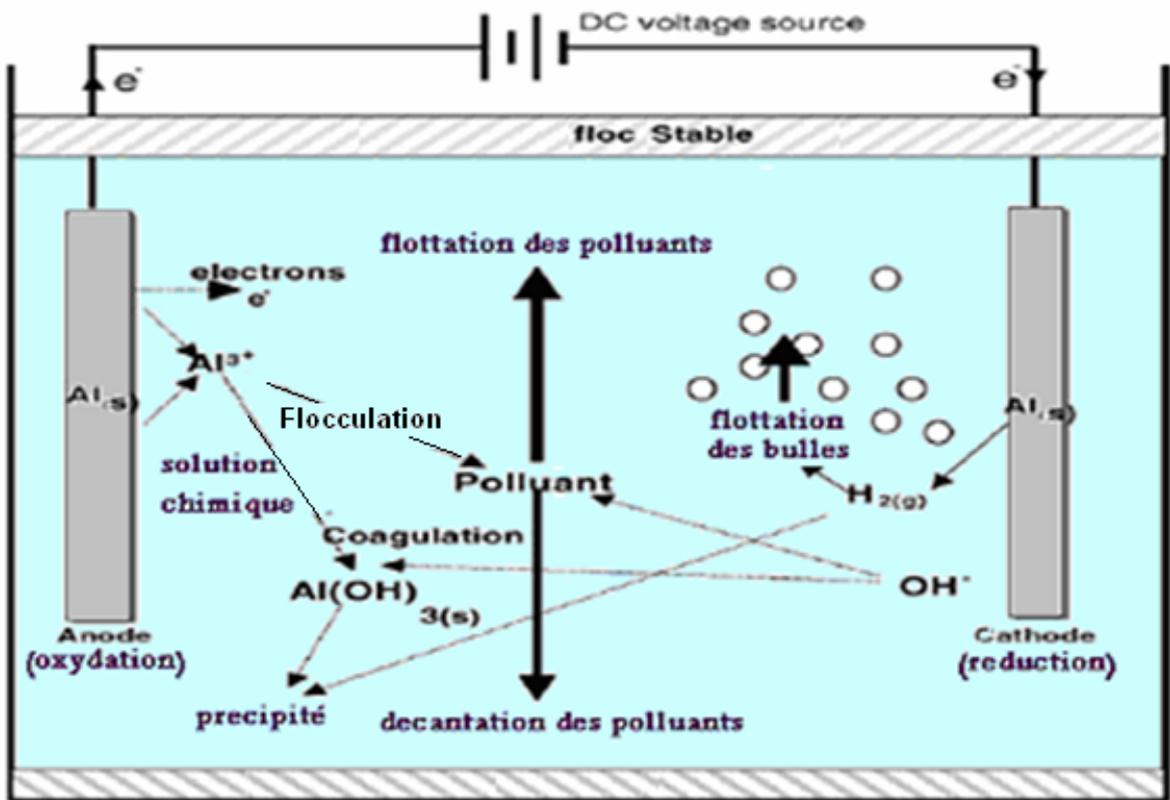


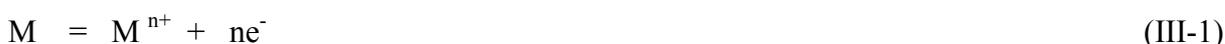
Figure III.1 : Schéma du procédé d'électrocoagulation [6]

III.2.4. Les réactions aux électrodes :

L'effluent va passer à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre les quelles existe un courant électrique qui va créer des réactions électrochimiques.

➤ *A l'anode :*

On a l'oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



L'aluminium se dissout suivant la réaction [11,12,51] :



Ces ions sont stables à $\text{pH} < 3$, réagissent avec les espèces ioniques du milieu aqueux pour enclencher les mécanismes qui entraîneront l'abatement du colorant. Lors du processus d'oxydation, il peut aussi y avoir une autre réaction, secondaire, qui entraîne la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau. Cette demi-réaction se module en fonction du pH (acide ou basique) du milieu aqueux.

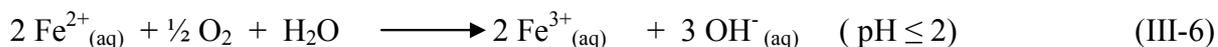


Le fer, après oxydation dans un système électrolytique, produit de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_n$, avec $n = 2$ ou 3 [13].

La dissolution du fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , se fait à travers la réaction suivante:



Les ions ferreux, sont stable à un $\text{pH} \leq 9$, précipitant sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à un $\text{pH} > 9$. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène, peuvent s'oxyder pour donner les ions ferriques pour rendre efficace la flottation [14,15,16].



Les ions ferriques sont négligeables à un $\text{pH} > 2$, forment dans l'effluent les hydroxydes ferriques qui sont responsables des floccs bruns qui précipitent.

Compte tenu du pH , le métal ne reste pas sous forme cationique, il réagit avec l'eau pour former des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Ce sont ces espèces qui jouent le rôle de coagulant en neutralisant les charges négatives à la surface des colloïdes, et conduisent à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables.

Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [51].

On peut distinguer:

- Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$
- Les poly complexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3



Les floccs amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ fraîchement formés ont de larges surfaces spécifiques qui sont bénéfiques pour une adsorption rapide des composés organiques solubles et le piégeage des particules colloïdales [17]. Can et al. rappellent que les floccs polymérisent [18] :



Un diagramme d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH a également été proposé ; il est représenté sur la (figure V.2). Des mécanismes d'interactions sont possibles simultanément entre les molécules de colorants et les produits d'hydrolyse, et les niveaux dépendent du pH du milieu et les types d'ions présents. Deux mécanismes majeurs sont considérés : précipitation et adsorption ; chacun est proposé pour un intervalle de pH différent [19].

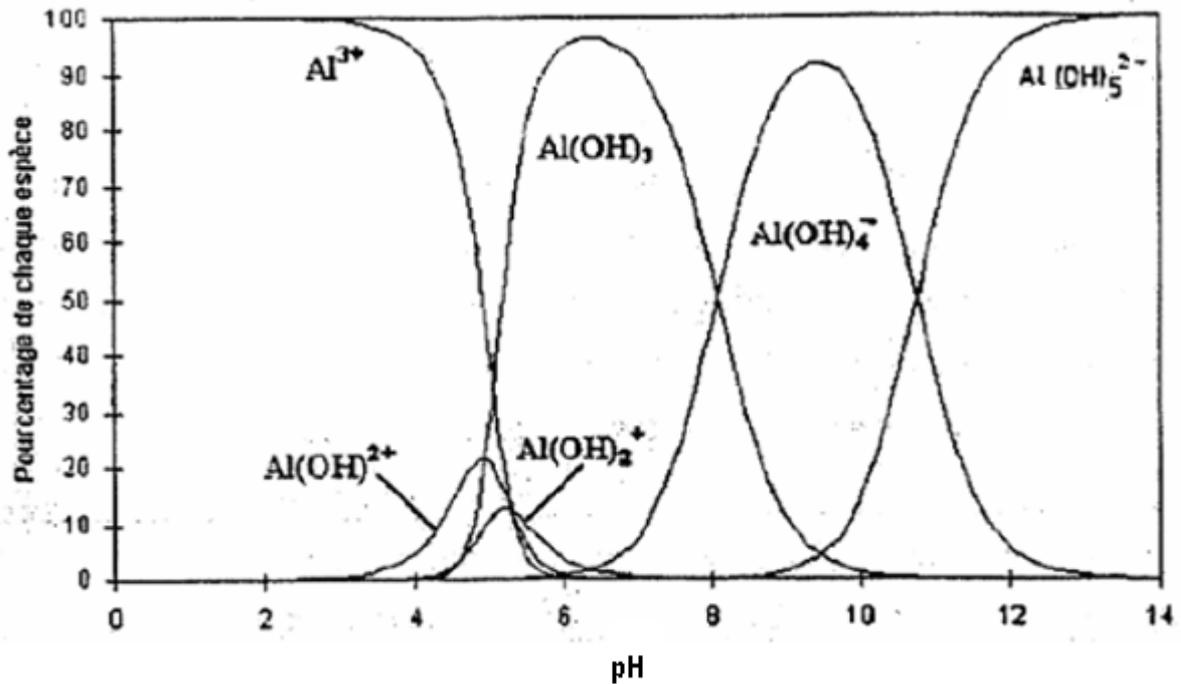


Figure III.2 : Hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH [45]

Dans le cas du fer, différentes espèces peuvent se former aussi en fonction de pH telles que : $FeOH^+$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^{2-}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$, $Fe_3(OH)_4^{5+}$ [20,21,22].

Les complexes s'adsorbent sur les particules de colorant et annulent aussi leurs charges colloïdales, ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. On note la différence au niveau de la source de coagulant chimique et électrochimique, est au niveau de la présence du champ électrique dans le cas de l'EC qui facilite la migration des espèces.

Les espèces $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formées restent dans la phase aqueuse sous forme de suspension gélatineuse qui peut alors débarrasser les polluants de l'eau notamment les colorants, soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation et flottation [23,24].

Les Figures (V.3 et V.4) illustrent les spéciations différentes du fer dans l'eau pure que lui confèrent ces deux états d'oxydation (II) et (III). Le fer ferreux (figure V.3) est principalement sous forme Fe^{2+} entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 9$. Pour des milieux plus alcalins, il aura tendance à former des complexes hydroxylés dont les deux principaux sont FeOH^+ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$. Lorsque la teneur en fer augmente, la répartition du fer (II) demeure peu changée avec une diminution du domaine de l'ion Fe^{2+} vers des pH plus faibles au profit de la précipitation du composé $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$. Le fer ferrique (figure V.4) dans l'eau pure connaît une spéciation plus riche avec 6 espèces au total. Les complexes hydroxylés deviennent prédominants dès $\text{pH} = 2$.

Les espèces polynucléaires du fer n'existent que pour le fer (III). Elles sont au nombre de deux : $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Elles ne sont détectables que lorsque la concentration totale en fer (III) en solution est suffisamment importante ($\Sigma\text{Fe} > 10^{-2}$ mol/L) et en conditions modérément acides (entre $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 5$). Néanmoins, le fer ferrique est très peu soluble en solution et devient minoritaire dès que le pH est supérieur à 2 [21].

➤ *À la cathode :*

On a réduction et le métal va passer de l'état ionique à l'état solide.



Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées (coagulées) [25].

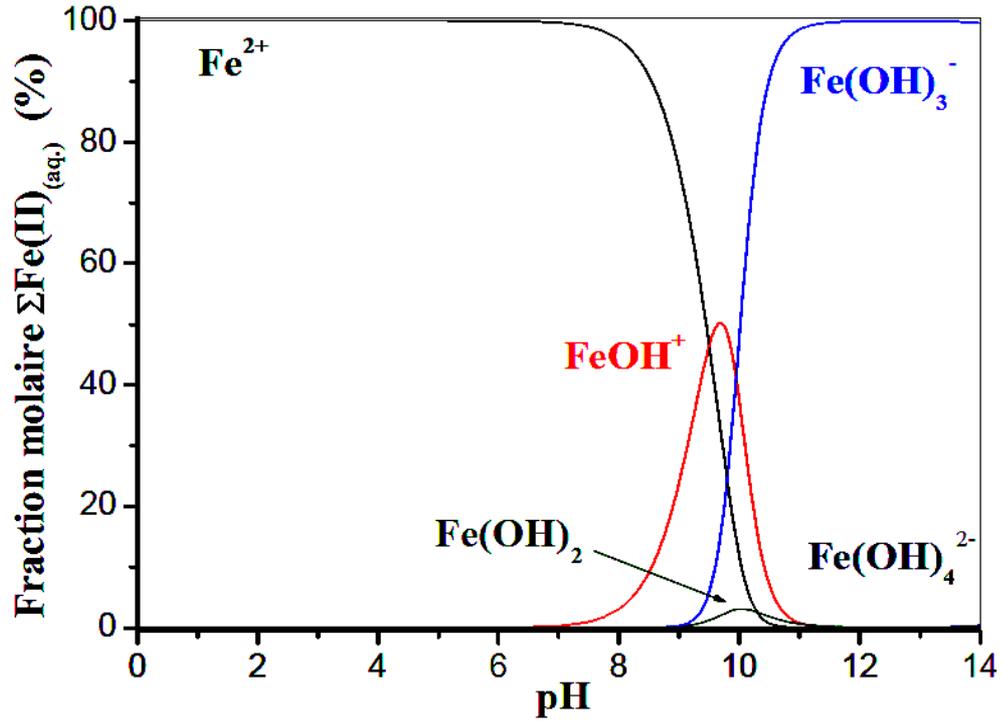


Figure III.3 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH [21]

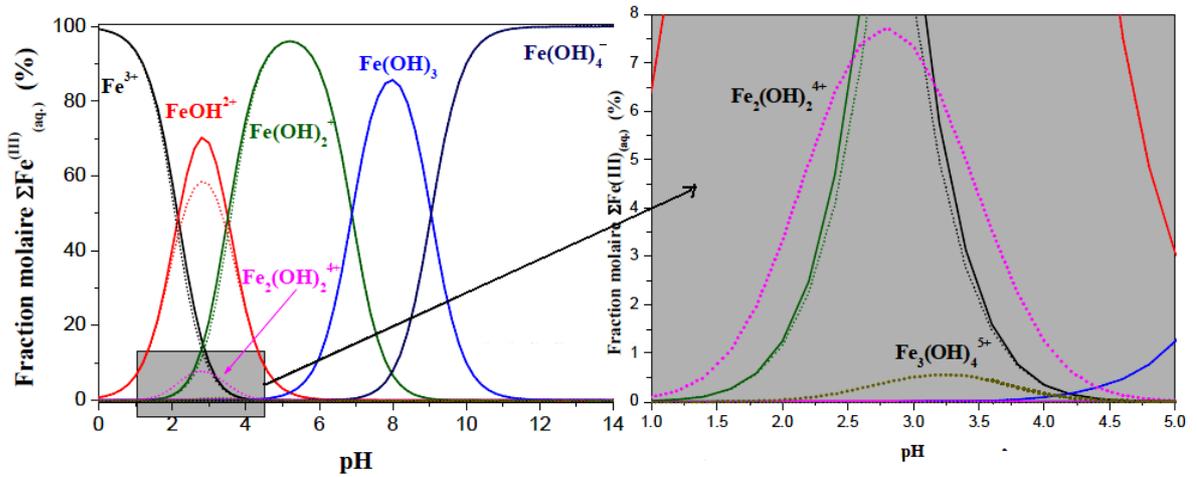


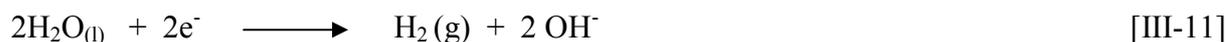
Figure III.4 : Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH

($\Sigma\text{Fe} = 10^{-2}$ en traits fins ; $\Sigma\text{Fe} = 10^{-5}$ mol/L en trait plein) [21]

Sous conditions acides, la réduction de l'eau est la suivante:



Sous conditions basiques, elle prend la forme suivante:



Ce dégagement de gaz se présente sous formes de microbulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μm d'après Essadki [12], et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Le minimum du diamètre moyen des bulles est constaté à pH neutre. Il est donc primordial d'optimiser la valeur du pH à adopter avant le démarrage du procédé d'EC pour réaliser un contrôle global et avoir des bulles de petite taille permettant une flottation efficace [26]. Ces bulles empêchent ou réduisent la formation des dépôts sur la cathode et donc augmentent le rendement de l'EC quel que soit le type d'électrode utilisé. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [27].

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons:

- Par décantation
- Par flottation

III.2.5. Les différents types d'électrodes et connections électriques :

Une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces [19]. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'électrodes supplémentaires monopolaires ou bipolaires :

➤ **Electrodes monopolaires :**

Les électrodes monopolaires peuvent être connectées soit en parallèle, soit en série.

i. Connexion en parallèle

La figure (III.5) montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèle.

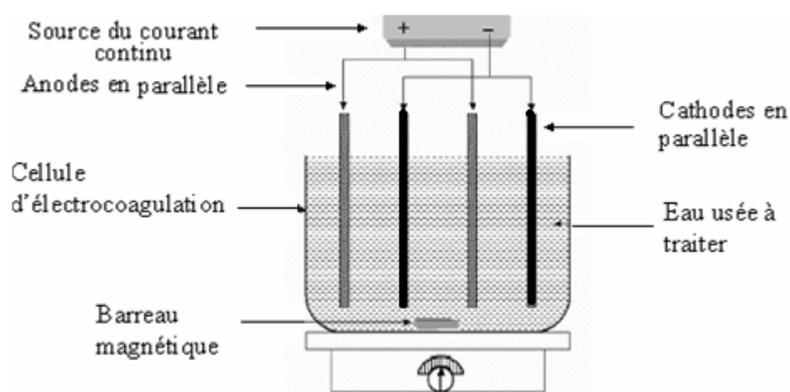


Figure III.5 : Connexion en parallèle d'électrodes monopolaires [28]

Cette cellule EC consiste essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles ». L'anode sacrificielle abaisse le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode ; les électrodes sacrificielles peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes [29].

ii. Connexion en série

Comme le montre la figure (III.6), chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre, et n'a donc pas d'interconnexions avec les électrodes externes. Cette disposition de cellules EC avec des électrodes monopolaires en série est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

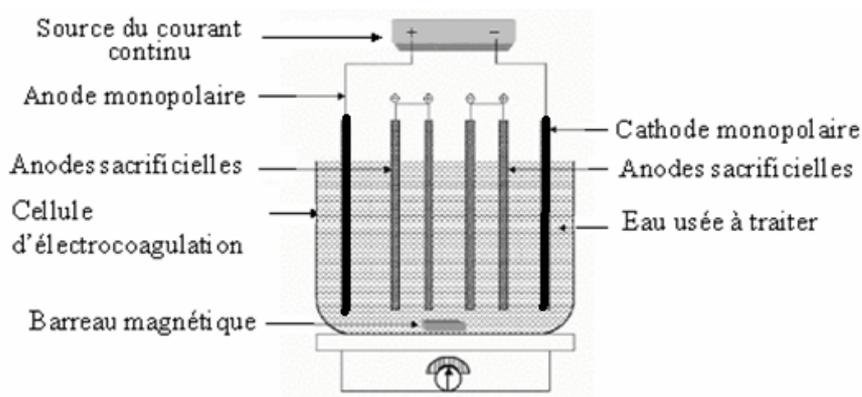


Figure III.6 : Connexion en série d'électrodes monopolaires [28]

Dans un montage en série, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes, la tension (différence de potentiel) nécessaire sera plus importante, puisque les résistances s'additionnent. Il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées [30].

➤ **Electrodes bipolaires :**

Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Les différentes électrodes sont placées comme l'indique la figure (III.7).

Cet arrangement permet une installation plus simple, qui facilite la maintenance lors de l'utilisation. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes monopolaires, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent ; les électrodes sacrificielles sont alors dites électrodes bipolaires.

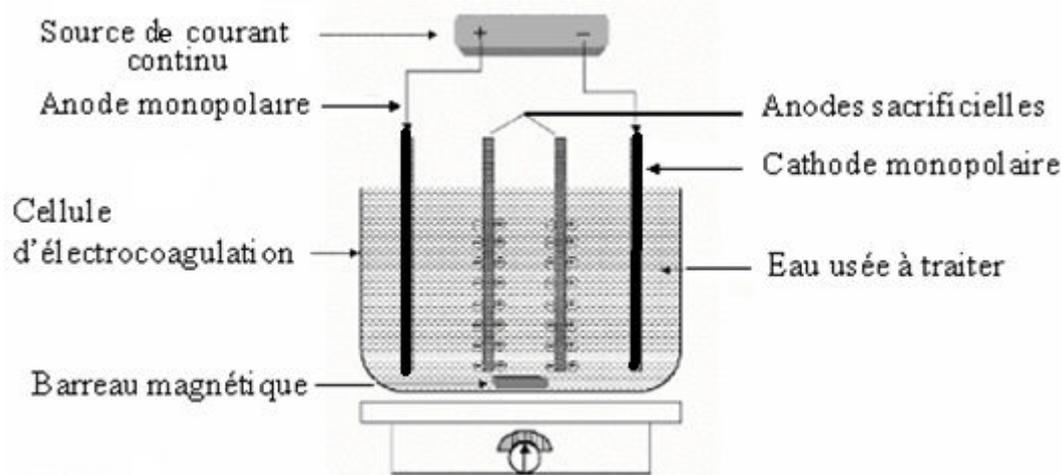


Figure III.7 : Connexion des électrodes bipolaires [28]

III.2.6. Principales lois d'électrolyse [30]

➤ Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- A l'anode, l'oxydation du métal,
- A la cathode, la réduction de l'eau.

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I , en utilisant la loi de Faraday :

$$m_{\text{théo}} = (I.t.M) / nF \quad \text{[.III.12]}$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

M est la masse molaire du métal considéré ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

t : durée d'électrolyse (s).

➤ **Le calcul énergétique**

Le calcul énergétique permet de calculer l'énergie électrique à fournir en fonction du volume d'effluent à traiter [31].

L'énergie consommée en $\text{KWh}\cdot\text{m}^{-3}$ est donnée par l'équation suivante :

$$E = U.I.t / V \quad (\text{III-13})$$

U est la tension aux bornes des électrodes (V),

I est l'intensité(A),

t est le temps (h)

V est le volume (m^3).

La relation (III-13) englobe l'énergie de dissolution de l'anode et l'énergie de dégagement de gaz.

Hanafi, a déduit une valeur optimale de la tension électrique de 20 V (correspond à $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), avec une consommation faible d'énergie et des électrodes ($12-14 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) [31].

Selon Zongo, l'estimation énergétique donne une consommation énergétique de $1\text{kWh}/\text{m}^3$ aux faibles densités de courant. En augmentant la conductivité de l'effluent et en réduisant la distance inter électrodes, on réduirait davantage la consommation énergétique [32].

➤ **Rendement faradique et rendement énergétique**

Il se calcule en faisant le rapport de la concentration réelle en métal dosée par spectrométrie d'absorption atomique sur la concentration théorique calculée selon la loi de Faraday (équ.III.12).

Soit la réaction électrochimique :



Avec :

A : espèce oxydante.

P : espèce réductrice

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

γ_p : nombre de moles de P produites.

Si cette réaction est la seule à se produire, la loi de Faraday indique que la production de γ_p moles de P nécessite le passage de $\gamma_p n$ moles d'électrons, c'est-à-dire, la quantité d'électricité Q_0 telle que :

$$Q_0 = n \cdot N \cdot e_0 = nF \quad \text{[III-15]}$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

e_0 : la charge élémentaire ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Le courant d'électrolyse est alors entièrement utilisé par cette réaction. Dans le cas où plusieurs réactions électrochimiques se produisent en même temps, on évalue le rendement faradique par rapport à la réaction.

Différentes expressions du rendement peuvent être utilisées [33]:

✓ *Le rendement en courant ou rendement faradique ϕ_c*

$$\Phi_c = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

$$\Phi_c = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot t}{I_{\text{consommée}} \cdot t} \quad \text{[III-16]}$$

Le rendement faradique très supérieur à l'unité lorsque les électrodes d'Al sont utilisés, peut s'expliquer par l'oxydation chimique de l'Al par les ions OH^- produits selon Khemis Picard [11,34] ou bien par la présence de Cl^- qui réduit la passivation de l'Aluminium [11].

✓ *Le rendement énergétique RE défini par :*

$$RE = \frac{\text{Energie réellement consommée pendant l'électrolyse}}{\text{Energie minimale nécessaire pour produire moles de P}}$$

Soit :

$$RE = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot E_{\text{Eq}}}{I_{\text{consommée}} \cdot E_{\text{App}}} \quad [\text{III-16}]$$

Avec :

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{\text{Eq}} = E_{0(\text{anode})} - E_{0(\text{cathode})}$) où E_0 sont les potentiels d'abandon des électrodes ($i = 0$).

E_{App} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport $E_{\text{Eq}}/E_{\text{App}}$ représentant le rendement des tensions R_T , on peut aussi écrire le rendement énergétique comme $R_E = \varphi_c \cdot R_T$

➤ ***Tension à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse***

Lors d'une électrolyse, la différence de potentiel E_{App} qu'il faut réellement appliquer aux bornes de la cellule est constituée par la somme de plusieurs termes. La relation entre les différentes composantes de l'équation a été décrite de diverses manières par de nombreux auteurs [35-37].

On peut retenir la formulation suivante :

$$E_{App} = E_{Eq} + \Sigma\eta + IR \quad [III-17]$$

Avec :

E_{App} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur (V).

E_{Eq} : potentiel d'équilibre (V).

$\Sigma\eta$: Somme des surtensions anodiques et cathodiques (V).

IR : chute ohmique (V).

E_{Eq} correspondant à la différence des potentiels d'abandon à courant nul de l'anode et de la cathode : il s'agit de la différence de potentiel théoriquement nécessaire pour que les réactions d'oxydoréduction aient lieu. La somme des surtensions $\Sigma\eta$, exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Elle caractérise les différentes étapes de la réaction électrochimique [35]. La chute ohmique IR , quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité.

On peut écrire, dans le cas des électrodes planes l'équation suivante :

$$IR = \frac{I.d}{A.k} \quad [III-18]$$

Avec :

I : intensité imposée (A).

d : distance entre les électrodes (cm).

A : surface active de l'électrode (cm²).

k : conductivité de la solution (S.cm⁻¹).

Pour une intensité donnée, cette chute ohmique peut être réduite soit en rapprochant les électrodes, soit en utilisant une surface plus importante, ou en augmentant la conductivité de la solution [30]. En augmentant la conductivité de l'effluent et en réduisant la distance inter électrodes on pourrait réduire davantage la consommation énergétique.

III.2.7. Utilisation de l'électrocoagulation :

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents auteurs chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses, et notamment en Algérie. Ainsi, Mameri N. et al. ont étudié l'élimination des ions fluorures dans les eaux du Sud Algérien par électrocoagulation bipolaire en utilisant des électrodes en aluminium [38]. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de $6,0 \text{ mg.l}^{-1}$ à moins de $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ enregistrant ainsi un taux d'abattement de l'ordre de 90 %.

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates [3] et des phosphates [14] retrouvés dans les eaux de surface et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation des eaux de surface.

Le traitement de l'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et chimique, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg.L^{-1} , une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/l , a permis d'atteindre 99 % d'élimination du cuivre et 75 % de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium [39].

Le procédé d'EC a été utilisé pour le traitement de solutions colorées par différentes substances telles que le bleu de méthylène et le jaune éosine [40].

Des chercheurs thaïlandais ont isolé des produits naturels à partir des plantes par EC ; celle-ci leur a donné des résultats meilleurs que les méthodes classiques telles que, l'extraction par solvants ou la chromatographie, où des solvants organiques toxiques doivent être utilisés en grandes quantités et qui peuvent engendrer éventuellement d'autres contaminations [41].

Kobya M. et al. ont traité par EC des rejets d'usine de traitement de pommes de terre très chargés en composés organiques incluant des carbohydrates, de l'amidon, des protéines, des vitamines, des pectines et des sucres qui sont responsables d'une grande DCO, DBO et de matières en suspension [42].

Les résultats obtenus suite à l'élimination de la lignine et du phénol des effluents de papeteries par EC ont prouvé que celle-ci pouvait être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluents [43].

L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsables de la couleur sombre, de la phytotoxicité...etc., ont été polymérisés [44].

Hosny (1996) a démontré que l'ajout de NaCl à une émulsion huile/eau diminue la consommation d'énergie pendant le processus d'électroflottation par une augmentation de la conductivité de l'émulsion [45].

Essadki A.H., Bennajah M. et al ont appliqué également l'électrocoagulation/flottation dans un réacteur en boucle externe à lit fluidisé pour décolorer les eaux usées de l'industrie textile [46].

Aoudj A. et al. ; Martinez-Huitle C.A. et al. ont appliqué le procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées contenant des colorants textiles industriels [47,48].

Essadki AH, Gourich B et al ont procédé à traiter la défluoration de l'eau potable par électrocoagulation/flottation dans un réacteur agité avec comparaison avec un lit fluidisé externe [48].

Yahiaoui O. et al. ont traité des eaux usées de l'usine d'huile d'olive par la combinaison d'un réacteur d'ultrafiltration électrochimique et de procédés bipolaires [49].

Balla W. et al. ont appliqué le procédé d'électrocoagulation/flottation pour le traitement de colorants réactifs, dispersés et mélangés dans un réacteur externe à lit fluidisé [50].

Une bonne dégradation des margines a été observé par Hanafi, engendrant un rendement maximal (96-99 %) [31].

Zongo, I. et al. Ont traité deux Effluents textiles et un effluent Simulé de Tannerie par Électrocoagulation. Le traitement de la couleur a permis d'avoir jusqu'à 93 à 99 % d'abattement pour tous les effluents indépendamment de la densité de courant [32].

III.3. Conclusion :

Suite à cette étude bibliographique, il s'avère que l'application de l'électrocoagulation bipolaire a connu des applications dans des domaines très divers, contribuant à l'élimination de plusieurs composés d'origines différentes mais qui s'unissent par leurs impacts négatifs sur l'environnement.

La production de boues, bien qu'inévitable, est beaucoup moins importante que celles produites par le processus classique de coagulation. Ceci confère un certain avantage au niveau de la fréquence de vidange des boues décantées dans le système d'assainissement autonome.

Références

- [1] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L.. Electrocoagulation (EC) science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 29-41.
- [2] Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A. The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere*, 2005, 355-367.
- [3] Savaş Koparal A., Ögütveren U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 83-94.
- [4] Zawlotzki Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton », application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée, France, Septembre 2004.
- [5] Picard T., Cathalifaud – Feuillade G., Mazet M. and Vandensteendam C., Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *Journal of Environment Monitoring* 2 (2000) 77-80.
- [6] Daneschvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A. Decolourization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 2003, 153-162.
- [7] Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kettrup A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study. *Dyes and Pigments*, Volume 60, Issue 1, January 2004, Pages 61-68
- [8] Raju G. B., Karuppiyah M.T., Latha S.S., Parvathy S., Prabhakar S., Treatment of waste water from synthetic textile industry by electrocoagulation- electrooxidation, *Chemical Engineering Journal* 144(2008)51-58.
- [9] Raghu S., Basha C.A., chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 324- 330.
- [10] Szpyrkowicz L. Hydrodynamic effects on the performance of electrocoagulation/electro-flotation for the removal of dyes from textile wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 7844-7853.
- [11] M. Khemis, J.-P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 3602–3609 (2006).
- [12] A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study, *Chem. Eng. Proc.* In press April (2007).
- [13] Daneschvar N., Ashassi-sorkhabi H., TIZPAR A. Decolourization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 2003, 153-162.
- [14] Irdemez S., Demircioglu N., Yildiz Y.S. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 1231-1235.
- [15] A. Hector, M. Castillas, L. David, A. Jewel, A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, Eric Peterson, Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.*, 204-211, (2007).
- [16] K. Muthukumar, M. Velan, Volumetric mass transfer coefficients in an internal loop Airlift reactor with low-density particles, *J. Chem. Tech. Biotech*, 81, 667-673 (2006).
- [17] Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M. Operating cost analysis of Electro-coagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2004, 117-125.
- [18] O. T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the Textile wastewater by Combined electrocoagulation, *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.

- [19] Can O.T., Bayramoglu M., Kobya M. Decolourisation of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 3391-3396.
- [20] Kobya M., Can O.T., Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 163-178.
- [21] NEFF D. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 2003.
- [22] J. A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, D.L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode System and characterization of product, *Journal of Hazardous Materials* 139 (2007) 220-231.
- [23] Zaroual Z., Azzi M., Saib N., Chainet E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 73-78.
- [24] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L. Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 29-41.
- [25] Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 199-210.
- [26] Kobya M., Hiz H., Senturk E., Aydinler C., Demirbas E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 2006, 201-211.
- [27] M. K. Peter, M. Argyrios, M.A. Bergougnou, Y. T. Jun, Q. Ye, Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and expanded gas-liquid separator, *Chem. Eng. Jou.*, 121, 17-26 (2006)
- [28] Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 199-210.
- [29] Mollah M.Y.A., Pathak S.R., Patil P.K., Vayuvegula M., Agrawal T.S., Gomes J.A., Kesmez M., Cocke D.L. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 165-171.
- [30] Mounir BENNAJAH, These doctorat (2007) Traitement des rejets industriels liquide Par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, institut national polytechnique de toulouse.
- [31] F. Hanafi, N. Sadif, O. Assobhei, M. Mountadar, Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium ; *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 22, n° 4, 2009, p. 473-485.
- [32] I. Zongo, J. Wéthé, B. Merzouk, A. Hama Maïga, Traitement De Deux Effluents Textiles et D'un Effluent Simulé De Tannerie par Électrocoagulation : Etude Énergétique et Effet Des Paramètres Opératoires sur le Traitement Des Polluants ; *European Journal of Scientific Research* ; ISSN 1450-216X Vol.62 No.2 (2011), pp. 216-235
- [33] M.F. Pouet, Traitement physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine. Thèse de doctorat - Université de Montpellier II- Sciences et techniques du Languedoc, (1994).
- [34] T. Picard, G. Cathalifaud-Feuillade, M Mazet and C. Vandenstendam, Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *Journal of Environment Monitoring* 2 (2000) 77-80.
- [35] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 2449-2455 (2002).
- [36] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Électrochimie, principe, méthodes et applications". Masson edition, 78595, 2- 225 (1983).
- [37] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris Wery, H. F. Ayedi, Behaviour of aluminium electrodes in electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.*, (2007) in press.

- [38] Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*, 1998, 1604-1612.
- [39] Chen L.L., Sheng H.L. Electrocoagulation of chemical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 205-211.
- [40] Golder A.K., Hridaya N., Samanta A.N., Ray S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 134-140.
- [41] Jumpatong K., Phutdhawong W., Buddhasukh D. Dechlorophyllation by Electrocoagulation. *Molecules*, 2006, 156-162.
- [42] Kobya M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 2006, 201-211
- [43] Ugurlu M., Gurses A., Dogar C., Yalcin M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 2007.
- [44] Khoufi S., Feki F., Sayadi S. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 58-67.
- [45] Hosny, A. Y. 1996. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.* 6: 9-17.
- [46] Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial Ch., Azzi M., Delmas H., Electrocoagulation/ electroflotation in an external-loop airlift reactor—application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 1211–1223.
- [47] Martinez-Huitle C.A., Brillas E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl. Catal. B-Environ.* 87 (2009) 105–145.
- [48] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 1176–1182.
- [49] Yahiaoui O., Lounici H., Abdi N., Drouiche N., Ghaffour N., Pauss A., Mameri N., Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes, *Chem. Eng. Process.* (2010)
- [50] Balla W, Essadki AH, Gourich B, Dassaa A, Chenik H, Azzi M., Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *J Hazard Mater.* 2010 Dec 15;184(1- 3):710-6. Epub 2010 Sep 25.
- [51] Essadki AH, Gourich B, Vial Ch, Delmas H, Bennajah M. Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external-loop airlift reactor. *J Hazard Mater* 2009 Sep 15;168 (2-3): 1325-33. Epub 2009 Mar 17.
- [52] Gomella C., et Guérrée H. *Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées.* Edition Eyrolles, 1978.
- [53] Zee F.P. V. Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas, Mai 2002.

IV.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

IV.1.1. Adsorption.

L'adsorption à une interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [1]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [2]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption (l'adsorption chimique) et la physisorption (l'adsorption physique), moins énergétique.

- ***Adsorption chimique (ou chimisorption)***

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [3]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [1,2,4,5]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

- ***Adsorption physique (ou physisorption)***

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [1-3,5]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [6-8]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes peuvent rejoindre celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

IV.1.2. Précipitation et co-précipitation

La précipitation conduit à la formation d'une nouvelle phase solide, elle correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide.

La co-précipitation peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments.

Il y a trois mécanismes principaux de co-précipitation : inclusion, adsorption et occlusion [9].

- Inclusion : l'adsorbat est d'une taille semblable et d'une même charge que l'ion qu'elle remplace dans le cristal du solide adsorbant. On parle alors de cristaux mixtes.
- Adsorption : le colorant est faiblement lié (adsorbé) sur la surface du précipité.
- Occlusion : le colorant qui se greffe entre deux particules, est emprisonné à l'intérieur du solide, par adsorption de surface, ou simplement par piégeage lors d'une précipitation trop rapide.

IV.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure IV.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'entrer en interaction avec le solide, présentant des pores et des micropores.

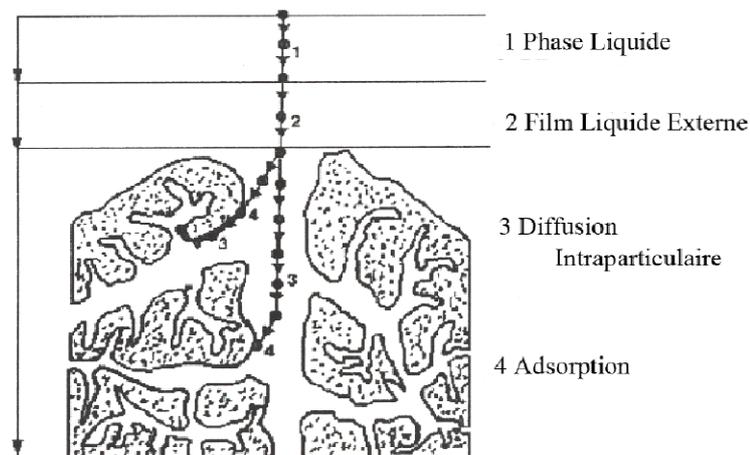


Figure IV.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [10].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) pour former le film liquide externe.
- 3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers des sites actifs, plus nombreux dans les pores).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

IV.3. Hydroxyapatite (HAp)

IV.3.1. Généralités sur les phosphates de calcium

Les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. Dès 1926, De Jong [11], en utilisant la diffraction des rayons X, a montré l'analogie du minéral osseux avec les minéraux de phosphate de calcium possédant une structure apatitique. Les phosphates de calcium de synthèse, choisis parmi les biomatériaux existants, ont fait l'objet de plusieurs travaux fondamentaux qui ont débouché sur des applications biologiques et cliniques [12-16]. Ils sont parmi les plus utilisés en chirurgie osseuse ou dentaire lorsque des apports de matériaux de comblement sont nécessaires [17,18,58-66]. En effet, leurs compositions chimiques sont proches de celle du tissu dur des os et des dents, leurs propriétés de biocompatibilité et de bioactivité les rendent utilisables comme substitut osseux permettant un comblement lors de défauts et ainsi qu'une libération de principes actifs [19]. Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico - chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P de la structure cristallographique et de la surface spécifique [20]. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Différents phosphates de calcium [21].

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Phosphate tétracalcique	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O ₂	2,00
HAP	Hydroxyapatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,67
β-TCP	Phosphate tricalcique anhydre β	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50
OCP	Phosphate octocalcique	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	1,33
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	CaHPO ₄ . 2H ₂ O	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	CaH (PO ₄)	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	Ca ₂ P ₂ O ₇	1,00
MCPM	Phosphate monocalcique mono hydraté	Ca (H ₂ PO ₄) ₂ . H ₂ O	0,50
PCP	Phosphate monocalcique anhydre	Ca (H ₂ PO ₄) ₂	0,50

IV.3.2. Hydroxyapatite

Les apatites sont les espèces les plus abondantes parmi les phosphates naturels, qui comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Ces minéraux sont présents en abondance dans le milieu naturel et sont exploités principalement en tant que source de phosphore pour l'industrie des engrais. On les trouve généralement associés aux granites ou bien dans les formations sédimentaires argileuses [22]. Par ailleurs, les travaux de Ribet [23] ont mis en évidence une bonne compatibilité des apatites avec les argiles tant du point de vue chimique que du point de vue mécanique ce qui a permis de proposer les apatites comme additifs aux barrières ouvragées à base d'argiles pour fixer les espèces anioniques qui y sont retenues, ainsi que pour le stockage des déchets radioactifs [24]. Dans les milieux naturels, les phosphates évoluent vers leur forme la plus stable c'est-à-dire l'apatite dont la forme la plus courante est phosphocalcique.

L'hydroxyapatite est le membre hydroxylé du groupe apatite, de formule Ca₅(PO₄)₃(OH), usuellement écrite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ pour souligner le fait que la maille de la structure cristalline comprend deux molécules. La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure IV.2. La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions PO₄³⁻ stabilisé par des cations Ca²⁺, on remarque la présence des anions OH⁻ localisés sur l'axe cristallographique c [25].

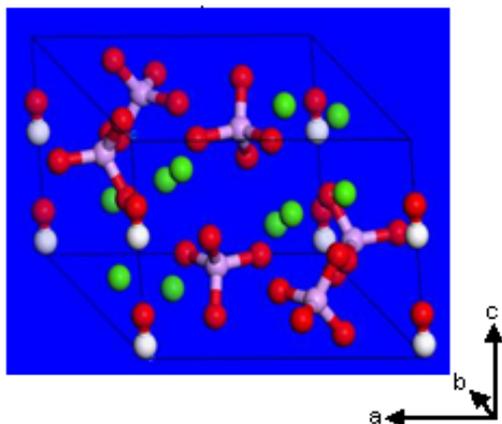


Figure IV.2: Structure cristalline de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [42]

(Ca/P = 1,67 ; pH = 7,5).

IV.3.3. Application de l'hydroxyapatite

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire [26-31]. L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D₃ et ses composés dérivés [32,33] et les protéines dont l'adsorption sur l'HA_p met en jeu des interactions entre, d'un côté, les résidus carboxyliques et les résidus basiques à la surface des protéines avec, de l'autre côté, respectivement les ions Ca^{2+} et les ions PO_4^{3-} de l'hydroxyapatite [34-36].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'hydroxyapatite joue aussi un rôle important comme support catalytique en synthèse organique [37-39] ou en catalyse asymétrique, on prépare des molécules chirales pures sans qu'elles soient accompagnées de leurs énantiomères [40].

Elle est également utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres. A. Doat et al. ont synthétisé en milieu eau-éthanol à 37 °C des nanoparticules de phosphate de calcium dont des ions Ca^{2+} sont partiellement substitués par des ions Eu^{3+} (2 à

3 %) qui confèrent à l'apatite ainsi préparée un caractère luminescent et par conséquent, permettent une large application biologique [41].

Les apatites sont aussi utilisées comme additifs pour le traitement des sols pollués [43,44] et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [45,46]. La structure cristalline de l'hydroxyapatite offre la possibilité d'échanger les ions Ca²⁺ avec d'autres cations en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation d'ions de métaux lourds sur l'HA en solution aqueuse [47-50] ou dans les sols contaminés [43,51,52]. L'un des avantages d'utiliser l'hydroxyapatite synthétique ou naturelle, pour l'élimination de métaux lourds, est qu'elle permet d'atteindre de grandes capacités de sorption [53-55]. Des études récentes ont montré que ces matériaux peuvent éliminer les colorants textiles, par photo catalyse [56], et à haute température [57].

IV.4. CONCLUSION

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papèterie, le secteur textile etc...). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la couleur de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière devient négligeable après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire. L'utilisation de l'adsorption sur les apatites est ainsi mise en exergue dans la suite de cette étude.

Références

- [1] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [2] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [3] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [4] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [5] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [6] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 (1980), Elsevier, New York.
- [7] R. Morel, I.N.R.A. (1989) 29-117.
- [8] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), pp. 37-90.
- [9] Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, (2000) p. 238
- [10] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel.
- [11] De Jong W.F., *La substance minérale dans les os*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1926, 45, p. 445-448.
- [12] De Groot K., *Ceramic of calcium phosphates: preparation and properties*, *Bioceramics of Calcium Phosphate*, De Groot K. ed, CRC Press, Boca Raton, 1983, p.100-114.
- [13] Kay M.I. Young R.A.; Posner A.S., *Crystal structure of hydroxyapatite, nature*, 1964, vol. 204, p. 1050-1052
- [14] Kazuhisa Shimazaki and Vert Mooney, *Comparative study of porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate as bone substitute*, *J Orthop Res*, 1985, Vol.3, No. 3, p. 301-310
- [15] Koji ioku; Kazumichi Yanagisawa; Nakamichi Yamasaki, *Preparation and characterization of porous apatite ceramics coated with b-tricalcium phosphate*, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 1993, Vol. 3, No.3, p. 137-145
- [16] Montel G., *Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leurs imperfections*, *Bull Soc Fr Minéral Cristallogr* 1971, 94, p. 300-313.
- [17] Rey C.; Freche M.; Heughebaert M.; Heughebaert J.C.; Lacout J.L.; Lebugle A.; Szilagyi J. and Vignoles M., *Apatite chemistry in biomaterial preparation, shaping and biological behaviour* . *Bioceramics*, Volume 4 Edited by W.
- [18] Nakajima T. ; Yoshimura, Y. ; Nakanishi, Y. et al., *Anterior cranial base reconstruction using a hydroxyapatite-tricalciumphosphate composite (Ceratite) as a bone substitute*, *J. Craniomaxillofac. Surg.*, 1995, vol. 2, n° 23, p.
- [19] Sallek B, *Les phosphates de calcium, support potentiels de médicaments implantables : Etude de leur mécanisme de dissolution et d'absorption*, Thèse, INP, Toulouse 1993).
- [20] Hina A., *Etude de la réactivité en milieu aqueux d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique*, Thèse, INP, Toulouse 1996.
- [21] Elliott J.C., *Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphates Series*, 1994, Amsterdam, Elsevier. Editor
- [22] Nriagu J.O., More P.B., (1984), *Phosphate minerals*, Sringer Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York-Tokyo].
- [23] Ribet I., *Utilisation d'apatite pour la réalisation de barrières actives dans les stockages de déchets radioactifs. Sorption du sélénium sur l'apatite.*, thèse de l'Ecole des Mines de Paris (1998).

- [24] Mecherri M.O. These de Doctorat ; Etude de la sorption du néodyme sur l'orthose comme modèle pour la prévision de l'évolution du stockage des déchets radioactifs en site géologique, Directeur de These : Dr Michel FEDOROFF (CNRS-Vitry-Thiais) ; Université Pierre et Marie Curie Paris6, 1991, 135 pages.
- [25] Thèse de BARKA, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté (2008) p. 26.
- [26] Y. Shikinami, M. Okuno, Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics *Biomaterials* 20 (1999) 859-877.
- [27] Dietmar W. Hutmacher, Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage, *Biomaterials* 21 (2000) 2529-2543.
- [28] Kantesh Balani, Rebecca Anderson, Tapas Laha, Melanie Andara, Jorge Tercero, Eric Crumpler, Arvind Agarwal, Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro, *Biomaterials* 28 (2007) 618–624.
- [29] Joseph R. Woodard, Amanda J. Hilldore, Sheeny K. Lan, C.J. Park, Abby W. Morgan, Jo Ann C. Eurell, Sherrie G. Clark, Matthew B. Wheeler, Russell D. Jamison, Amy J. Wagoner Johnson, The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity, *Biomaterials* 28 (2007) 45–54.
- [30] Hongjin Qiu, Jian Yang, Pradeep Kodali, Jason Koh, Guillermo A. Ameer, A citric acid-based hydroxyapatite composite for orthopedic implants, *Biomaterials* 27 (2006) 5845–5854.
- [31] Sylvain Deville, Eduardo Saiz, Antoni P. Tomsia, Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27 (2006) 5480–5489.
- [32] Giorgio Bernardi, Chromatography of nucleic acids on hydroxyapatite I. Chromatography of native DNA, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Nucleic Acids and Protein Synthesis* 1969, 174 pp 423-434.
- [33] A. Benmoussa, C. Delaurent, J.-L. Lacout, P.R. Loiseaud, M. Mikou, Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 731 (1996) 153-160.
- [34] Ewald Schroder, Thomas Jonsson, and Leslie Poole, Hydroxyapatite chromatography: altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH, *Analytical Biochemistry* 313 (2003) 176–178.
- [35] Frederique Renault, Eric Chabriere, Jean-Pierre Andrieu, Bernard Dublet, Patrick Masson, Daniel Rochu, Tandem purification of two HDL-associated partner proteins in human plasma, paraoxonase (PON1) and phosphate binding protein (HPBP) using hydroxyapatite chromatography, *Journal of Chromatography B*, 836 (2006) 15–21.
- [36] B. Schlatterer, R. Baeker, K. Schlatterer, Improved purification of β -lactoglobulin from acid whey by means of ceramic hydroxyapatite chromatography with sodium fluoride as a displacer, *Journal of Chromatography B*, 807 (2004) 223–228.
- [37] Rachid Tahir, Klaus Banert, Abderrahim Solhy, Said Sebti, Zinc bromide supported on hydroxyapatite as a new and efficient solid catalyst for Michael addition of indoles to electron-deficient olefins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 39–42.
- [38] M. Zahouily, Y. Abrouki, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, Hydroxyapatite: new efficient catalyst for the Michael addition, *Catalysis Communications* 4 (2003) 521–524.

- [39] Abdellatif Smahi, Abderrahim Solhy, Hanane El Badaoui, Abderrahim Amoukal, Abdellatif Tikad, Mostafa Maizi, Said Sebti, Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis, *Applied Catalysis A: General* 250 (2003) 151–159.
- [40] Stijn Wuyts, Dirk E. De Vos, Francis Verpoort, Diederik Depla, Roger De Gryse, and Pierre A. Jacobs, A heterogeneous Ru–hydroxyapatite catalyst for mild racemization of alcohols, *Journal of Catalysis* 219 (2003) 417–424.
- [41] A. Doat, F. Pelle, N. Gardant and A. Lebugle, Synthesis of luminescent bioapatite nanoparticles for utilization as a biological probe, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1179–1187.
- [42] <http://www.clare.cam.ac.uk/Fellows-and-Staff-Directory/pdb1000/>
- [43] J. Boisson, A. Ruttens, M. Mench, J. Vangronsveld, Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation, *Environmental Pollution* 104 (1999) 225-233.
- [44] Pranav Kumar Chaturvedi, Chandra Shekhar Seth, Virendra Misra, Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite), *Chemosphere* 64 (2006) 1109–1114.
- [45] Fanny Monteil-Rivera, Michel Fedoroff, Janine Jeanjean, Lea Minel, Marie-Genevieve Barthes and Jacques Dumonceau, Sorption of Selenite (2–3 SeO) on Hydroxyapatite: An Exchange Process, *Journal of Colloid and Interface Science* 221(2000) 291–300.
- [46] Thomas Di Costanzo^a, Claude Frappart^a, Léo Mazerolles^a, Jean-Claude Rouchaud^a, Michel Fédoroff^a, Daniel Michel^a, Michel Beauvy^b, Jean-Louis Vignes  Fixation de divers polluants dans des alumines monolithiques poreuses, *Annales de chimie science des matériaux* Volume 26, Issue 2 (2001) P. 67-78.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0151910701800477>
- [47] QI Ying Ma, Samuel J. Tralna, and Terry J. Logan, In Situ Lead Immobilization by Apatite, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1803-1810.
- [48] Nilce C. C. Da Rocha, Reinaldo C. Decampos, Alexandre M. Rossi, Elizabeth L. Moreira, Ademarlaudo Do F. Barbosa and Gustavo T. Moure, Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthesized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1630-1635.
- [49] Yasushi Takeuchi and Hironori Arai, Removal of Coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23 (1990) 75-80.
- [50] Nzihou A, Sharrock P, Role of Phosphate in the Remediation and Reuse of Heavy Metal Polluted Wastes and Sites, *Waste and Biomass Valorization*, 2010, 1 pp163-174.
- [51] Valerie Laperche, Samuel J. Treina, Pranitha Gaddam and Terry J. Logan, Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3321-3326.
- [52] M.E. Hodson, E. Valsami-Jones, J.D. Cotter-Howells, W.E. Dubbin, A.J. Kemp, I.Thornton, A. Warren, Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils - a leaching column study, *Environmental Pollution* 112 (2001) 233-243.
- [53] Larbi El hammari, Thèse de doctorat (2007) ; synthese et etudes physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molecules organiques : structure et processus d'adsorption ; universite mohammed v- agdal la faculte des sciences de rabat.
- [54] F. Fernane, M.O.Mecherri, P.Sharrock, M.Hadioui, H.Lounici et F.Fedorrof. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxyapatite particles. *Journal of Hazardous Materials.* 59,554-559. (2008).

- [55] O.Zamoume, S.Thibault, G.Regnit , M.O.Mecherri, M.Fiallo,P.Sharrock. Macroporous calcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery. *Materials Science and Engineering C*.31(2011),1352-1356.
- [56] M. Pratap Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B : Environnement* 69 (2007) 164-170.
- [57] Barka N. Qourzal S. Assabbane A. Nounah A. Ait-ichou Y. Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. of Environmental Sciences* 20 (2008) 1268-1272.
- [58] Bonfield, G.W. Hasting and K.E. Tanner, (Proceeding of the 4th International Symposium on Ceramics in Medicine, London, UK, September 1991);
- [59] Moore D.C.; Chapman M.W.; Manske D., The evaluation of a biphasic calcium phosphate ceramic for use in grafting long-bone diaphyseal defects, *J. Orthop. Res.*, 1987, vol. 3, n  5, p. 356-365;
- [60] Nery E.B.; Lynch K.L.; Rooney G.E., Alveolar ridge augmentation with tricalcium phosphate ceramic, *J. Prosthet. Dent.*, 1978, vol. 6, n  40, p. 668-675 ;
- [61] MC Andrew M.P.; Gorman P.W.; Lange T.A., Tricalcium phosphate as a bone graft substitute in trauma preliminary report, *J. Orthop. Trauma.*, 1988, vol. 4, n  2, p. 333-339.
- [62] Passuti N. ; Daculsi G.; Rogez J.M. ET AL, Macroporous calcium phosphate ceramic performance in human spine fusion, *Clin. Orthop*, 1989, vol 248, p. 169-176
- [63] Daculsi G.; Legeros R.Z.; Deudon C., Scanning and transmission electron microscopy and electron probe analysis of the interface between implants and host bone: Osseo- coalescence versus osseo-integration, *Scanning Microsc.*, 1990, vol. 2, n  4, p.309-314
- [64] Daculsi G.; Bagot d'arc M.; Corlieu P. ET AL., Macroporous biphasic calcium phosphate efficiency in mastoid cavity obliteration: experimental and clinical findings, *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol*, 1992, vol. 101, n  8, p. 669-674
- [65] Gouin F. ; Passuti N. ; Delecrin J. et al., C ramiques macroporeuses en phosphate de calcium : Premières applications pour comblement de résections osseuses, 1st European congress of orthopaedics, 1993, 21-23 April 1993, Paris, France
- [66] Gouin F. ; Delecrin J. ; Passuti N. et al., Complements osseux par céramique phosphocalcique biphasée macroporeuse : A propos de 23 cas, *Rev .Chir. Orthop.* 1995, vol. 1, n  81, p. 59-65

INTRODUCTION

Le procédé classique de coagulation floculation est souvent utilisé dans le traitement des eaux textiles avec un succès relatif. En effet, rarement une décoloration complète est obtenue. D'autre part, ce procédé classique génère des masses non négligeables de boues qui posent un problème de gestion de déchets.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'électrocoagulation (EC) comme système de traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Ce système présente l'avantage d'une utilisation très réduite des produits chimiques qui sont souvent compliqués à maintenir, notamment dans certains pays en voie de développement ou non développés. Ce procédé nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduit, produit une faible quantité de boues (flocs), comparée aux traitements chimiques: les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution où il est plus facilement concentré, collecté puis éliminé. La flottation est plus difficile à réaliser industriellement, avec utilisation de tensioactifs pour stabiliser les bulles.

Le traitement des eaux chargées en colorants textiles, de cuve, réactifs et dispersés, à une concentration de 50 mg/l, concentration maximale du colorant à la sortie du bain de teinture, très largement utilisés à l'entreprise Algérienne des Textiles COTITEX de Draa-Ben Khedda, est difficile par le procédé classique de coagulation floculation, qui génère des masses considérables et non négligeables de boues au fond du bassin qui posent un problème de gestion de déchets. Ainsi, le coagulant colfloc RD, qui est un polymère organique cationique (chapitre III.1), a donné un rendement d'élimination de 25 à 60 % après 1h de sédimentation, il a été observé une masse importante des boues au fond du bassin.

L'objectif de ce travail est de traiter des solutions synthétiques de ces colorants au laboratoire par électrocoagulation bipolaire (ECB) chapitre III.2. C'est une technique simple et efficace qui réduit la pollution et le volume des boues (flocs) formés à un niveau acceptable par les normes pour une meilleure utilisation [1].

L'électrocoagulation bipolaire utilise différents types d'électrodes, dont les plus utilisés sont celles en Fer et en aluminium. Une étude comparative a été menée pour déduire l'efficacité des électrodes d'Al et du Fer. Avec ce procédé, on réduit la densité de courant et on aboutit à un niveau élevé de décoloration avec un temps réactionnel court et à une masse des boues (flocs) presque négligeable.

Nous avons également appliqué l'électrocoagulation bipolaire (ECB) pour le traitement des rejets textiles réels.

V.1. Matériels, méthodes et analyses

V.1.1. Matériels

Les colorants employés pour notre étude ont été préparés au laboratoire par dissolution dans de l'eau distillée. Il s'agit de colorants Bleus et rouges appartenant à trois classes largement utilisées en industrie textile : les colorants de cuve, les colorants dispersés et les colorants réactifs. Les colorants que nous avons utilisés nous ont été fournis gracieusement par l'entreprise des textiles COTITEX de Draa Ben Khedda (Algérie) ; leurs caractéristiques sont données dans le tableau V.1, page suivante.

Nous avons traité deux rejets réels :

*Rejet 1 : prélevé dans une unité de production de textile COTITEX à Draa-Ben Khedda Tizi-Ouzou, et ceci juste après le procédé de teinture par un mélange de 14 colorants :

- Colorants pigmentaires (Jaune imperant KR, Rouge imperant KB, Bleu imperant KB, Noir printofix HTR) ;
- Colorants réactifs (Noir Ciba PGR, Bleu Ciba P3R, Rouge Ciba P4B, Bleu marine Foron RD-RLS, Rouge palanil 3BLS, Violet Drimaren) ;
- Colorants au soufre (Bleu marine cassulfon BRH, Noir bezoxyl BRA) ;
- Colorants dispersés (Bleu marine fonron RD BLS, Noir dianix).

Le pH du rejet au prélèvement était de 8.

*Rejet 2 : prélevé dans une unité de production de textiles à Alger ; il s'agit de l'entreprise FITAL, et ceci juste après le procédé de teinture par un mélange de trois colorants appartenant à la classe des cationiques : Bleu Sandocryl, Jaune Sandocryl et Rouge Sandocryl.

Le pH du rejet au prélèvement était de 5,2.

Tableau V.1 : Caractéristiques des colorants chimiques employés

Noms chimiques	Nom Commercial	Classe chimique	Structures	λ (nm)
Red Disperse 167	Rouge Dianix HBSL- FS (RD)	Colorant Dispersé		460
Vat Blue 43	Bleu Hydron R (BH)	Colorant de cuve		600
Reactive Blue 72	Bleu Turquoise P-GR (BT)	Colorant Réactif		630
Reactive Blue 49	Bleu Cibacron P-3R (BC)	Colorant Réactif		587

Le dispositif a été monté au laboratoire figure V.1, il est constitué :

1. d'un réacteur en plexiglas , de dimensions 15x12,5x12 cm³, de forme parallélépipédique faisant office de décanteur, sa base étant constituée de deux plaques inclinées afin de favoriser la décantation des boues formées ;
2. d'un générateur de courant électrique de marque « P-Fontaine » (type ERMS) utilisé en mode potentiostat ;
3. des électrodes en fer ou aluminium : les électrodes bipolaires sont placées parallèlement l'une par rapport à l'autre et seules les plaques externes sont connectées. Dans un premier temps, on place deux électrodes d'Al ou de Fer dans la cellule électrochimique ; les dimensions des électrodes sont pour le fer : 75×58×1mm et pour l'aluminium : 75×58×0,5mm ; la surface des électrodes est de 87 cm².
4. des fils électriques de connexion
5. d'une pompe de type KNF pour faire circuler et homogénéiser la solution (Mode Batch).

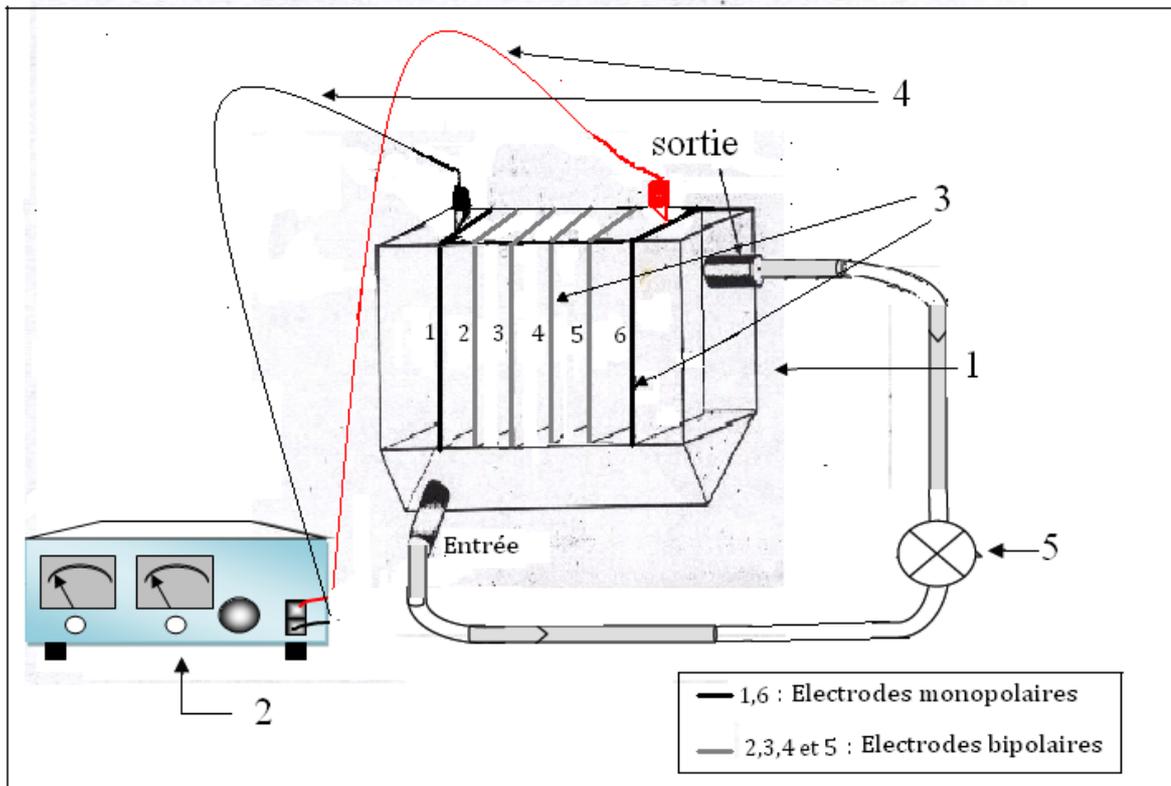


Figure V.1: Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation bipolaire (ECB)

(1- Réacteur en plexiglas ; 2- Générateur de courant ; 3- Electrodes ;
4- Fils de connexion ; 5- Pompe)

V.1.2. Méthodes et analyse

Le réacteur est rempli avec 1L de l'effluent synthétique à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. La conductivité de la solution est ajustée avec du chlorure de sodium NaCl (pur pour analyses, Cheminova, Espagne). Les différentes valeurs du pH sont mesurées avec un pH-mètre de type Metrohm 691 ; elles sont obtenues par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH 1N ou de HCl 1N (pur pour analyses, Merck, Allemagne).

On place deux électrodes d'Al ou de Fer dans la cellule électrochimique et on fait varier alternativement l'un des paramètres suivants : la conductivité, la densité de courant, la concentration en colorant, la distance inter-électrodes, le pH de la solution.

Par suite on fait varier le nombre d'électrodes en maintenant constants tous les autres paramètres. Toutes les expériences ont été effectuées à 25 °C et les échantillons à analyser sont prélevés au bout d'une minute, à chaque fois.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage Spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \frac{\text{Log } I_0}{I} = \varepsilon.C.L \quad \text{Eq.II.1}$$

Avec:

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

L : Epaisseur de la cellule optique

C : Concentration du soluté.

Le spectromètre UV visible utilisé est de marque Shimadzu. A la fin de chaque expérience, on filtre la solution et on mesure l'absorbance entre 400 et 800 nm. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption (figure V.2) sont 460, 600, 630 et 587 nm respectivement pour le Rouge Dianix (RD), Bleu Hydron (BH), Bleu Turquoise (BT) et le Bleu Cibacron (BC) ; sur la base des maxima d'absorption de chaque colorant, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage, afin de pouvoir estimer leur concentration en solution, par rapport

à des solutions standards préparées avec des concentrations en soluté variant de 0 à 150 mg/l. A la fin de chaque expérience, on filtre la solution et on mesure l'absorbance entre 400 et 800 nm.

Les courbes d'étalonnage pour les quatre colorants sont données par les droites de la figure V.3.

Le pourcentage de décoloration est calculé par l'équation :

$$P (\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.2})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l.

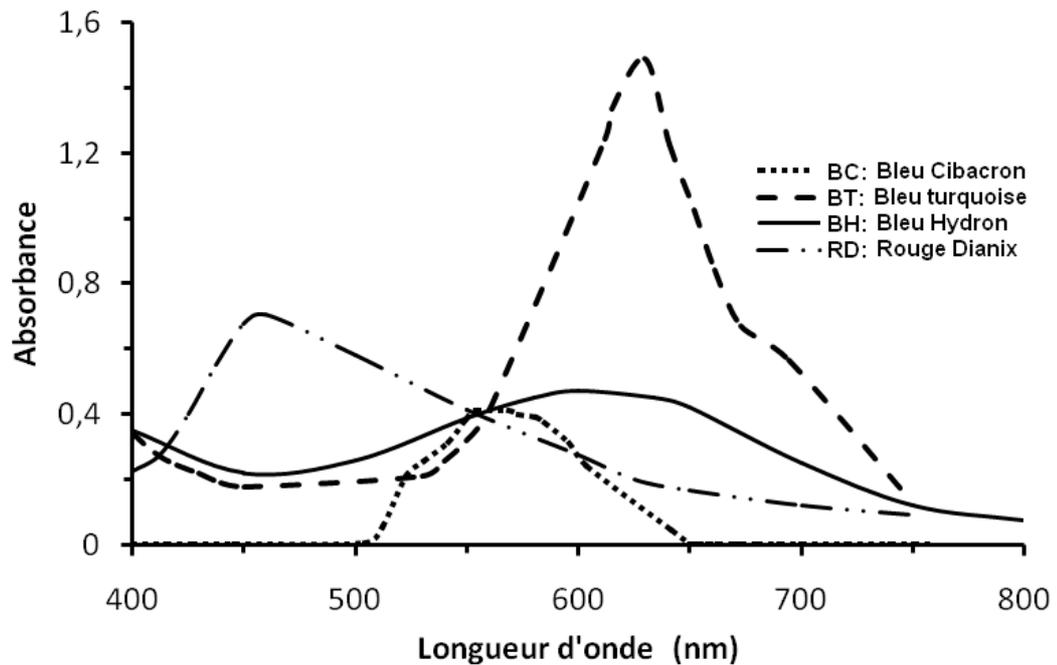


Figure V.2: Spectres d'absorption des quatre colorants dans le visible ($C_0 = 50$ mg/l, pH initial).

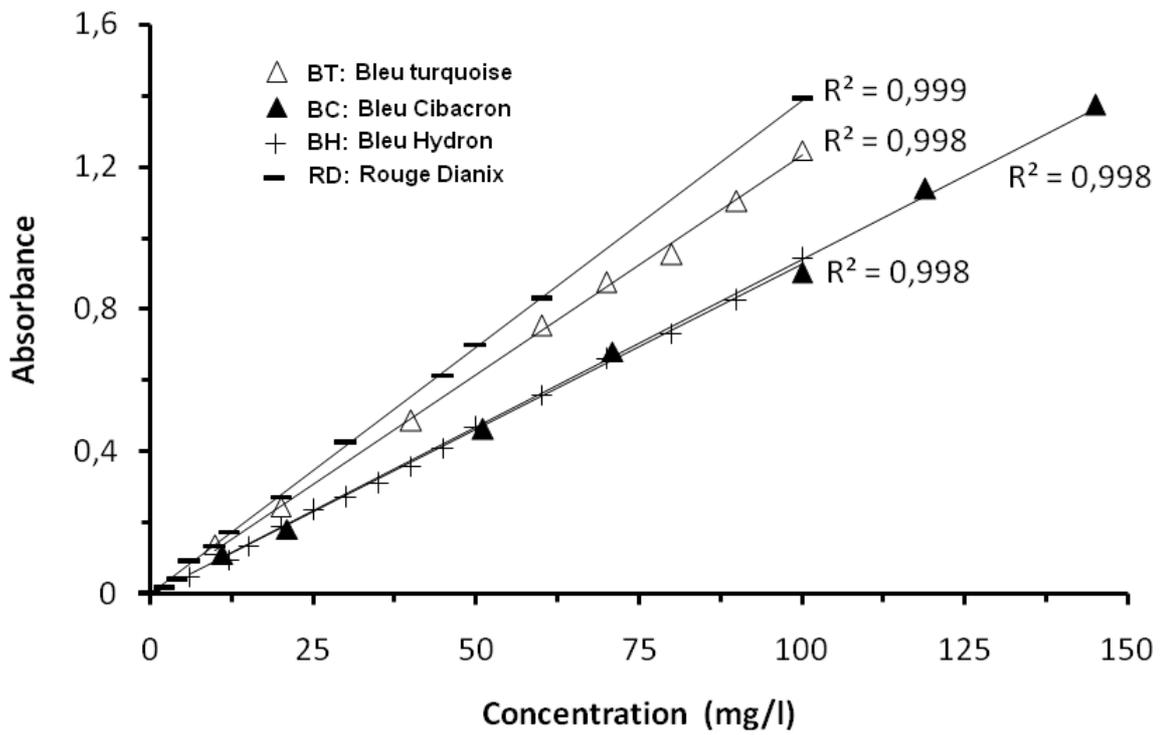


Figure V.3: Courbes d'étalonnage des quatre colorants aux maximums d'absorption

V.2. Résultats et discussion

Comme nous l'avons vu précédemment, l'électrocoagulation est une méthode physicochimique qui permet de faire varier les paramètres suivants :

- La conductivité ;
- La densité de courant ;
- Le pH de la solution ;
- La concentration en colorants ;
- La distance inter- électrodes ;
- Le nombre d'électrodes ;
- La nature des électrodes.

Nous avons testé deux types d'électrodes, celles en fer et celles en aluminium pour les expériences d'élimination des quatre colorants : le rouge dianix (RD), le bleu turquoise (BT), le Bleu Hydrone (BH) et le Bleu Cibacrone (BC).

Durant toute la durée des manipulations, nous avons effectué des prélèvements, et avant d'être analysés par spectrophotométrie Visible, les échantillons ont subi des filtrations.

V.2.1. Effet de la concentration en sel

L'augmentation de la conductivité par l'ajout de chlorure de sodium est connue pour réduire la tension U entre les électrodes à une densité de courant constante, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée [7,18,21,23,30]. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes ($E = U.I.t / V$), devrait donc diminuer (chapitre III.2.6). Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions [18, 29].

Ainsi, l'influence du sel a été étudiée en faisant varier sa concentration (g/l) dans un litre de solutions colorées ; les autres paramètres ont été maintenus constants. On a utilisé une densité

de courant de $143,68 \text{ A/m}^2$ pour les colorants [RD, BT], et de 54 A/m^2 pour les colorants [BH et BC].

L'ion chlorure Cl^- est considéré l'élément le plus réactif, il s'oxyde facilement en solution aqueuse [2]. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'élimination des colorants et la concentration de NaCl (pour chaque colorant et chaque type d'électrodes) à un temps t.

On constate (figure V.4) :

- pour les colorants BT et RD, un abattement de la coloration après six minutes; dans le cas d'emploi des électrodes en fer, une dose de sel de 1 g.L^{-1} conduit à une amélioration de l'efficacité du traitement à 99 % pour le BT et 95 % pour le RD ; ensuite un palier est constaté. Une salinité supérieure ne semble pas apporter des gains d'efficacité et dans la gamme de salinité étudiée. Par contre, en utilisant des électrodes en aluminium, des taux d'efficacité de 96 % et 99 % sont obtenus respectivement pour le BT et le RD pour une salinité de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$.
- Pour le colorant BH, une dose de sel de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ conduit à une amélioration de l'efficacité du traitement à 96 % après 10 mn avec des électrodes en fer, ce qui est assez considérable. Par contre, avec des électrodes en Al, des taux d'efficacité de l'ordre de 96 % sont obtenus pour une salinité de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, une élimination complète du colorant BH étant obtenue avec une teneur en sel (NaCl) de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.
- Dans le cas du Bleu cibacron (BC), l'abattement est obtenu après 40 minutes : avec des électrodes d'aluminium, nous remarquons une augmentation du taux d'élimination du colorant de 90 % à 96 % quand les salinités augmente de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; au-delà de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, un apport supplémentaire en sel a un effet négatif sur l'efficacité du procédé puisqu'une diminution est enregistrée (84 % pour 2 g.L^{-1}). Avec les électrodes en fer, on observe un taux d'efficacité du traitement d'EC de 94 % avec cependant une salinité élevée de l'ordre de 4 g.L^{-1} .

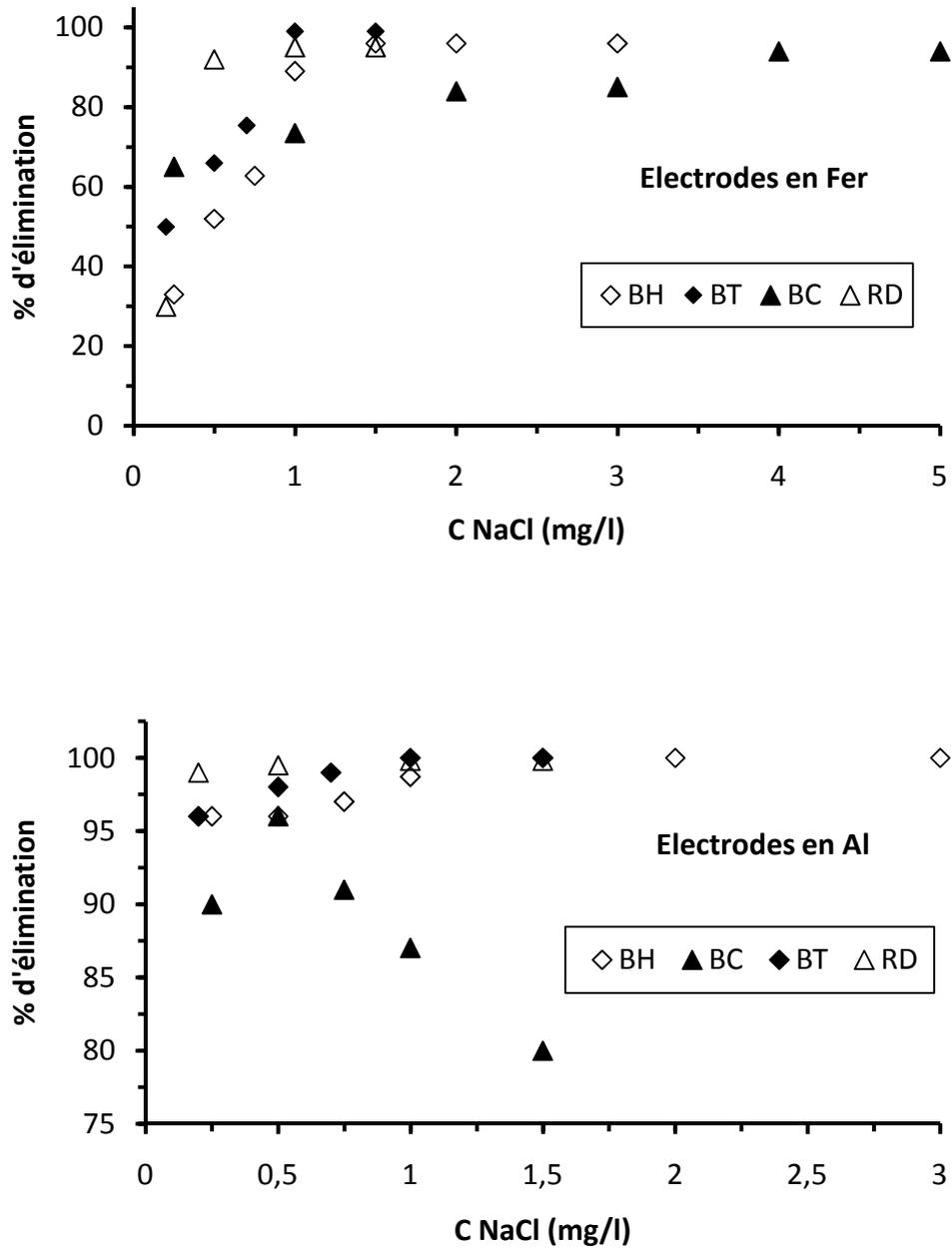


Figure IV.4 : Evolution du taux d'élimination de quatre colorants textiles en fonction de la teneur en sel (électrodes en Fe et en Al)

- BT (temps = 6 min) ; RD (temps = 6min)
 $[C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}, I = 1,25 \text{ A}, d_i = 2 \text{ cm}, pH_i \text{ de la solution}]$.
- BH (temps = 10 min) ; BC (temps = 40 min)
 $[C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}, I = 0,3 \text{ A}, d_i = 2 \text{ cm}, pH_i \text{ de la solution}]$.

D'une manière globale, le traitement par électrocoagulation monopolaire (ECM) a donné des résultats excellents avec l'utilisation des électrodes en aluminium et ce pour les quatre colorants utilisés avec une salinité très faible, de l'ordre de 0,2-1,5 g.L⁻¹ (NaCl), en 6 - 40 mn.

Des performances moindres sont obtenues dans le cas des électrodes en fer. Nous en déduisons que les colorants BH et RD sont mieux éliminés que les colorants BT et BC.

Des effets similaires de l'amélioration de l'élimination des colorants textiles des effluents par augmentation de la conductivité ont été rapportés par différents auteurs, qui affirment qu'une conductivité élevée est favorable pour une haute performance du procédé d'électrocoagulation [3,4,5].

Dans toutes nos expériences avec les électrodes en fer et dans la solution au cours du traitement par EC, nous avons constaté aux premières minutes de la réaction, un trouble vert jaunâtre, peu de temps après, l'effluent se clarifiait avec formation de boues de couleur brun-orangé (couleur de rouille). Les couleurs vert et brun-orangé peuvent probablement être attribuées à la présence des hydroxydes ferreux (Fe(OH)₂) et ferriques (Fe(OH)₃) dans la solution [11,12]. Donc, cela confirme la présence des deux états d'oxydation.

La même constatation a été rapportée par Zaroual et al [9], lors de leur étude sur un effluent textile par utilisation d'électrodes en fer. Que ce soit avec des électrodes en fer ou en aluminium et lors du procédé d'électrocoagulation, nous avons remarqué un dégagement de bulles de gaz à la cathode. Ce sont des bulles d'hydrogène, qui sont produites suite à l'électrolyse de l'eau qui peut aussi induire de l'oxygène à l'anode [13]. On a rapporté que ces bulles de gaz recueillent les polluants à la surface de la solution où ils sont éliminés par filtrations ou décantation [8]. On voit que ce procédé combine ainsi plusieurs mécanismes d'élimination, ce qui le rend attractif ; par compte, il consomme plus de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrificielle et pour électrolyser l'eau.

Dans la suite de notre étude, et pour différents types d'électrodes, nous utilisons les concentrations en NaCl suivantes :

- * pour le Rouge Dianix (RD) : - électrodes en Fe et en Al : 1g/l
- * pour le Bleu Turquoise (BS) : - électrodes en Fe et en Al : 1g/l
- * pour le Bleu Hydron (BH) : - électrodes en Fe : 2g/l ; - électrodes en Al : 1,5g/l
- * pour le Bleu Cibacrone (BC) : - électrodes en Fe : 4g/l ; - électrodes en Al : 1g/l.

V.2.2. Effet de la densité de courant

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en électrocoagulation [10, 31], spécifiquement pour la cinétique d'abattement de DCO et celle de décoloration. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes.

Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation [3].

La densité de courant est un paramètre critique en électrocoagulation, étant donné qu'il est le seul pouvant être contrôlé directement [14].

L'effet de la densité de courant sur l'élimination des colorants a été évalué en répétant le même essai avec les mêmes conditions opératoires mais avec des différentes intensités (et ce pour chaque colorant et chaque type d'électrode). L'intensité appliquée varie entre 0,25 A et 2 A suivant les capacités du générateur utilisé.

Il apparaît que l'application de valeurs d'intensité de courant ascendantes améliore le taux d'élimination ainsi que la cinétique de décoloration (figure V.5). C'est avec l'aluminium qu'on atteint les 100 % d'élimination avec un temps plus court.

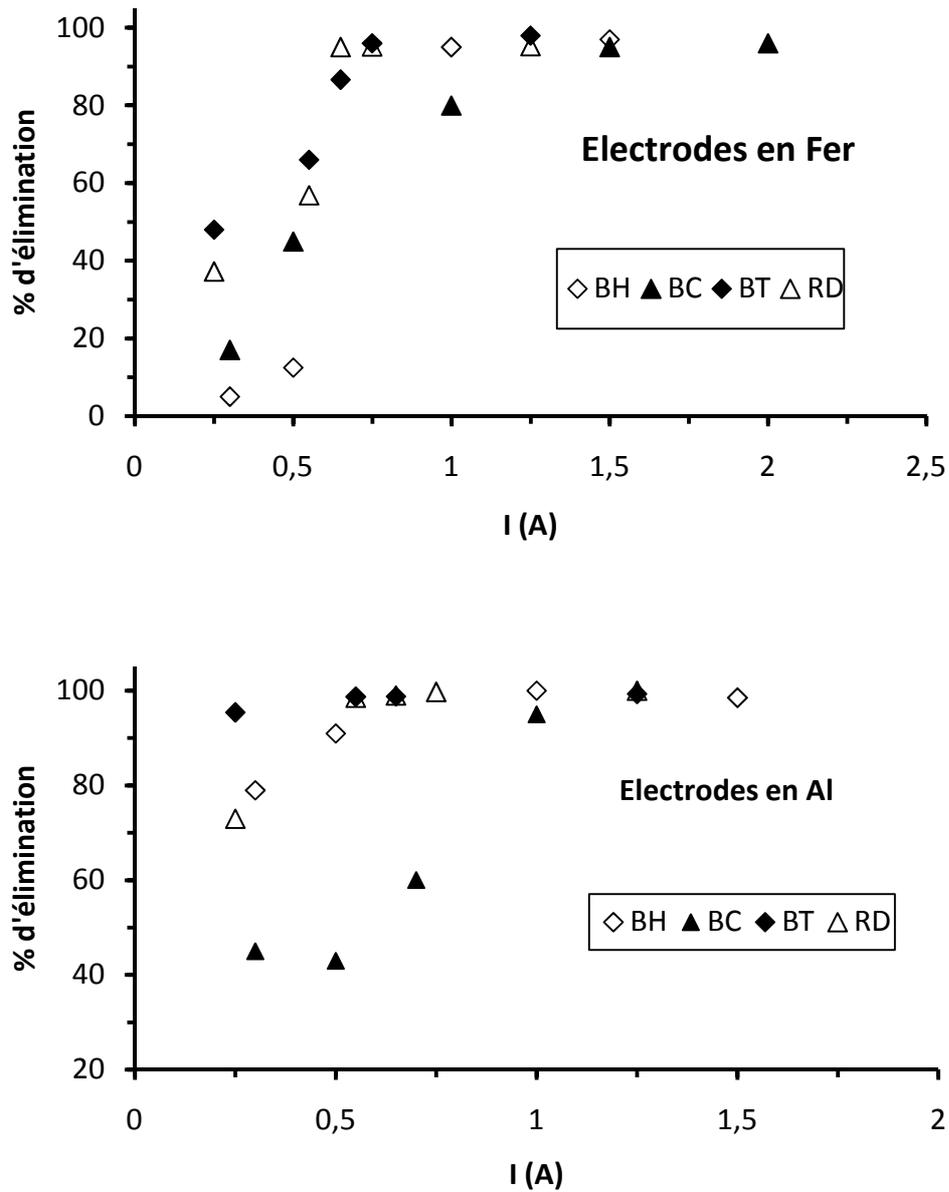


Figure V.5 : Evolution du taux d'élimination de quatre colorants textiles RD, BT, BH et BC en fonction de l'intensité de courant (électrodes en Fer et en Al)

- RD (temps = 4 min) ; BT (temps = 6min)

($C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}$, $NaCl = 1 \text{ g/l}$, $d_i = 2 \text{ cm}$, pH_i de la solution).

- BH [(Temps = 2 min) ; Fer : $C_{NaCl} = 2 \text{ g/l}$; Al : $C_{NaCl} = 1,5 \text{ g/l}$;
BC [(Temps = 10min) ; Fer : $NaCl = 4 \text{ g/l}$; Al : $C_{NaCl} = 1 \text{ g/l}$]
($C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}$, $d_i = 2 \text{ cm}$, pH_i de la solution)

Par exemple, pour le Rouge Dianix RD, en 4 minutes de traitement, nous avons déjà atteint 95,3 % d'élimination sous une intensité de 1,25 A avec les électrodes en fer. Pour l'aluminium, nous constatons une élimination totale à 1,25 A.

Pour le Bleu Turquoise BT, en un temps réactionnel de 6 min, le taux d'élimination passe de 48 % sous une intensité de 0,25 A à 98 % sous une intensité de 1,25 A (Fe) et de 95,4 % sous une intensité de 0,25 A à 99,3 % sous une intensité de 1,25 A (Al).

Pour le Bleu Hydron BH, en 2 minutes de traitement, nous avons déjà atteint 95 % d'élimination sous une intensité de 1A avec les électrodes en fer. Pour l'aluminium, nous constatons une élimination totale à 1 A.

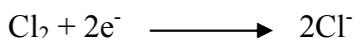
Pour le Bleu Cibacron BC, en un temps réactionnel de 10 min, le taux d'élimination passe de 17 % sous une intensité de 0,3 A à 96 % sous une intensité de 2 A (Fe) et de 45 % sous une intensité de 0,3 A à 95 % sous une intensité de 1A (Al).

Ceci a été confirmé par plusieurs auteurs, lors du traitement d'un colorant azoïque en utilisant des électrodes en fer [3] ; ces auteurs ont expliqué que les courants électriques élevés généreraient un taux significatif d'ions de fer qui, à leur tour vont piéger les molécules du colorant ce qui en accentue son élimination ; Kobya [14,15], ont confirmé qu'à des densités de courant élevées, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, entraînant un taux plus important de précipités nécessaires pour l'élimination des polluants.

Il est à noter que la taille de bulles de gaz à la cathode diminue (leur nombre augmente) avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui peut être bénéfique pour une grande performance d'élimination du polluant par flottation à l'hydrogène [32].

Si le potentiel de l'anode est suffisamment élevé, des réactions secondaires peuvent aussi avoir lieu, telles que l'oxydation directe des composés organiques et des ions Cl^- présents dans l'effluent. Les ions chlorures peuvent également être oxydés pour donner des formes activées de chlore, tels que les anions hypochlorites qui ont un pouvoir oxydant élevé sur les colorants.

Le mécanisme de formation de ces derniers est le suivant :



Le fait de travailler à des densités de courant élevées, peut engendrer d'autres réactions secondaires au voisinage de l'anode telles que l'oxydation directe de l'un des deux constituants du polluant, ou la formation d'oxygène au voisinage de l'anode, cette dernière joue un rôle négatif dans l'efficacité de l'électrocoagulation. Réciproquement, une densité de courant élevée provoque une passivation de la cathode par réduction d'après Mollah [10] ; elle conduit à une consommation élevée de l'énergie par l'effet de joule. Il serait donc intéressant de travailler à des densités de courant peu élevées. D'un point de vue consommation : concernant surtout la consommation d'énergie mais aussi la consommation des électrodes, les meilleures conditions correspondent à une faible densité de courant et un temps d'électrolyse important [35,36]. Afin de pallier la production inutile de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans l'eau usée, il est finalement important d'éviter de travailler à des densités de courant trop élevées et de se fixer à des valeurs de i inférieures à 30 mA/cm^2 , puisque la variation du rendement faradique Øc (chapitre III.2.6) ne varie pas trop en fonction de la densité dans une gamme de densité allant de $5,5$ à 30 mA/cm^2 .

Nous retiendrons pour la suite des expériences, les valeurs de l'intensité de courant suivantes :

*pour le Bleu Hydrone (BH) : - électrodes en Fe : 1A.

- électrodes en Al : 1 A.

*pour le Bleu Cibacrone (BC) : - électrodes en Fe : 2 A.

- électrodes en Al : 1 A.

*pour le Rouge Dianix (RD) : - électrodes en Fe : 1,25 A.

- électrodes en Al : 1,25 A.

*pour le Bleu Turquoise (BT) : - électrodes en Fe : 1,25 A.

- électrodes en Al : 1,25 A.

V.2.3. Effet de pH de la solution

L'importance de l'influence du pH sur la performance des procédés électrochimiques a été mise en évidence [8] et peut s'expliquer par la nature des espèces hydroxylées formés, qui permettent d'adsorber les colorants pour des valeurs de pH déterminées. Nous avons fait varier le pH dans une gamme allant de 2 à 11 tout en maintenant les autres facteurs constants pour un temps réactionnel de : 12 min pour le BH et le BC, 2 min pour le RD et 3 min pour le BT (figure V.6). D'après ces graphes, il apparaît que les taux d'élimination des quatre colorants soient influencés par le pH de la solution selon la nature du matériau utilisé.

- Dans le cas d'électrodes en fer :

Pour les colorants RD et BT, les taux de décoloration les plus élevés (plus de 96 %) sont enregistrés à pH 2 et 3, au-delà il y a une diminution. Pour les deux colorants, plus de 99 % d'élimination est obtenue à pH = 2.

Pour les colorants BH et BC, les taux de décoloration les plus élevés (plus de 95%) sont enregistrés dans la gamme allant de ~ 4 à 8,5, au-delà il y a une diminution. Pour le BH 100 % d'élimination est obtenue à pH = 8 et pour le BC 99 % est enregistrée à pH = 6.

Plusieurs auteurs ont enregistré des pourcentages aussi élevés avec les électrodes en fer dans des gammes semblables entre 5-8 [18] ou entre 6-9 selon le colorant [19]. Nous pouvons conclure qu'à ces pH, la majorité des complexes de fer (coagulants) sont formés et ce sont les pH optima pour l'électrocoagulation dans ce cas [3]. Aux pH acides, les protons dans la solution sont réduits en H₂ à la cathode et la même proportion des ions hydroxydes ne peut pas être formée, ces bulles de gaz recueillant les polluants à la surface de la solution [8]. On en déduit, que les matières organiques s'éliminent plus rapidement à pH acide [20]. Ces auteurs n'ont cependant pas élucidé totalement les mécanismes de l'influence de l'acidité. De même, lorsque le pH est augmenté à partir de 8,4, le taux des ions hydroxydes augmente. Par conséquent, quelques ions hydroxydes sont probablement oxydés à l'anode et cette action aussi empêcherait la production de la même proportion des ions ferriques ; ainsi la décoloration diminue [8].

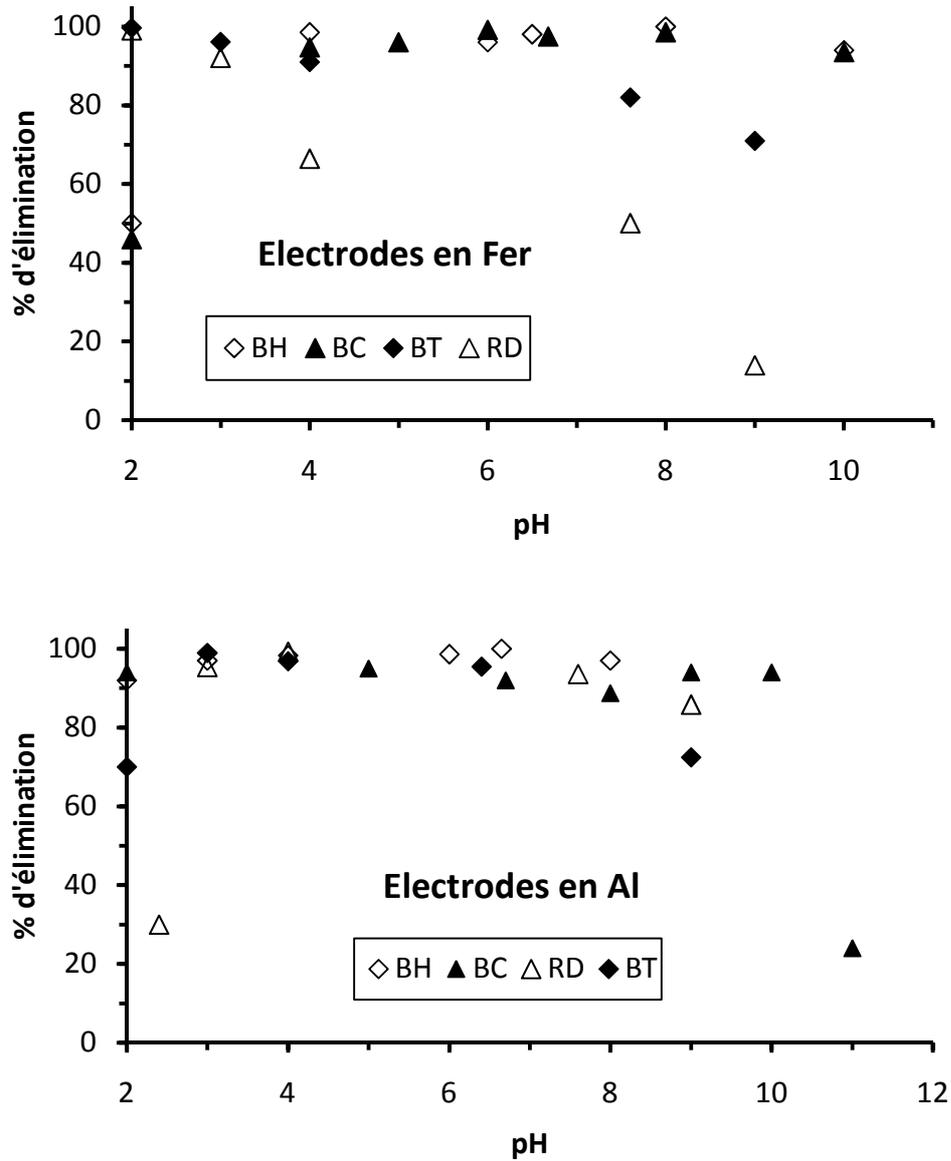


Figure V.6 : Evolution du taux d'élimination de colorants BT, RD, BH et BC en fonction de pH (électrodes en Fer et en Al)

- RD (temps = 2 min ; BT (temps = 3 min)
 $[C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}, I = 1,25 \text{ A}, NaCl = 1 \text{ g/l}, d_i = 2 \text{ cm}]$;
- BH [temps = 12 min ; $C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}$; $d_i = 2 \text{ cm}$; $N = 2, I = 1 \text{ A}$;
 (électrode en Fer : $NaCl = 2 \text{ g/l}$; électrode en Al : $NaCl = 1,5 \text{ mg/l}$).
- BC [temps = 12 min ; $C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}$; $d_i = 2 \text{ cm}$; $N = 2$
 (électrode en Fer : $NaCl = 4 \text{ g/l}$; $I = 2 \text{ A}$; électrode en Al : $NaCl = 1 \text{ mg/l}$; $I = 1 \text{ A}$).

- Dans le cas d'électrodes en aluminium :

Pour les colorants RD et BT, les pourcentages élevés de décoloration sont obtenus à des pH entre 3 et 4, avec des taux maxima de 99 %, à pH = 4 pour le RD et à pH = 3 pour le BT.

Pour les colorants BH et BC, les plus hauts niveaux de décoloration sont obtenus à des pH inférieurs à 7 en moyenne, avec des taux maxima de 100 % à pH = 6,65 (de la solution) pour le BH et 95 % à pH = 5 pour le BC.

L'alcalinisation du milieu est apparemment défavorable dans le cas de traitement par l'aluminium, les ions d'aluminium générés électrochimiquement peuvent former des complexes hydroxo monomériques ou polymériques selon le pH du milieu, et ces complexes ont tendance à polymériser entre le pH = 4 et le pH = 7 [22].

Les résultats donnés dans les figures précédentes nous ont permis d'ajuster les pH initiaux des solutions des quatre colorants traités comme suit :

* pour le colorant Rouge Dianix (RD): - électrodes en fer : pH = 2 ; - électrodes en aluminium: pH = 4.

* pour le colorant Bleu Turquoise (BT): - électrodes en fer : pH = 2 ; - électrodes en aluminium : pH = 3.

* pour le colorant Bleu Hydron (BH): - électrodes en fer : pH = 8 ; - électrodes en aluminium : pH de la solution (pH = 6,7).

* pour le colorant Bleu Cibacron (BC): - électrodes en fer : pH = 6 ; - électrodes en aluminium : pH = 5.

V.2.4. Effet de la concentration en colorant

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du colorant lors du traitement par l'électrocoagulation EC, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants, à savoir : la teneur en sel, l'intensité de courant, le pH initial des solutions, la distance séparant les électrodes ainsi que leur nombre. On fait varier la

concentration des colorants de 10 à 200 mg/l pour les deux types d'électrodes utilisées dans un litre de solution. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'élimination et pour une concentration initiale donnée de colorant (pour chaque colorant et chaque type d'électrodes) à un temps t (figure V.7).

On conclut qu'il y a une meilleure décoloration à une faible concentration de 50 mg/l avec les deux électrodes, puisqu'on obtient, respectivement :

- 98,5 % pour le colorant RD et 100 % pour le BT en 6 min,
- > 99 % pour le BH en 5 min,
- et > 96 % pour le BC en 12 min.

Pour des concentrations élevées en colorant, on obtient une meilleure décoloration, avec les électrodes d'Al pour les colorants RD, BT et BH et avec les électrodes de Fer pour le colorant BC.

On obtient :

- 99 % à 200 mg / l avec les électrodes de Fer pour le BC,
- 99,3 % à 200 mg / l avec les électrodes d'Al pour le BH,
- 98,4 % à 150 mg / l avec les électrodes d'Al pour le colorant BT
- et 97,6 % à 150 mg / l avec les électrodes d'Al pour le colorant RD.

Le traitement par électrocoagulation monopolaire ECM a donné des bons résultats avec l'utilisation des électrodes en aluminium et en Fer pour les quatre colorants utilisés avec une concentration faible, de l'ordre de 10-50 mg / l (colorant), en 5-12 mn. Nous en déduisons que les colorants BT, RD et BH sont éliminés plus rapidement que le colorant BC.

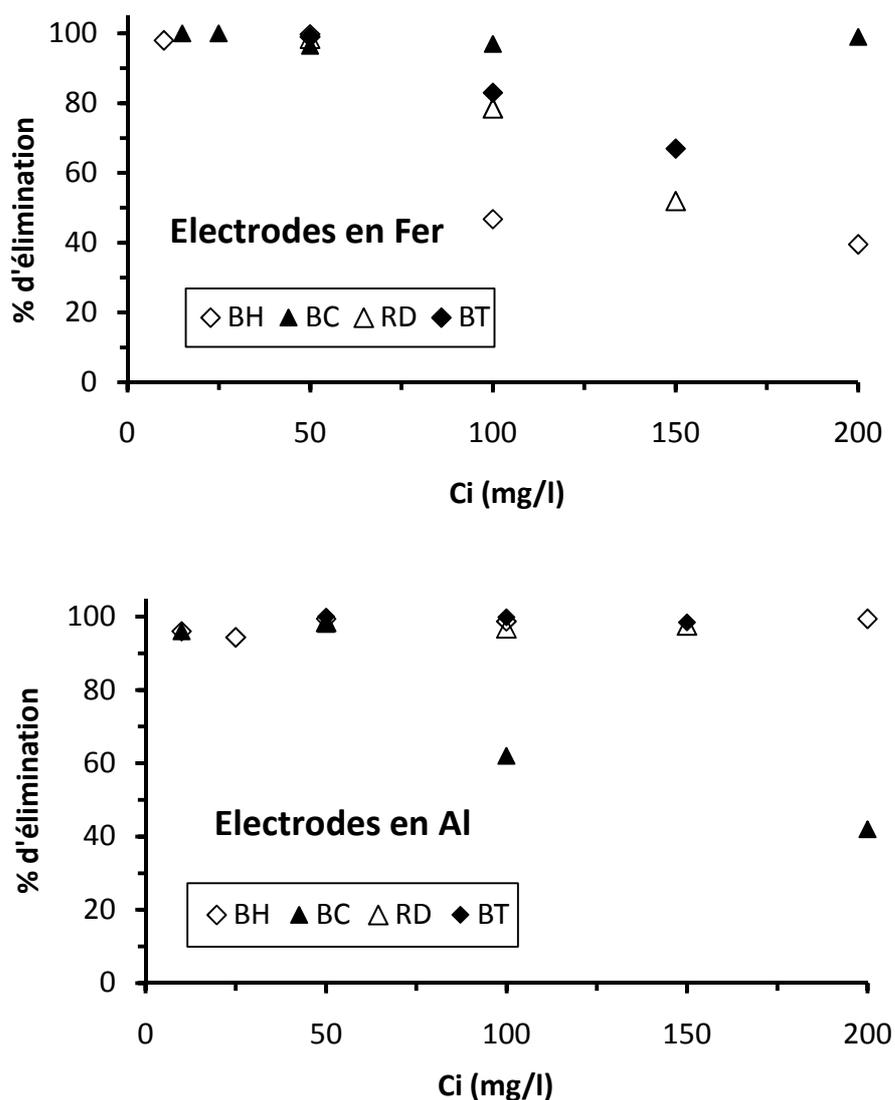


Figure V.7 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la concentration initiale de quatre colorants textiles RD, BT, BH et BC (électrodes en Fe et en Al)

- RD (temps = 6 min) ; BT (temps = 6min)
 $[C_{NaCl} = 1 \text{ g/l} ; I = 1,25 \text{ A} ; Di = 2 \text{ cm} ; pH \text{ de la solution}]$
- BH (temps = 5 min) ; avec électrode en fer : $I = 1 \text{ A} , N = 2 , di = 2 \text{ cm} , NaCl = 2 \text{ g/l} , pH_i = 8$; avec électrode en Al : $I = 1 \text{ A} , N = 2 , di = 2 \text{ cm} , NaCl = 1,5 \text{ g/l} , pH_i \text{ de la solution})$
- BC (temps = 12 min) ; avec électrode en fer : $I = 2 \text{ A} , N = 2 , di = 2 \text{ cm} , NaCl = 4 \text{ g/l} , pH_i = 6$; avec électrode en Al : $I = 1 \text{ A} , N = 2 , di = 2 \text{ cm} , NaCl = 1 \text{ g/l} , pH_i = 5$).

Des différences dans la cinétique de décoloration sont constatées à la lecture de ces graphes. Il apparaît que le traitement de solutions de plus en plus colorées nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination ; ce qui est normal. Ceci peut être dû à la formation insuffisante des complexes d'hydroxydes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de colorants présents à des concentrations élevées [3].

Le traitement par électrocoagulation s'avère très efficace et aboutit à des taux d'élimination des colorants dépassant les 95 % pour les fortes concentrations et même des taux d'élimination atteignant les 100 % d'élimination sont obtenus pour les moyennes et faibles concentrations.

V.2.5. Effet de la distance inter électrode

La distance inter-électrode est aussi un paramètre important à déterminer puisqu'il définit le volume relatif d'électrolyte par unité de surface de l'électrode. De plus, ce paramètre influence directement la chute ohmique IR (chapitre III.2.6.) dans l'électrolyte car celle-ci augmente avec la distance entre électrodes [27].

Pour une intensité donnée, cette chute ohmique peut être réduite soit en rapprochant les électrodes, soit en utilisant une surface plus importante, ou en augmentant la conductivité de la solution [16] ; par suite, on réduit d'avantage la consommation énergétique (la différence de potentielle E_{App} diminue (chapitre III.2.6)) [28].

On fait varier la distance entre les électrodes entre 2, 3 et 4 cm. Nous avons exclu les distances inférieures à 2 cm, à cause du risque de provoquer des courts-circuits suite à l'accumulation des flocs [24].

D'après les résultats obtenus, on trace la courbe donnant le pourcentage d'élimination de la distance inter-électrode à un temps d'électrocoagulation fixe. Les résultats sont donnés sur la figure V.8. Il apparaît que des distances supérieures à la distance inter-électrodes de 2 cm engendrèrent des variations négatives dans les cinétiques de décoloration. Il y a ralentissement dans celles ci mais aussi une diminution du taux maximal d'élimination des colorants, quand la distance est augmentée, ce qui est plausible.

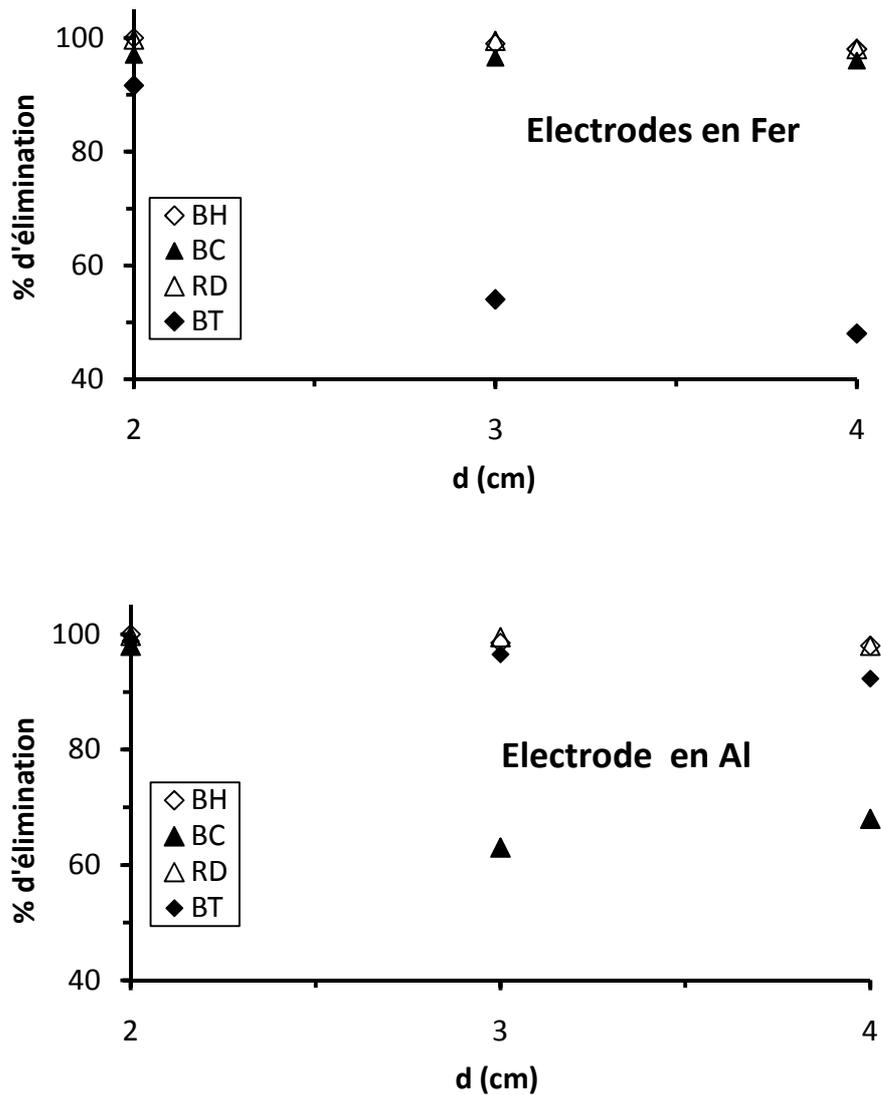


Figure V.8 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la distance inter-electrode de colorants RD , BT, BT et BC (électrodes en Fe et en Al)

- RD : electrode en Fer (temps = 3 min) ; electrode en Al (temps = 3 min) ;
 - BT : électrodes en Fer et en Al (temps = 4 min)
 [$C_{RD} = 50 \text{ mg/l}$; $\text{NaCl} = 1 \text{ g/l}$; $I = 1,25 \text{ A}$; pH de la solution]
- BH : $C_i = 50 \text{ mg/l}$; $N = 2$; $I = 1 \text{ A}$; temps = 3 min (électrodes en Fe : $\text{NaCl} = 2 \text{ g/l}$, $\text{pH}_i = 8$; électrodes en Al : $\text{NaCl} = 1,5 \text{ g/l}$, pH_i de la solution)
- BC : $C_i = 50 \text{ mg/l}$, $N = 2$, temps = 12 min (électrodes en Fe : $\text{NaCl} = 4 \text{ g/l}$, $I = 2 \text{ A}$, $\text{pH}_i = 6$; électrodes en Al : $\text{NaCl} = 1 \text{ g/l}$, $I = 1 \text{ A}$, $\text{pH}_i = 5$)

Pour le RD, au bout de 3 min, il y a diminution de 100 % à 98 % d'élimination pour les deux types d'électrodes de 2 à 4 cm.

Pour le BT, c'est plus remarquable surtout avec le Fer où une réduction de 44 % est enregistrée en 4 min de traitement avec la distance de 4 cm séparant l'anode et la cathode.

Pour le BH, au bout de 3 min, il y a diminution de 100 % à 98 % d'élimination du BH pour les deux types d'électrodes de 2 à 4 cm.

Pour le BC, c'est plus remarquable surtout avec l'aluminium où une réduction de 30 % est enregistrée en 12 min de traitement avec la distance de 4 cm.

Il se trouve ainsi que la distance idéale dans notre cas soit de 2 cm entre l'anode et la cathode, elle sera donc maintenue à cette valeur pour la suite de l'étude. Cette distance (2 cm) est celle qui est généralement recommandée par plusieurs auteurs [7,8,24,25].

V.2.6. Effet du nombre d'électrodes, ECB :

Golder et Ayhan, estiment que l'utilisation du mode en série est plus judicieux et conseillent, en outre, le fonctionnement bipolaire car celui-ci ne nécessite le branchement que de deux connexions (quel que soit le nombre d'électrodes), il en donc une moindre consommation électrique [33,34].

Après l'optimisation des paramètres les plus importants influençant le bon fonctionnement de l'électrocoagulation monopolaire ECM (deux électrodes seulement), nous avons retenu les optima des différentes conditions opératoires précédemment étudiées et nous avons essayé d'améliorer d'avantage l'efficacité du traitement par une augmentation du nombre d'électrodes sacrificielles en connectant celles-ci en mode bipolaire et ceci dans le but de réduire la consommation du courant électrique.

Pour chaque type de colorant et d'électrodes, le courant est maintenu constant ; un même essai est répété en faisant varier le nombre d'électrodes bipolaires de 1 à 4 pour les colorants (RD, BT) et de 1 à 5 pour les colorants (BH, BC), autrement dit le nombre total d'électrodes est de 2 à 6 (2 à 7). Nous rappelons que les électrodes sacrificielles supplémentaires sont placées entre les deux électrodes monopolaires et celles-ci se trouvent être les seules connectées à la source de courant. Nous parlons dans ce cas d'électrocoagulation bipolaire (ECB). Dans ce cas, la surface des électrodes dissoutes est fortement augmentée avec le nombre d'électrodes et la densité de courant (i) diminue, selon l'équation: $i = I / S$ (A/m^2) (I : l'intensité de courant, S : surface des électrodes, i : densité de courant).

Dans un premier temps, on a étudié l'influence du nombre d'électrode (N) en fonction de taux d'abattement de la couleur pour le RD et BT (Tableau V.2).

Tableau V.2 : Influence du nombre d'électrodes (en Fer et en Al) en fonction de % d'élimination ($C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}$; $I = 0,2$; $Di = 2 \text{ cm}$; $pH = 6,3$; le sel 1g)

Colorants	RD		BT	
t (min)	2	4	3	5
Electrodes	<i>Al</i>	<i>Fer</i>	<i>Al</i>	<i>Fer</i>
<i>N</i>	% E			
2	60,0	50,0	91,7	48,2
3	65,8	60,0	92,0	66,6
4	89,2	74,0	98,1	56,6
5	94,0	94,0	99,5	80,6
6	99,9	99,4	99,5	99,4

Nous constatons une décoloration totale lorsque le nombre d'électrodes (N) bipolaire est égal à six pour les deux colorants.

On a aussi étudié l'influence du nombre d'électrode (N) sur les temps à 90 % d'élimination ($T_{90\%}$) des électrodes en Fer et en Al, pour ces colorants (figure V.9).

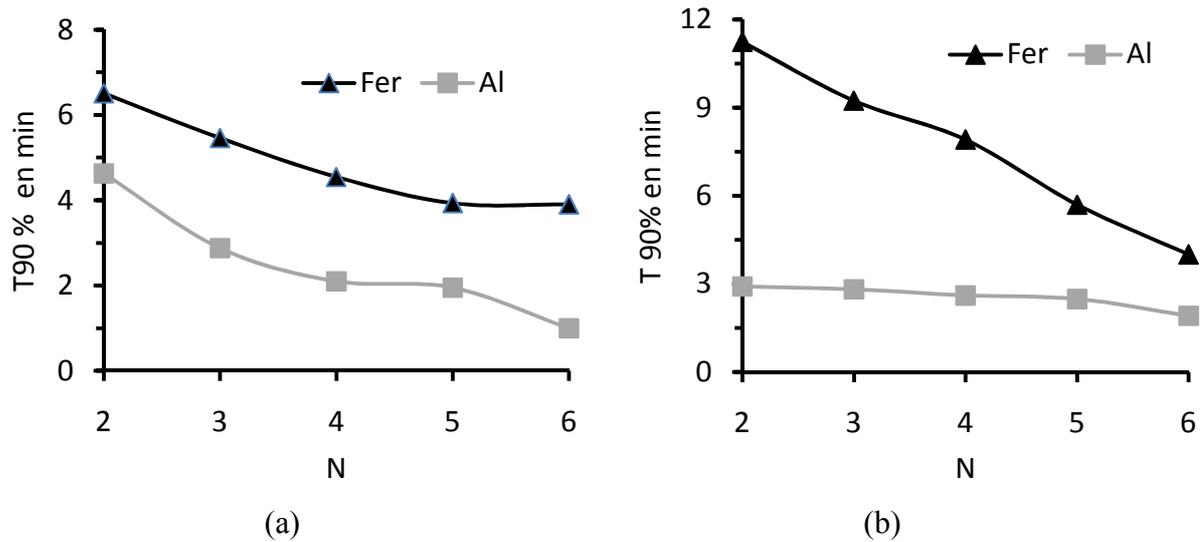


Figure V.9 : Influence du nombre d'électrodes sur le T (90%) en utilisant les électrodes en Al et en fer ($C_{colorant} = 50 \text{ mg/l}$; $I = 0,2 \text{ A}$; $d = 2 \text{ cm}$; $pH = 6,3$; le sel $1g$) ;
(a) RD ; (b) BT).

Nous constatons une accélération de la cinétique de décoloration lorsque le nombre d'électrodes (N) bipolaire augmente pour les deux colorants. Par exemple, pour le RD (figure V.9-a), le temps de décoloration diminue de 4.5 à 1 mn pour les électrodes d'Al; et de 6.5 à 4 mn pour les électrodes du fer. De même, pour le BT (figure V.9-b), le temps de décoloration diminue de 3 à 2 mn avec les électrodes d'Al ; et de 11mn à 4 mn pour les électrodes du fer. On conclue une cinétique importante avec six électrodes de fer et d'Al pour les deux colorants. Exception faite pour le cas de la décoloration du bleu turquoise avec les électrodes d'Al, après quatre électrodes. La cinétique de décoloration n'est pas amélioré, ce qui dénote qu'il y a un nombre d'électrodes optima à utiliser.

D'après les figures (V.10 et V.11), nous voyons clairement, l'augmentation de la surface des électrodes avec le nombre d'électrodes, et la diminution de temps à 90 % d'élimination ($T_{90\%}$) et la densité de courant (i). On conclue qu'avec six électrodes, pour les deux colorants, la densité de courant diminue, de 23 A/m^2 ($N = 2$) à 4.59 A/m^2 ($N = 6$) pour une intensité de $0,2 \text{ A}$, avec les électrodes d'Aluminium et de Fer. Donc, l'ECB résulte une moindre consommation électrique.

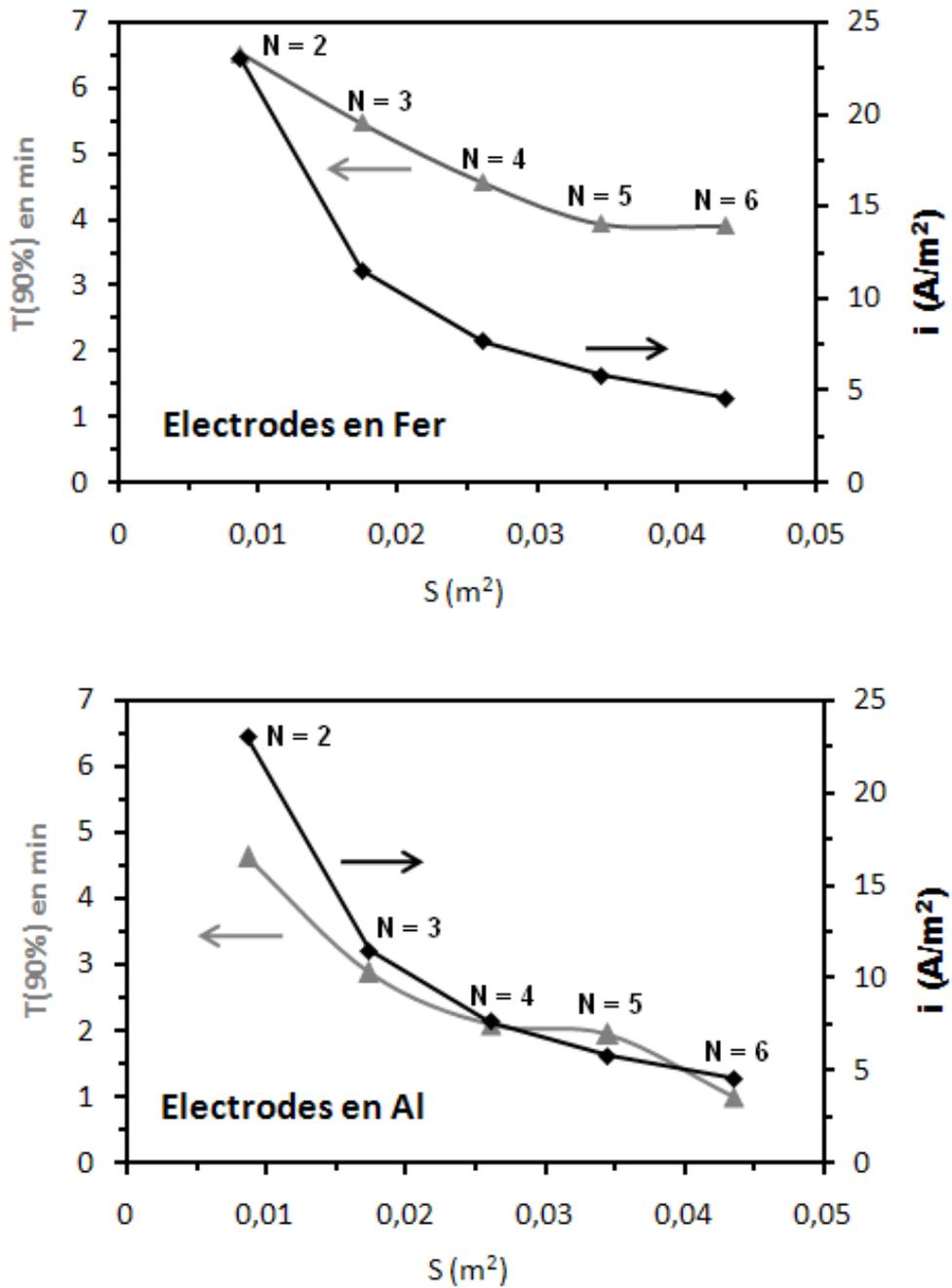


Figure V.10 : Variation de la densité de courant (i) et du Temps à 90 % d'élimination ($T_{90\%}$) du colorant RD en fonction de la surface des électrodes

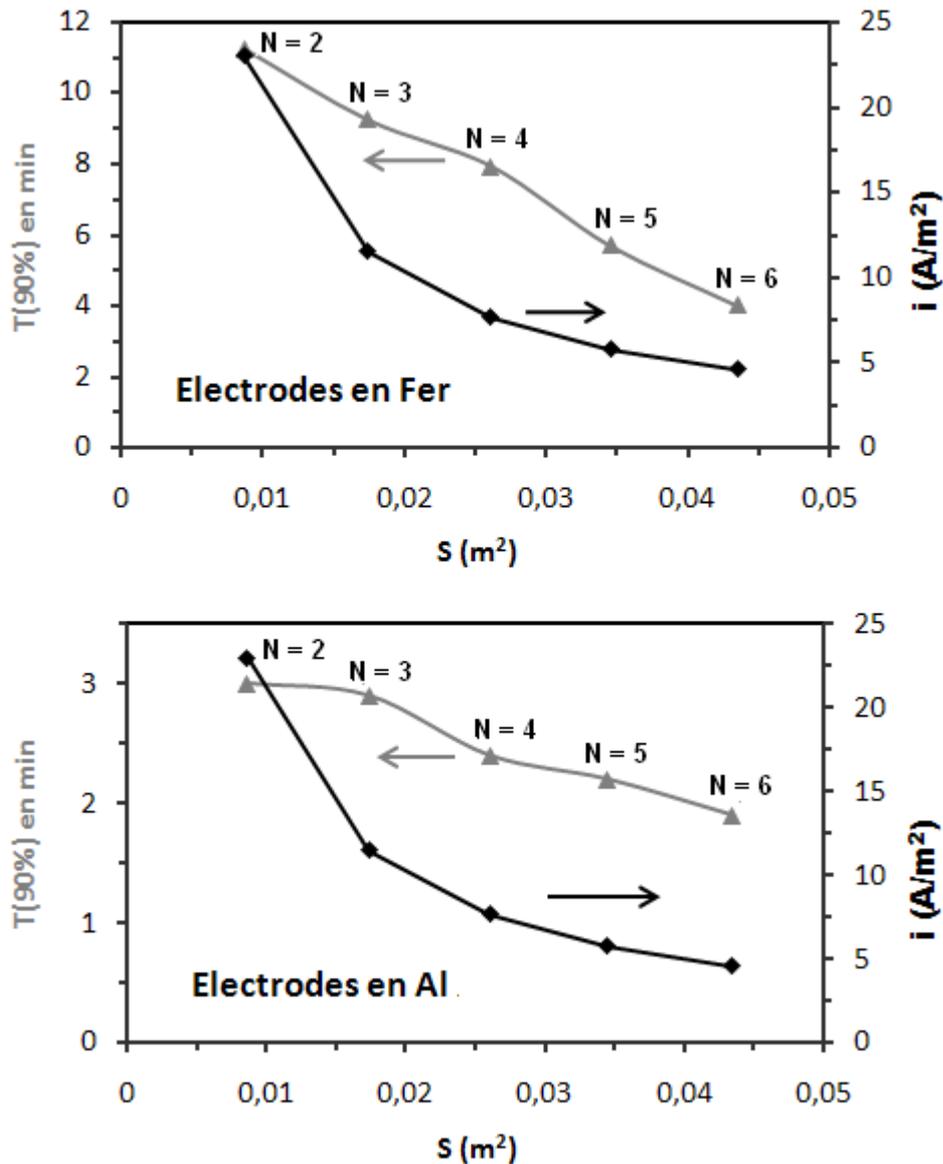


Figure V.11 : Variation de la densité de courant (i) et du temps à 90 % d'élimination ($T_{90\%}$) du colorant BT en fonction de la surface des électrodes

Pour les colorants BH et BC, on a tracé les graphes qui donnent les taux de décoloration et la densité du courant appliqué, à $t = 5$ mn pour BH, et à $t = 6$ mn pour le BC, en fonction de la surface des électrodes, (figures V.12 et V.13). Nous voyons bien que l'augmentation de la surface des électrodes permet une augmentation du taux d'élimination des colorants et une baisse de la densité de courant utilisée. Par exemple, pour le colorant BH, sa densité de courant diminue de $54 A/m^2$ ($N = 2$) à $10,7 A/m^2$ ($N = 6$), à $0,3 A$ pour les électrodes d'Aluminium.

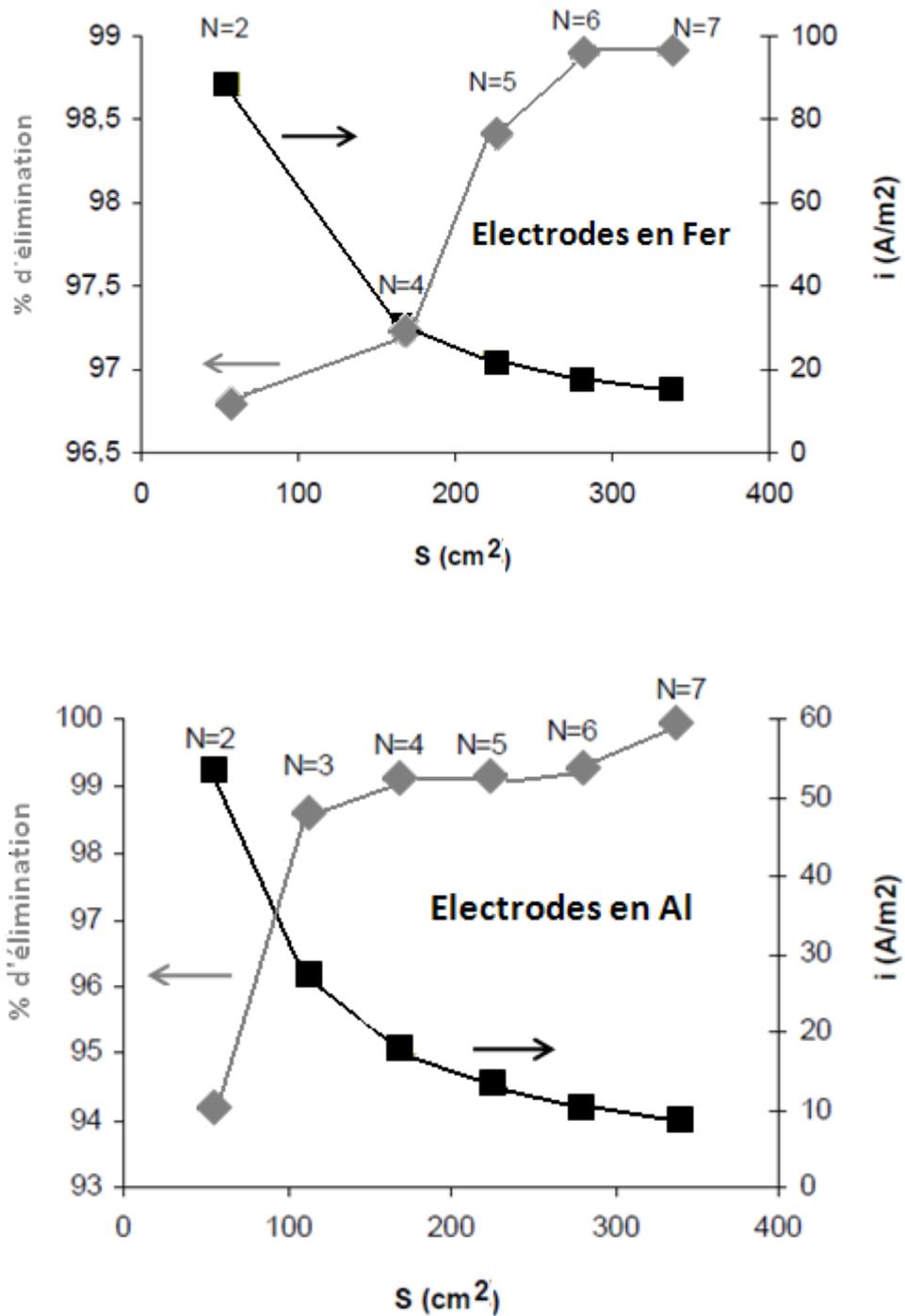


Figure V.12 : Pourcentage d'élimination et densité de courant du BH en fonction de la surface des électrodes ; temps = 5 min ; Fe ($I = 0,5 A$), Al ($I = 0,3 A$)

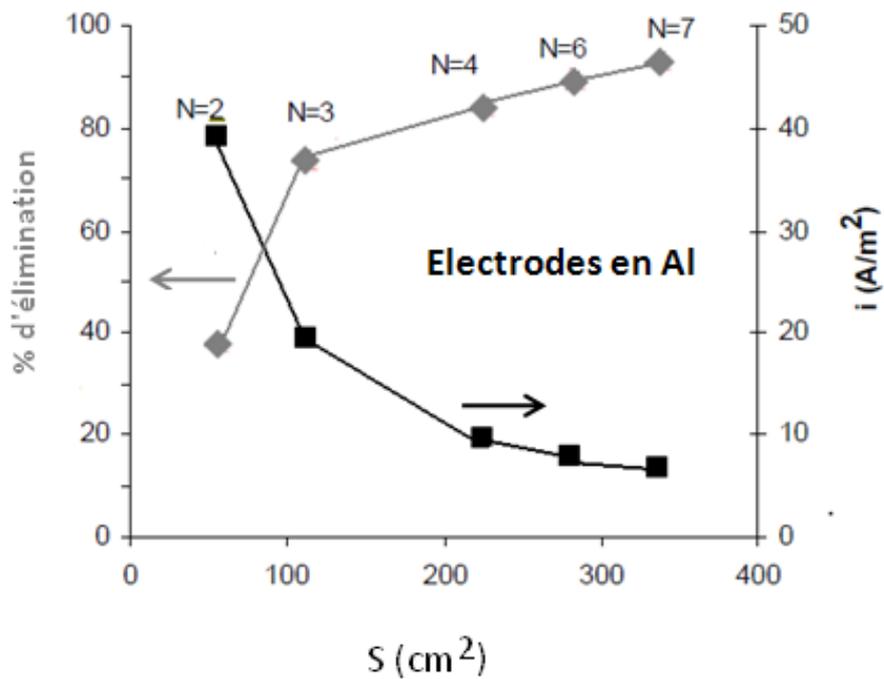
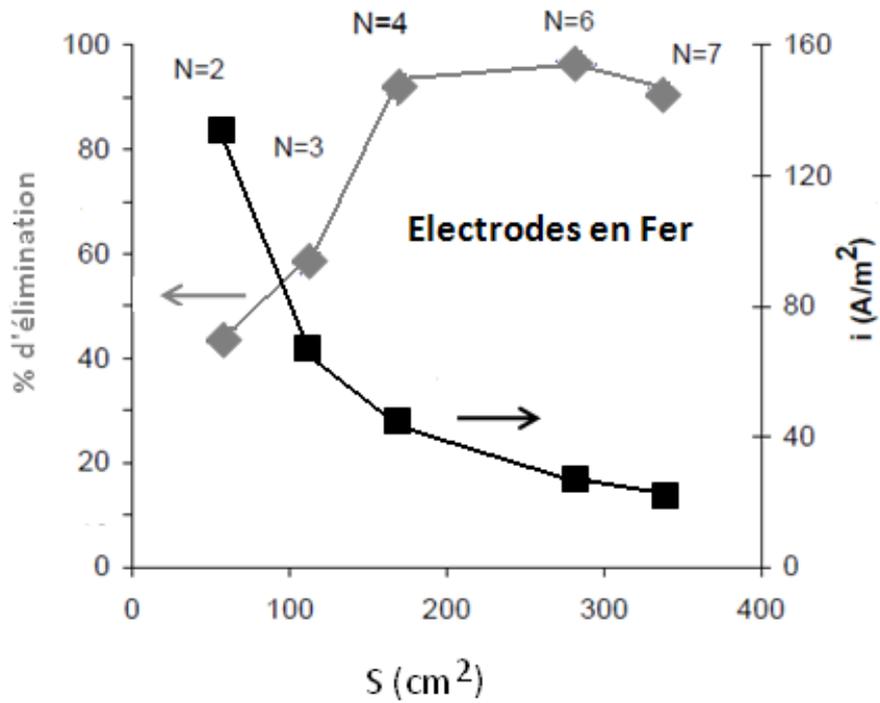


Figure V.13 : Pourcentage d'élimination et densité de courant du BC en fonction de la surface des électrodes, temps = 6 min, Fe, $I = 0,75A$, Al, $I = 0,22A$.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence la réduction du temps réactionnel nécessaire pour atteindre les pourcentages maxima en moyenne (95 %) pour les deux types d'électrodes utilisées par application de l'EC bipolaire sur les figures (V.14 et V.15), par rapport à l'électrocoagulation classique (ECM). Nous constatons une accélération de la cinétique de décoloration lorsque le nombre d'électrodes sacrificielles est augmenté.

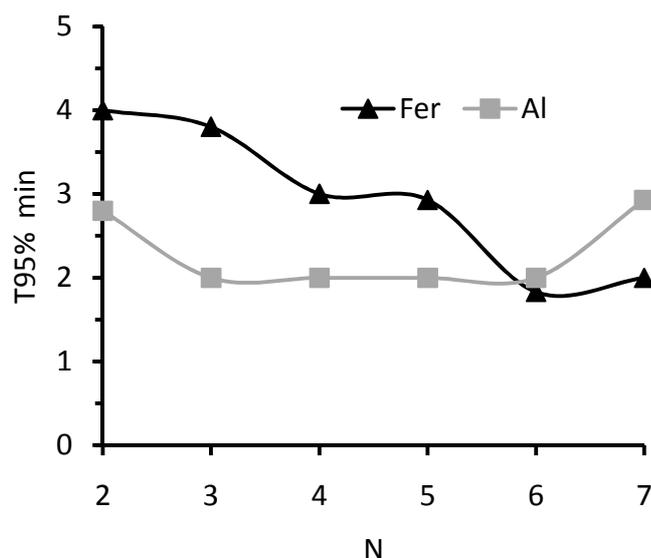


Figure V.14 : Evolution du temps nécessaire pour 95 % d'élimination du BH en fonction du nombre d'électrodes en Fe et en Al

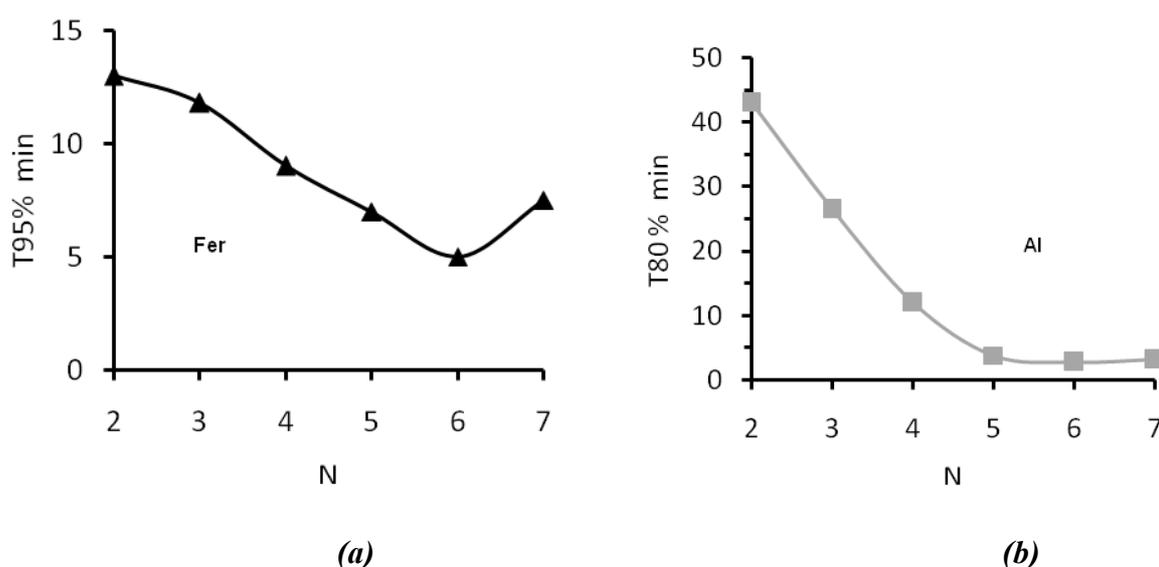


Figure V.15 : Evolution des temps nécessaires pour 95 % et 80 % d'élimination du BC en fonction du nombre d'électrodes en Fe (a) et en Al (b)

Par exemple, pour avoir 80 % d'élimination du BC par électrodes en aluminium, nous avons un temps de, 3 min avec 7 plaques (ECB), et plus de 40 min avec 2 plaques (ECM) dans les mêmes conditions opératoires, mais surtout avec la même intensité du courant appliqué. Une stabilisation est observée à partir de 3 électrodes d'aluminium dans le cas du BH, donc un apport supplémentaire en celles-ci serait sans effet améliorant sur l'efficacité du traitement. Dans le cas des colorants BH et BC, une augmentation dans les temps à 80 % et 95 % est enregistrée quand le nombre d'électrodes total passe de 6 à 7. Ceci nous a permis de déduire qu'il y a un certain nombre optimum d'électrodes à utiliser.

Donc, par l'utilisation de l'ECB, la surface des électrodes dissoutes et le taux de décoloration sont fortement augmentées, le potentiel de dissolution E_{App} (chapitre III.2.6) de l'anode et la densité de courant sont réduites ; par suite, la distribution des agents coagulants est plus efficace. L'emploi d'électrodes bipolaires limite aussi les réactions indésirables de réduction ou de déposition de substances élémentaires à la cathode [19,26].

V.2.7. Application de l'électrocoagulation à un rejet réel

Après les expériences menées sur des solutions synthétiques, nous avons appliqué le procédé d'ECB (Electrocoagulation Bipolaire) à des effluents textiles.

Le premier rejet (rejet 1), prélevé dans une unité de production de textile COTITEX à draa-Ben Khadda Tizi-Ouzou, et ceci juste après le procédé de teinture par un mélange de 14 colorants :

- Colorants pigmentaires (Jaune imperant KR, Rouge imperant KB, Bleu imperant KB, Noir printofix HTR) ;
- Colorants réactifs (Noir Ciba PGR, Bleu Ciba P3R, Rouge Ciba P4B, Bleu marine Foron RD-RLS, Rouge palanil 3BLS, Violet Drimaren) ;
- Colorants au soufre (Bleu marine cassulfon BRH, Noir bezoxyl BRA) ;
- Colorants dispersés (Bleu marine fonron RD BLS, Noir dianix).

Le pH du rejet au prélèvement était de 8. La quantité du sel ajouté est de 1g dans un litre de solution, La distance inter-électrodes est de 2 cm, le nombre d'électrodes est de 6 plaques, le pH = 4 (Al), pH = 2 (Fer) et pH = 8 de la solution pour les deux électrodes ; l'intensité de courant = 0.2 A ; nombre d'électrodes = 6 (fer ou Al) ; distance inter - électrodes = 2 cm.

Les résultats (figure V.16) montrent ainsi la variation suivante :

- Avec les électrodes en Fer, nous constatons que le taux maximal d'élimination le plus élevés est de 99 % au milieu alcalin (pH = 8, pH du rejet) après 14 min. Après ajustement de pH à 2, le taux d'élimination n'a pas beaucoup varié (98,4 %), mais le temps de traitement a doublé (28 min).
- Avec les électrodes en Al, on obtient 95,5 % à pH = 8 (pH du rejet) après 18 min, et 96 % à pH = 4 après 17 min. Donc l'effet de pH n'a pas influencé sur le taux d'élimination et sur la cinétique de la réaction avec Al.

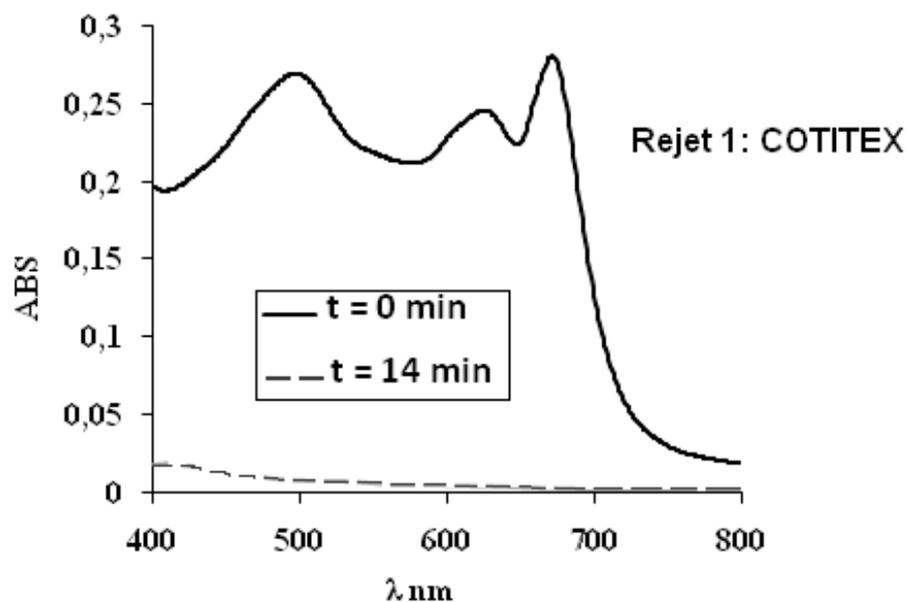


Figure V.16 : Spectre UV/VIS de rejet 1, pH = 8 ; électrodes en Fer ; I = 0,2 A ; di = 2 cm ; NaCl = 1 g/l, t = 14 min.

Le deuxième rejet (rejet 2) a été ramené de l'unité Fital© sise à Bab Ezzouar à l'Est d'Alger, unité textile spécialisée dans le tissage des couvertures. L'échantillon a été prélevé à la sortie de l'unité de fabrication. Ce rejet n'a pas été mélangé aux eaux vannes issues de l'unité en question. La coloration du rejet est dû essentiellement à l'emploi de trois colorants basiques, le Bleu Sandocryl, le Jaune Sandocryl et le Rouge Sandocryl.

Dans ce cas, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes:

- pH initial = 5,2 (du rejet) ;
- nombre d'électrodes = 6 (fer ou aluminium) ;
- distance inter électrodes = 2 cm ;
- intensité de courant (0,5 A ou 1A).

L'absorbance du rejet à différents moments du traitement a été analysée, nous donnons les spectres avant traitement et après 80 min de traitement, qui montrent bien que celle-ci diminue au cours du procédé d'électrocoagulation ce qui reflète la disparition des colorants initialement présents dans l'effluent.

D'après le spectre UV/visible (figure V.17), nous constatons la disparition complète des bandes à 525 nm et 605 nm avec les électrodes en Fer et en Al. Sous 0,5 A, nous avons un taux d'élimination le plus élevés à 95 % après 80 min de réaction avec les électrodes de Fer. Sous 1 A, un taux d'élimination maxima de 98 % est enregistré avec les électrodes en aluminium après 80 min.

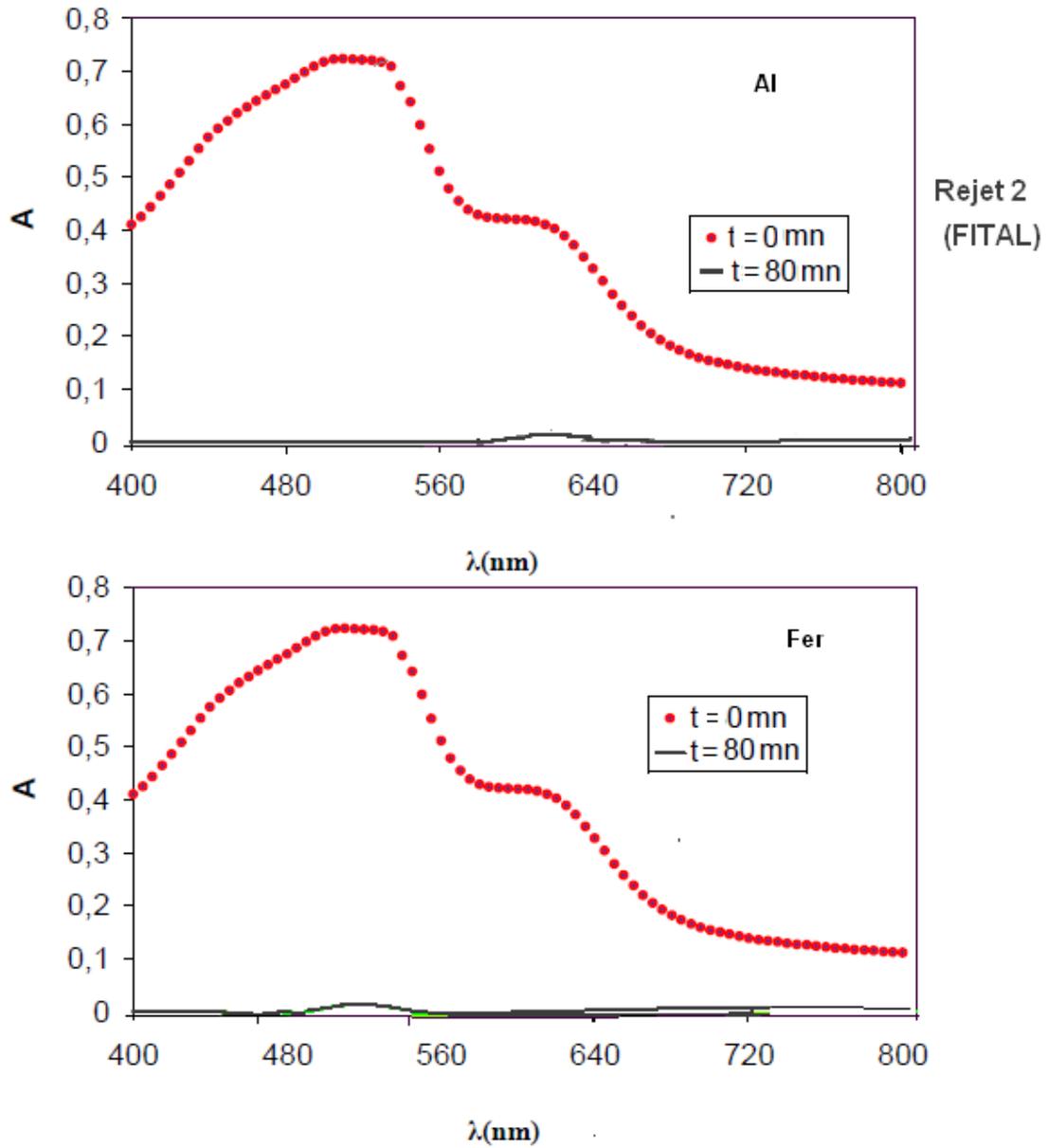


Figure V.17: Spectre UV/VIS de rejet 2, $pH_i = 5,2$; $N = 6$; $d_i = 2cm$;
électrodes en Fer, $I = 0,5 A$, électrodes en Al, $I = 1A$.

V.3. Conclusion

Nous avons ainsi appliqué l'électrocoagulation bipolaire (ECB) pour l'élimination de quatre colorants, très utilisés dans l'industrie textile, appartenant à trois classes : colorant de cuve (Bleu hydron BH), colorants réactives (Bleu Cibacron BC et Bleu Tourquoise BT) et colorant dispersée (Rouge Dianix RD). Elle nous a permis d'augmenter la surface dissoute des électrodes sacrificielles pour une meilleure élimination des colorants et de réduire l'intensité du courant appliqué en un temps réactionnel très court avec les électrodes en fer dans un milieu acide ou alcalin. La différence dans les taux d'élimination obtenus entre les quatre colorants est particulièrement due à la différence de leur caractère de solubilité dans le milieu aqueux ; en effet, le BH et le RD sont peu solubles dans l'eau, donc plus facilement éliminable que le BC et BT qui sont très soluble.

Concernant la nature des électrodes utilisées, nous avons déduit que les niveaux les plus élevés de décoloration sont obtenus avec les électrodes en fer ($\text{pH} \leq 8$). L'électrocoagulation bipolaire (ECB) permet donc de réduire, la densité du courant (i), le temps nécessaires et la masse du métal dissoute, pour une bonne décoloration par rapport à l'électrocoagulation monopolaire (ECM).

Par exemple, pour le rouge Dianix (RD), avec électrodes d'Al :

- Le courant diminue de 1,25 A à 0,2 A, la densité de courant diminue de $143,68 \text{ A/m}^2$ à $4,59 \text{ A/m}^2$, par suite, la consommation énergétique est moindre (chapitre III.2.6) ;
- le temps diminue de 4 min à 2 min, pour une décoloration totale.

Après avoir optimisé les conditions optimales, on a appliqué l'électrocoagulation bipolaire ($N = 6$) sur des rejets réels, avec les électrodes en fer et en aluminium. Nous avons constaté que la meilleure élimination ($\geq 98 \%$) est réalisée avec les deux électrodes, selon le type de colorants.

Par exemple :

- pour le rejet 1, on a trouvé 99 % avec les électrodes en Fer à pH de rejet égal à huit, après 14 min, intensité de courant de 0,2 A. .
- pour le rejet 2, nous avons pu atteindre jusqu'à 98 % de son élimination avec les électrodes en aluminium après 80 min, l'intensité de courant de 1 A et pH initial de rejet 5,2.

En égard à ce qui précède, l'élimination peut être considérée comme une technique fiable de traitement d'eaux usées industriels.

La consommation énergétique de cette unité d'électrocoagulation bipolaire est donc moindre. Ceci laisse présager que la consommation énergétique d'une unité d'électrocoagulation à l'échelle réelle sera aussi faible d'autant plus si elle est optimisée pour diminuer la résistance ohmique au cœur de la cellule électrolytique. Cette faible consommation énergétique est pour le moins attrayante pour un client désireux de se doter d'un système efficace et économique.

Les inconvénients de l'électrocoagulation bipolaire (ECB), se limitent au fait que les électrodes se dissolvent dans l'eau usée après oxydation, ce qui nécessite leur remplacement régulier et conduit à une perte d'efficacité de la cellule; de même que l'utilisation de l'énergie électrique peut revenir cher pour certain pays. Toutefois, la mise en œuvre de cette technique n'est possible que grâce à la bonne gestion et à la séparation des différents effluents de l'usine.

En effet, les procédés utilisés qu'ils soient chimiques ou électrochimiques produisent tous des quantités non négligeables de boues qui ne trouvent pas de débouchés et dont la gestion est difficile. On pense qu'en utilisant l'électrocoagulation, on peut arriver à régler le problème de la pollution organique dans les rejets industriels textiles. En effet, les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Il est donc nécessaire d'éliminer la pollution en amont, avant tout rejet.

Une étude ultérieure de recherche sur la co-précipitation des colorants par l'hydroxapatite (HAp), devrait permettre une amélioration des conditions opératoires et conduire à une meilleure maîtrise de la gestion des déchets générés par l'industrie textile. C'est pourquoi la 2^{ème} partie de cette étude (chapitre VI, VII et VIII) lui est consacrée.

Références

- [1] <http://www.1819.be/fr/content/eaux-us%C3%A9es-normes-de-rejet-taxation-captation>
- [2] Vlyssides A. G., K. Karlis P., Zorpas A.A., Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes. *Environ. Int.* (1999). Vol.25. pp. 663-670.
- [3] Mollah M.Y.A., Pathak S.R., Patil P.K., Vayuvegula M., Agrawal T.S., Gomes J.A., Kesmez M., Cocke D.L. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 165-171.
- [4] Kobyas M., Can O.T., Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 163-178.
- [5] Can O.T., Bayramoglu M., Kobyas M. Decolourisation of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 3391-3396.
- [6] M. Yousuf., A. Mollah. Electrocoagulation (EC)-Science and application. *Journal of Hazardous Materials* 2001, B84, pp29-41.
- [7] Bayramoglu M., Kobyas M., Can O.T., Sozbir M. Operating cost analysis of Electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2004, 117- 125.
- [8] Daneschvar N., Ashassi-sorkhabi H., TIZPAR A. Decolourization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 2003, 153-162.
- [9] Zaroual Z., Azzi M., Saib N., Chainet E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 73-78.
- [10] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L. Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 29-41.
- [11] Treherne G., Cessac J. *Chimie*. Edition Fernand Nathan, Paris, 1966.
- [12] Cross A., Arribet G. *Initiation à la chimie moderne*. Edition Eugene Belin, Paris, 1969.
- [13] Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 199-210.
- [14] Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A. The future of electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 2005, 355-367.
- [15] Kobyas M., Demirbas E., Can O.T., Bayramoglu M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 183-188.
- [16] Kobyas M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 2006, 201-211.
- [17] Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.E. Treatment of electropolating Wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 207-213.
- [18] Daneshvar N., Khataee A.R., Djafarzadeh N. The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolourization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 1788-1795.

- [19] Daneshvar N., Ashassi Sorkhabi H., Kasiri M.B. Decolourization of dye solution Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 55-62.
- [20] Pletcher D., F.C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*, second édition, Chapman and Hall, London, 1990.
- [21] NEFF D. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 2003.
- [22] Gurses A., Yalcin M., Dogar C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Management*, 2002, 491-499.
- [23] Edeline F. *L'épuration physico- chimique des eaux*. Editions Cebedoc, Liège, 1996.
- [24] Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*, 1998, 1604-1612.
- [25] Muruganathan M., Bhaskar R., Prabhakar S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Separation and Purification Technology*, 2004, 69- 75.
- [26] Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 1176–1182.
- [27] Wang, J. *Chemical Reviews* 2007, 108, 814
- [28] Inoussa Zongo Thèse Doctorat, Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie ; (INPL) Université Nancy (2009)
- [29] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 2449–2455 (2002).
- [30] M. Kobya, E. Demirbas, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 132, 183–188 (2006).
- [31] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation : economical evaluation, *Chem. Eng. J.*, 128, 155–161(2007).
- [32] Mounir BENNAJAH, These doctorat (2007) Traitement des rejets industriels liquide Par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, institut national polytechnique de Toulouse.
- [33] A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray, removal of trivalent chromium by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, in press 33-41, (2007).
- [34] I. Ayhan Şengil, Mahmut özacar, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 137, 1197-1205 (2006).
- [35] I. Zongo, J. Wéthé, B. Merzouk, A. Hama Maïga, Traitement De Deux Effluents Textiles et D'un Effluent Simulé De Tannerie par Électrocoagulation : Etude Énergétique et Effet Des Paramètres Opératoires sur le Traitement Des Polluants ; *European Journal of Scientific Research* ; ISSN 1450-216X Vol.62 No.2 (2011), pp. 216-235
- [36] I. Zongo, Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement d'un effluent textile et d'un effluent simulé de tannerie, Thèse de doctorat de l'INPL, Nancy, France, (2009) 223p.

INTRODUCTION

Le chapitre V précédent a été consacré à l'élimination des colorants textiles par électrocoagulation. Nous avons travaillé avec quatre types de colorants (rouge dianix HBSL, Bleu turquoise P-GR, Bleu hydron R, Bleu cibacron P-3R), pour lesquels le taux de décoloration a atteint 100 %. Au cours de cette étude, nous avons également montré qu'un rejet réel peut également être traité en vue d'une élimination totale.

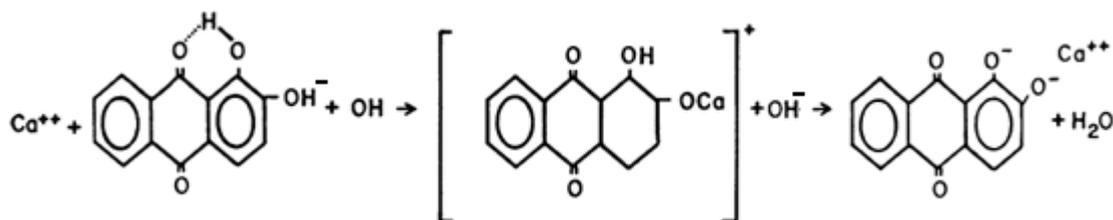
Vu les inconvénients de cette méthode (consommation d'électrodes, de l'énergie), nous avons opté pour une méthode simple, efficace et économique (coprécipitation avec l'apatite). Cette nouvelle voie de recherche nous a permis d'optimiser l'élimination des colorants par adsorption versus coprécipitation sur des phosphates de calcium.

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (hydroxyapatite synthétique/colorant). Nous avons choisi pour ce but le rouge d'alizarine (ARS) qui est une molécule de référence. D'autres colorants textiles commerciaux représentant des familles de colorants textiles (réactifs, dispersée, de cuve et direct), ont aussi été traités par cette méthode.

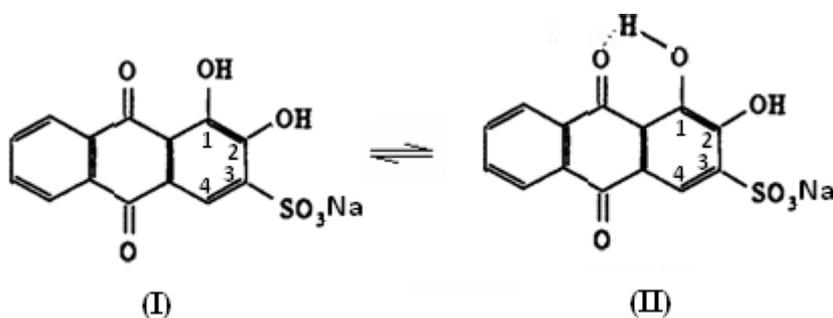
Bref historique sur l'alizarine et le rouge d'alizarine :

L'alizarine est un colorant rouge d'origine végétale, extrait de la racine de la garance des teinturiers, une plante vivace de la famille des Rubiacées, autrefois largement cultivée pour la teinture qu'elle fournissait. Sa structure est établie de longue date puisque c'est l'un des tout premiers colorants organiques synthétisés par les chimistes au XIX^e siècle ; on rapporte son utilisation dès 1915 [1]. Myers a rapporté que l'alizarine se combine avec l'os minéral comme l'hydroxyapatite mais également avec d'autres sels contenant du calcium, comme le fluorure de calcium CaF_2 [2]. Cet auteur a montré aussi que le phosphate interfère avec l'alizarine puisque sa présence empêche l'alizarine de se fixer à la surface de l'apatite. Il a été déduit que l'alizarine a une bonne affinité pour le calcium, donc il y a formation d'un chélate par réaction d'un calcium à la surface de l'apatite avec les deux OH adjacents de l'alizarine. Le Ca forme un cycle à 5 membres stable et insoluble.

Puchtler Holde et al [3], ont montré que la molécule d'alizarine peut se dissocier par pertes successives des 2 hydrogènes hydroxy pour former un sel de calcium d'alizarine.

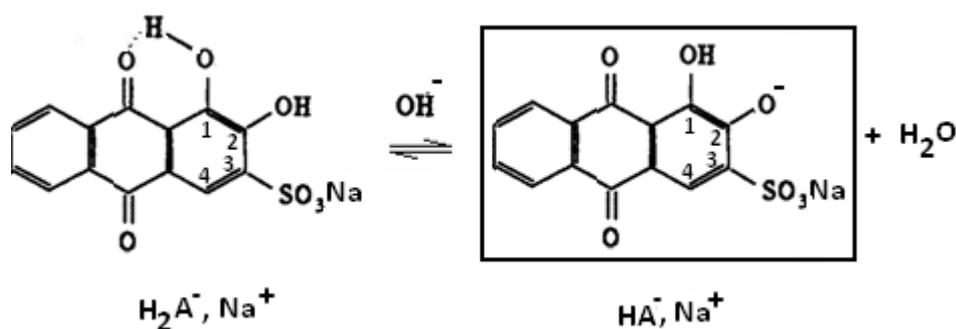


Le rouge d'alizarine S (ARS) est une alizarine sulfoconjuguée (dioxyanthraquinone ou sodium 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-Sulfonate). C'est une oxyquinone. Le groupe quinonine est un chromophore acide très énergétique : c'est donc un colorant acide (pH du rouge d'Alizarine : de 4,6 à 6,3). C'est une anthraquinone qui se prépare facilement de manière synthétique. Ce colorant est connu comme réactif de coloration des os d'embryons de mammifères et des squelettes des petits vertébrés en tant qu'agent chélatant des cations ; elle est utilisée dans les laboratoires d'analyses biochimiques pour déterminer - quantitativement, par colorimétrie - la présence de dépôts calciques par les cellules de la lignée osseuse. Dans la pratique clinique, elle est également utilisée pour maculer le liquide synovial, afin de permettre l'accès aux cristaux de phosphates de calcium. La présence des 2 groupements hydroxy en positions 1 et 2 par rapport à l'oxygène quinoïde convient pour la formation d'un chélate par réaction d'un calcium à la surface de l'apatite avec les deux OH adjacents, avec la possibilité de formation des 2 isomères (I) et (II) :

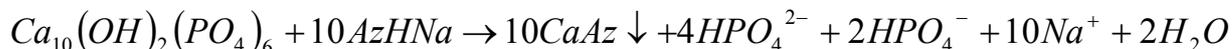


La position du groupe hydroxy-1 est essentielle pour la liaison avec l'os minéral. Quant au groupe hydroxy-2, il semble que sa position dans le cycle aromatique n'a

pas d'influence sur l'interaction de l'alizarine par adsorption ; la forme (II) impliquant un seul groupe hydroxy en position 1 se lie bien à l'apatite mais uniquement en milieu fortement basique qui stabilise l'hydrogène dans cette position 1 et facilite la formation d'un chélate par ionisation de cet hydrogène. La présence d'un groupe sulfonate en position 3 augmente la réactivité de la molécule.

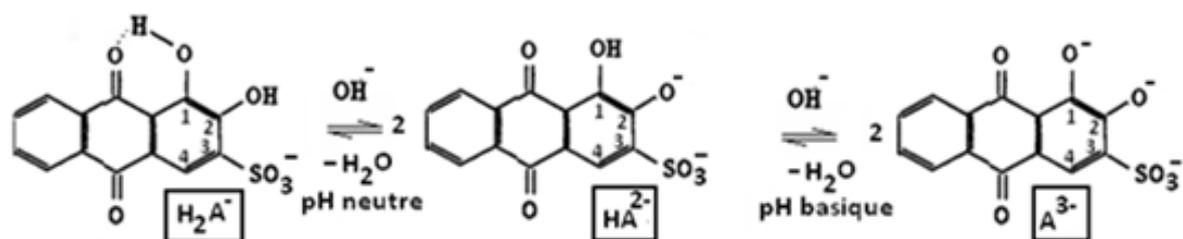


La stœchiométrie de l'alizarine sur l'hydroxyapatite HAp a déjà été étudiée par Misra [4] qui propose la réaction selon:

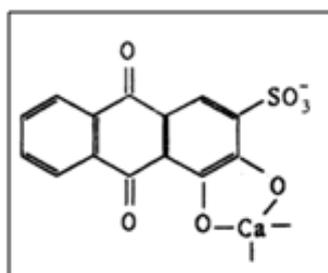


Wu et Forsling ont déterminé que la molécule de rouge d'alizarine (notée H_2A^-) peut se dissocier pour donner HA^{2-} et A^{3-} par pertes successives des 2 hydrogènes hydroxylés à pH basique. Les spectres d'absorptions UV-VIS des solutions d'ARS en fonction de pH, présentent des maximums qui se déplacent vers des longueurs d'onde plus élevées :

- l'espèce HA^{2-} prédominante en milieu neutre (coloration rouge), présente deux maxima à 334,5 et 520 nm,
- tandis que l'espèce A^{3-} prédomine en milieu basique (coloration violette), a deux maxima à 555,5 et 595 nm,
- alors que l'espèce H_2A^- se forme en milieu fortement acide (coloration jaune), présente un maximum à 420 nm.

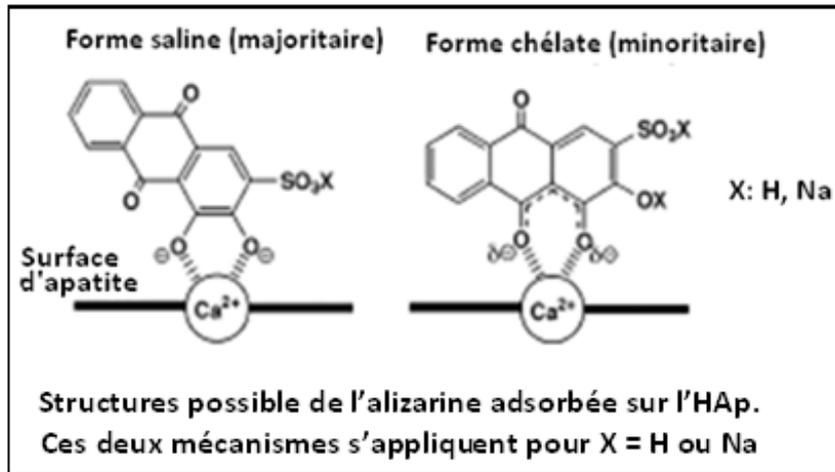


Une structure possible de complexe CaA^- entre l'ARS et les ions Ca^{2+} de l'apatite a été postulée par Wu et Forsling [5].



Soubayrol et al. ont étudié les complexes solides formés entre l'alizarine et Al^{3+} dans différents milieux et proposent des structures plus complexes de type binucléaire faisant intervenir les molécules d'eau d'hydratation [6].

Moriguchi et al. [7], suggèrent par ailleurs deux types de mécanismes d'adsorption pour le rouge d'alizarine S (ARS) selon lesquels la forme saline s'adsorberait à la surface du minéral par formation d'un chélate comportant un cycle penta entre Ca^{2+} et les 2 oxygènes des 2 groupes hydroxy (phénolates vicinaux), tandis qu'une forme minoritaire qu'ils ont appelée « forme chélate » impliquerait une liaison entre Ca^{2+} avec un oxygène du groupe hydroxy-1 et l'oxygène carbonyle quinoïde. On peut représenter ces deux cas comme suit :



Au-delà du fait que le chélate le plus probable devrait correspondre à un complexe comportant un cycle penta, car il sera plus stable que celui comportant un cycle hexa, il n'est donc pas exclu que l'interaction en solution aqueuse entre l'ARS et l'apatite soit autrement plus complexe et qu'il y ait même possibilité de formation de complexes mixtes. Cette étude reste donc à approfondir.

VI.1/ Matériel, méthodes et caractérisation de l'adsorbant

VI.1.1. L'adsorbant

L'hydroxyapatite (HAp) utilisée dans cette étude est synthétique, et a été fournie par le laboratoire SIMAD de Toulouse ($Ca/P = 1,67$; $pH = 7,5$).

a- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique de type Philips XL30 ESEM FEG a été utilisé pour l'observation des échantillons d'HAp_s colorés en rouge après traitement (figure VI.1). La solution contient 50 % de colorant ARS par coprécipitation dans 50 ml ; l'adsorbant est une hydroxyapatite synthétique.

L'image de MEB d'HAp_s pur, montre de petits cristaux avec des porosités, mais en présence de colorants les grains sont plus denses et plus agglomérés.

Type de Coprécipitation :

Le colorant ARS s'incorpore au solide HAp_s par occlusion car les particules sont de grande taille, facile à filtrer ; donc, il y a très peu de particules en suspension. Le colorant se greffe entre deux particules de précipité d'HAp_s par adsorption de surface ou par piégeage lors d'une précipitation rapide (cas des concentrations faibles). La forte occlusion de colorant ARS sur les précipités d'HAp_s peut être expliquée par une interaction forte entre les groupements polaires phénoliques du colorant et les ions calcium. Les groupes OH phénoliques polaires sont orientés vers le solide ionique, et donc la partie hydrophobe (noyau aromatique) est orientée vers l'extérieur, ce qui repousse les molécules d'eau, car l'eau ne va pas faire de liaisons avec les parties aromatiques non-polaires.

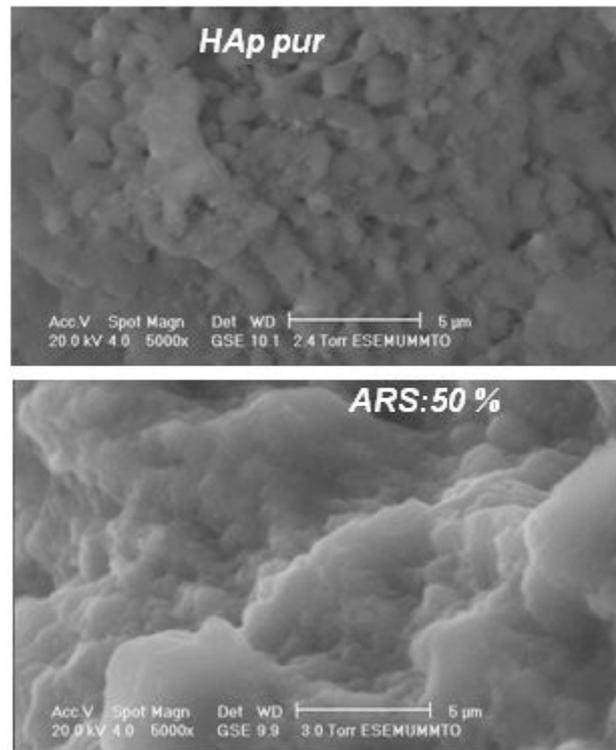


Figure VI.1: Vue de la surface de hydroxyapatite avant traitement et après traitement à 50 % en colorant rouge d'alizarine S (ARS).

b- Analyse par IR

Après l'expérience d'adsorption, les spectres infrarouges pris en utilisant des pastilles de KBr ne révèlent pas toutes les bandes d'adsorption d'ARS, malgré la coloration des particules HAp_s.

Cependant, le filtrat coloré du gel HAp_s formé lors de la coprécipitation, présente, après séchage à 120°C, des bandes IR typiques du pigment d'alizarine sulfonate (ARS), et des bandes larges de phosphate qui peuvent être attribuées à une phase minérale amorphe.

Dans notre cas, les spectres IR à 20 % et 50 % d'ARS dans 50 ml (figure VI.2), après une semaine de précipitation puis adsorption, montrent des bandes du colorant ARS (noir) proportionnelle à la concentration; on ne voit pas l'adsorption. Le spectre de droite, 50 % en

matière organique, explique la formation d'un sel de calcium avec le colorant ARS, on arrive déjà à 83 % d'élimination de matière organique.

Les pourcentages de décoloration dans ces conditions ont été calculés, on a trouvé :

- Une adsorption de 83 % après une semaine, lorsque l'hydroxyapatite (HAp_s) forme un gel dès que le pH atteint 8, avec 0,04 g d'HAp_s dans 50 ml, pour des concentrations identiques d'ARS et de HAp_s (50 %).
- une adsorption de 99,6 % après 5 min dans un milieu basique et après 15 min dans un milieu neutre dans 100 ml de la solution d'ARS, pour des concentrations faibles de colorant (20 %).

L'apatite fraîchement précipitée est composée de nanoparticules de grande surface spécifique, ce qui explique les différences de résolution des bandes infrarouge des groupes phosphates et une amélioration de la décoloration.

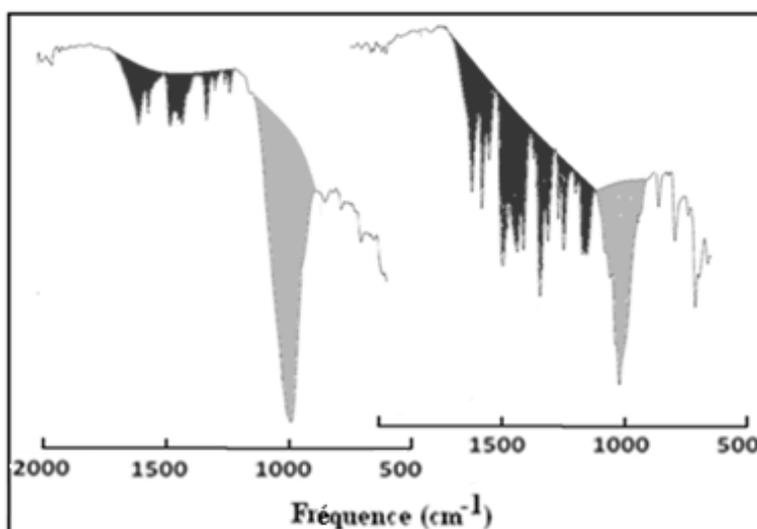


Figure VI.2: Les spectres infrarouges d'HAp_s (colorée en gris) avec 20 % (à gauche) et 50 % (à droite) de colorant ARS coloré en noir (pH = 8 ; méthode de job à 1g/l ; temps de contact = 7 jours ; volume de la solution = 50 ml ; précipité séché à 120 °C)

c- *Analyse par ATG /DSC*

Les calculs de perte de masse d'eau et de matière organique (colorant ARS) ont été effectués par ATG, pour quatre échantillons, 5 %, 10 %, 15 % et 20 %, dans 100 ml, à pH égal à 8 et après un temps de contact de 02h00 (tableau IV.1).

Tableau VI.1: Perte de masse et pourcentage d'élimination déterminé par ATG (temps de contact : 2h00).

Quantité de colorant ARS (%)	Temperature (°C)	Perte de masse (%)	Attribution de la perte de masse	% d'élimination
a: 5	80-120	9,00	Eau physisorbée	97,00
	120-600	4,85	Matière organique	
b: 10	80-120	8,00	Eau physisorbée	88,00
	120-700	8,80	Matière organique	
c: 15	100-180	5,00	Eau physisorbée	78,50
	180-800	11,78	Matière organique	
d: 20	100-200	3,80	Eau physisorbée	64,00
	200-800	12,80	Matière organique	

Les courbes DSC (figure VI.5), montrent un pic endothermique autour de 100 °C dû à l'élimination de l'eau. Les températures où se produisent les pics exothermiques représentent la décomposition des molécules organiques.

Les résultats ATG, montrent que la perte de masse commence aux environs de 100 °C, due à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée (physisorbée). Elle est accompagnée du pic endothermique observé dans le spectre de DSC se produisant à 100°C. Une deuxième perte de masse a lieu au-dessus de 200 °C et que l'on peut attribuer en grande partie à la décomposition des groupements organiques. Elle correspond aux pics exothermiques observés par DSC.

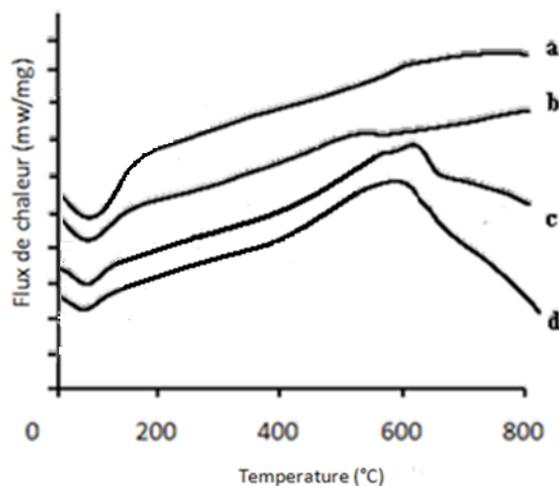


Figure VI.3 : Courbe DSC des échantillons obtenus à différentes quantité de colorant ARS (a : 5 % ; b : 10 % ; c : 15 % et d : 20 %) pH = 8 ; méthode de job à 1g/l ; temps de contact = 2h00, précipités séchés à température et pression atmosphérique).

Les résultats obtenus par ATG, montrent que l'échantillon (d) contient moins d'eau que les trois autres. Son pic endothermique observé en DSC, est plus petit que ceux des trois autres échantillons, suggérant la moindre présence d'eau. Il se produit à une quantité de colorant plus élevée, traduisant une adsorption plus importante. Le taux d'abattement de la couleur n'est que de 64 % quand on utilise 20 % en masse de matière organique, après 2h00 (tableau VI.1).

En milieu neutre, les précipités d'hydroxyapatite formés par coprécipitation rapide des solutions de colorant ARS à température ambiante, ont un caractère amorphe.

VI.1.2. L'adsorbât

Le colorant utilisé dans cette étude est le colorant rouge d'Alizarine hydraté (ARS) (E Merck, Darmstadt) ; sodium Alizarine sulfonate monohydraté: $C_{14}H_7NaO_7S.H_2O$. Dans la pratique clinique, est utilisée pour maculer le liquide synovial, afin de permettre l'accès aux cristaux de phosphates de calcium.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques. L'adsorption du rouge d'alizarine est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer la performance de l'apatite avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux.

En appliquant les meilleures conditions d'abattement de ce colorant pour éliminer cinq autres colorants commerciaux, fournis par l'entreprise de l'industrie textiles COTITEX Daa Ben Khadda Algérie. Les formules semi-développées de ces colorants sont représentées sur la figure VI.4.

VI.1.3. Dispositif expérimental

L'étude de la coprécipitation des colorants sur l'hydroxyapatite synthétique (HAp_s), ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée à température ambiante, en utilisant le dispositif montré sur la figure VI.5.

Ce montage comprend un réacteur rempli avec 100 ml de mélanges réactionnels (solutions colorées et l'adsorbant). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. On a utilisé un agitateur Ikamag RET à 120 tr/min. On a ajusté le pH avec un pH mètre de type Metrohm 827 pH Lab, à l'aide de solutions de NaOH et HCl.

Le temps d'équilibre est de 06 heures. Le surnageant est analysé par UV/Visible. Les solides récupérés sont étuvés à 120 °C, puis caractérisés par spectroscopie infra rouge (IR), microscopie électronique à balayage MEB et analyse thermogravimétrique ATG.

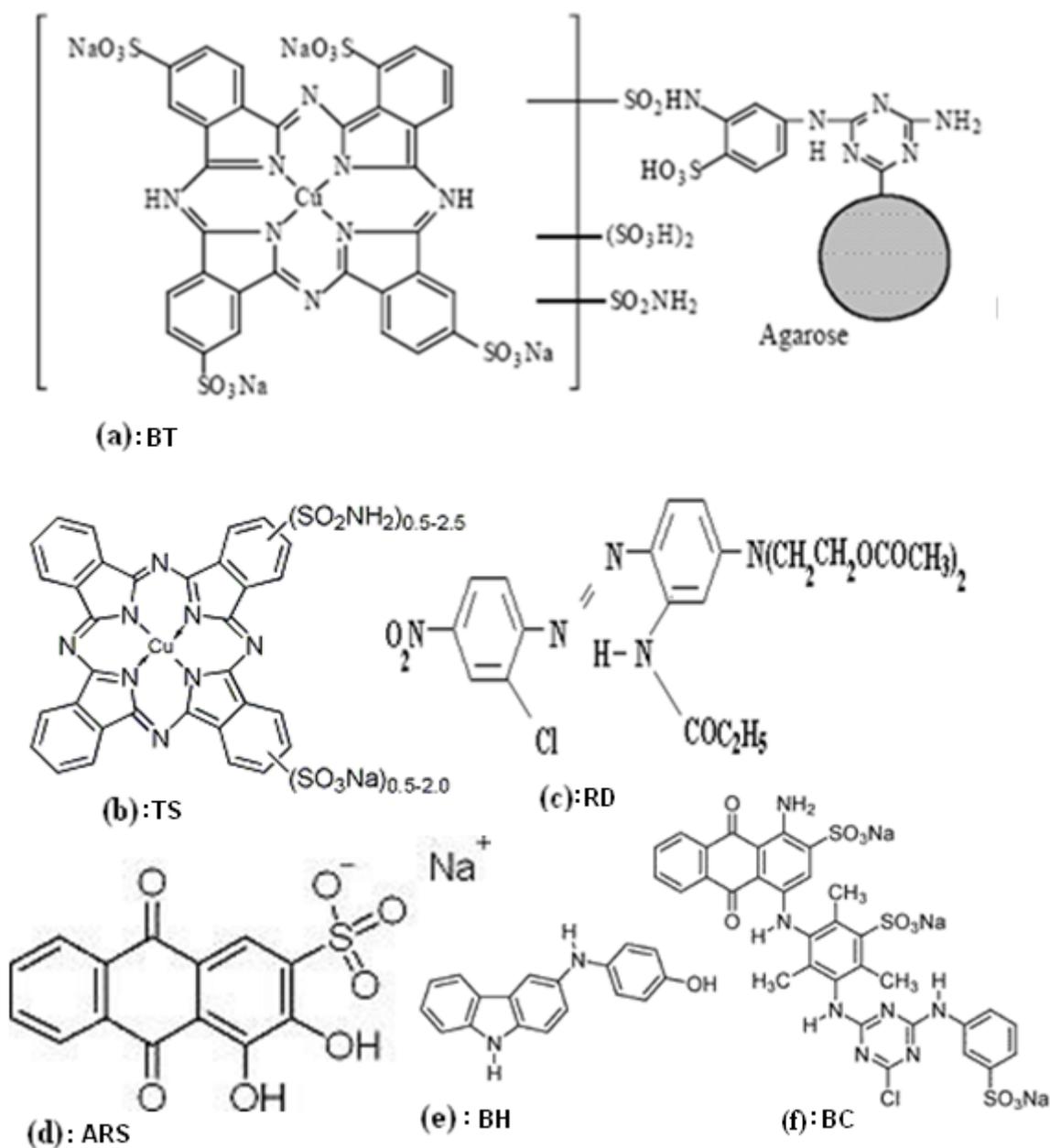


Figure VI.4 : Structures moléculaires des colorants utilisés

[(a) Bleu Turquoise P GR (Reactive Blue 72); (b) Turquoise Solophenyl BRLE (Direct Blue 199) ; (c) Rouge Dianix HBSL FS (Red Disperse 167; (d) Rouge d'alizarine S (Mordant Red 3); (e) Bleu Hydron R (Vat Blue 43); (f) Blue Cibacron P 3R (Reactive Blue 49)

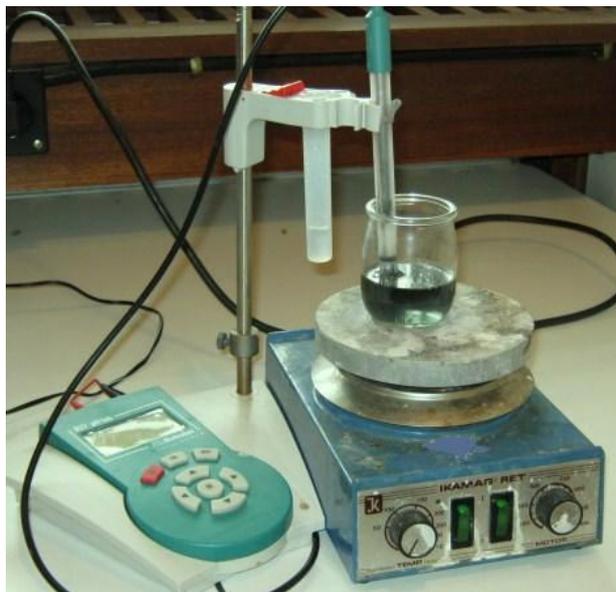


Figure VI.5 : Photo du réacteur utilisé

VI.1.4. Méthode d'analyse

Dans notre laboratoire SIMAD à l'Université Paul Sabatier Toulouse III, nous nous sommes intéressés à l'élimination de rouge d'alizarine (ARS) par adsorption versus coprécipitation sur une hydroxyapatite synthétique fournie par le laboratoire, à température ambiante en mode batch dans 100 ml de solution.

La détermination de la concentration de colorant est effectuée par dosage Spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \frac{\text{Log } I_0}{I} = \epsilon.C.L$$

Avec:

A : Absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L : Epaisseur de la cellule optique

C : La concentration du soluté.

L'expression de coefficient d'extinction ϵ de rouge d'alizarine (ARS) est déterminée comme suit :

$$\begin{array}{l}
 \text{ABS} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \longrightarrow \quad \epsilon = \frac{\text{ABS}}{l \cdot C} \quad (\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}) \\
 C_1 = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \quad (\text{mol/l}) \quad \longrightarrow \quad \epsilon = \frac{\text{ABS}}{l \cdot \frac{m}{M \cdot V(l)}} \\
 C_1 = \frac{m}{V} \quad (\text{mg/l}) \quad \longrightarrow \quad \epsilon = \frac{\text{ABS} \cdot M(\text{mg/mol})}{l(\text{cm}) \cdot C_1(\text{mg/l})} \\
 (M_{\text{ARS}} = 360,28 \text{ g/mol} = 360280 \text{ mg/mol} \quad ; \quad l = 1 \text{ cm})
 \end{array}$$

Le spectromètre utilisé est un appareil PERKIN ELMER UV/Vis, spectrophotometer lambda 2. Après décantation, une partie de la solution surnageante a été pipetée de chaque réacteur, puis centrifugée pour obtenir un liquide clair ; ensuite, l'absorbance a été mesurée par UV/VIS.

On a constaté (figure VI.6), que le colorant (ARS) change de couleur en variant le pH. On obtient des longueurs d'onde du maximum d'adsorption variable comme suit:

- ✓ Coloration jaune à pH = 1,53 - 3,5 et à $\lambda = 420 \text{ nm}$
- ✓ coloration orange à pH = 4,26 et à $\lambda = 423 \text{ nm}$
- ✓ coloration rouge foncé à pH = 5,43 - 5,8 et à $\lambda = 514 - 517 \text{ nm}$
- ✓ coloration rose à pH = 7- 8 et à $\lambda = 520 - 535 \text{ nm}$
- ✓ coloration violette à pH = 9 - 11 et à $\lambda = 543 - 595 \text{ nm}$

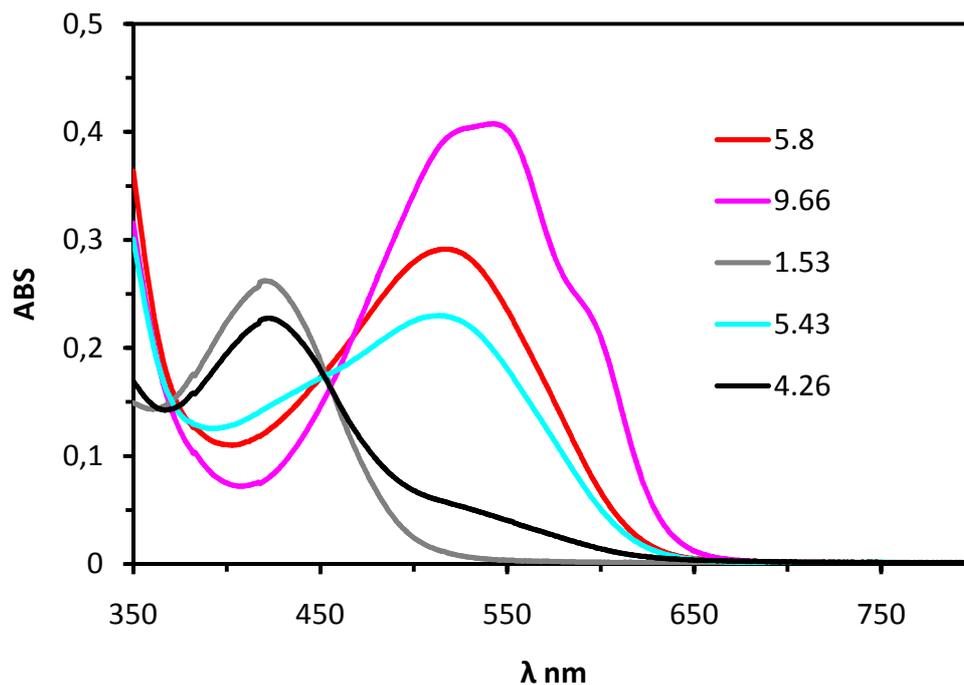


Figure VI.6: Spectre d'absorption expérimental de colorant ARS avec électrolyte (NaCl) dans le visible pour différentes valeurs de pH ($C_{ARS} = 1,024 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $C_{NaCl} = 0,15 \text{ mol/l}$)

Puisque le colorant rouge d'alizarine (ARS) change de couleur en augmentant le pH, les solutions de colorant doivent être analysées par UV-VIS à un pH fortement acide (pH = 2 : coloration jaune stable).

La longueur d'onde du maximum d'adsorption d'ARS à pH= 2 est de 420 nm (figure VI.7).

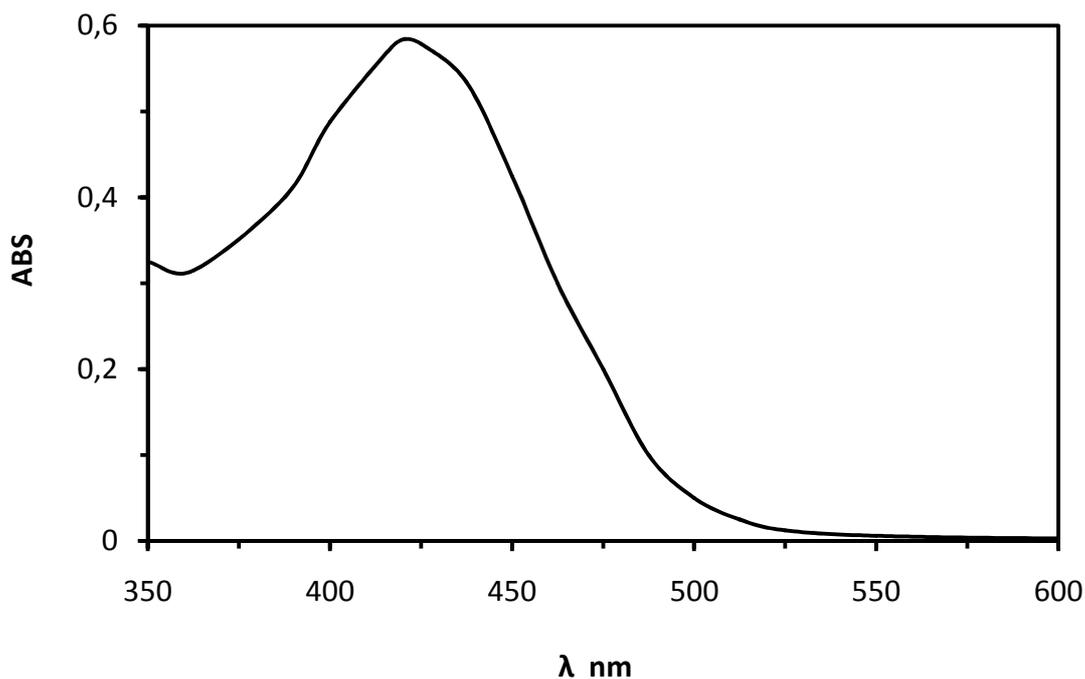


Figure VI.7 : Spectre d'absorption de colorant ARS dans le visible ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 2$).

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 60 mg/l, la courbe d'étalonnage de colorant rouge d'alizarine (ARS) est donnée par la courbe de la figure VI.8.

D'après le calcul de coefficient d'extinction ϵ pour chaque concentration, on obtient une valeur moyenne pour six concentrations constantes d'environ $4531,81 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ (Tableau VI.2). Il peut être utilisé pour des concentrations inférieures ou égales à 60 mg/l.

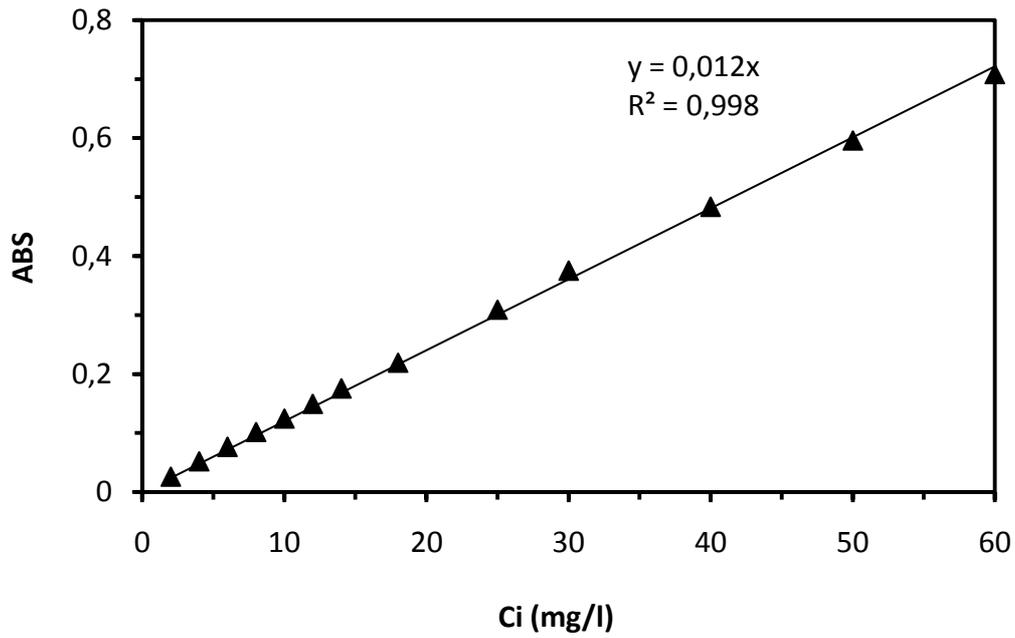


Figure VI.8 : Courbe d'étalonnage de colorant ARS au maximum d'absorption.

Tableau VI.2: Calcul de coefficient d'extinction ϵ pour le rouge d'alizarine (ARS)

Ci (mg/l)	ABS	ϵ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{L}$)	ϵ (constant)	ϵ Moyen
2	0,0264	4755,7		
4	0,0524	4719,67		
6	0,0764	4587,57	4587,57	
8	0,102	4593,57	4593,57	
10	0,1248	4496,29	4496,29	
12	0,1498	4497,5	4497,51	4531,81
14	0,1753	4511,22	4511,22	
18	0,2193	4389,41		
25	0,3093	4457,38		
30	0,3751	4504,7	4504,7	
40	0,4833	4353,08		
50	0,596	4294,54		
60	0,70877	4255,93		

VI.2. Résultats et discussions

On cherche les conditions optimales pour une décoloration totale et efficace. Pour cela, on fait varier la quantité initiale d'HAp_s, la quantité de colorant et le pH de la solution.

VI.2.1. Variation de la concentration du colorant en fonction du pH

Nous avons comparé l'adsorption de pigments de l'industrie textile sur des particules d'hydroxyapatite (HAp) par co-précipitation sur le gel d'hydroxyapatite et par adsorption sur des cristaux d'hydroxyapatite à pH neutre.

a- Adsorption de l'hydroxyapatite solide

Mode opératoire :

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un becher de 100 ml), à température ambiante et à une vitesse d'agitation de 120 tours/minutes. On fait varier la quantité de colorant et on garde constant la quantité d'HAp (0,04 g dans 100 ml). Pour cela, on suit les étapes suivantes :

- ✓ préparer des solutions aqueuses de pigment de concentration entre 50 et 100 mg/l en gardant constant la concentration d'HAp_s (0,04 g/100 ml) ; agiter pendant 2 h à 120 tr/mn ; laisser décanter 1h ; filtration.
- ✓ dissoudre le précipité dans 10 ml d'acide concentré ; diluer à un volume connu pour mesurer l'absorbance.
- ✓ mesurer les absorbances de précipité dissous dans l'acide par spectrophotométrie UV à 420 nm ;
- ✓ calculer la masse de colorant relargué en utilisant l'expression suivante:

$$m_f = \frac{ABS \cdot M \cdot V}{\epsilon \cdot l} \text{ (mg)}$$

$$M = 360280 \text{ mg/mol} ; \epsilon = 4532 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} ;$$

$$V = 0,01 \text{ L} ; l = 1 \text{ cm}$$

- ✓ on fixe λ à 420 nm, coloration jaune (pH = 2), on calcule le taux d'abattement de la couleur comme suit :

$$E \% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 ; m_i \text{ et } m_f : \text{ masses initiales et finales de colorant.}$$

Observation :

Nous avons constaté que (figure VI.9):

- ✓ la quantité retenue diminue à mesure que le pH augmente dans tout les cas ;
- ✓ à pH neutre, le taux d'élimination augmente avec augmentation de la quantité de colorant, il est de 40 % pour une concentration de pigments de 100 mg/l.

On conclut un faible taux de décoloration par méthode d'adsorption.

b- Coprécipitation de l'hydroxyapatite

D'autre part, en partant de valeurs de pH acides et en mélangeant l'hydroxyapatite dissoute avec la solution de colorant ARS.

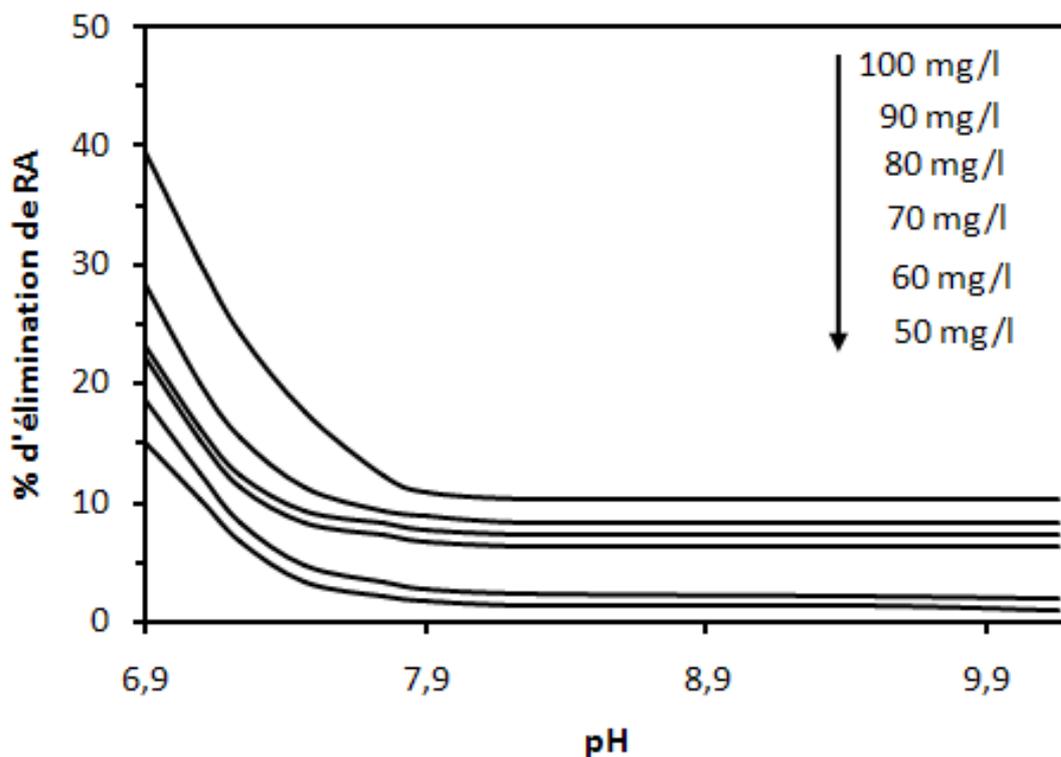


Figure VI.9 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de pH par adsorption à différentes concentration de colorant ARS (HAp_s : 0,04 g/100 ml ; t = 03h00 ; T : 25 °C)

Mode opératoire :

- Faire varier la concentration initiale de colorant ARS en gardant constant la quantité d'HAp_s (0,04 mg/100 ml) ;
- Préparer des solutions aqueuses de colorant de concentration 5, 10,12, 13, 15 et 20 mg dans 100 ml ;
- Mettre 40 mg d'HAp_s dans chaque solution ;
- Agiter à 120 tr/min
- Faire dissoudre l'HAp_s en ajoutant HCl concentré (pH = 2)
- Ajuster le pH en ajoutant NaOH (1 M)
- Laisser décanter 15 min, filtrer.

Observation :

Plus on augmente le pH, plus le précipité se forme rapidement et plus la solution devient moins coloré ; à pH = 8.55, on observe une solution incolore après 15 min ; à pH \geq 10, on a une décoloration totale et rapide en 3 min.

On déduit dans tout les cas que (figure VI.10) :

- ✓ le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de pH;
- ✓ à pH compris entre 8.55 et 9.00, on atteint le maximum d'élimination ;
- ✓ après le pH égal à 10, l'élimination n'est pas améliorée ;
- ✓ le taux d'élimination augmente avec diminution de la concentration de colorant ;
- ✓ pour des solutions diluées de concentrations 50 mg/l et 100 mg/l, on atteint un taux d'élimination \geq 98 % à pH \geq 8,5 pour une masse d'HAp_s de 40 mg ;

On conclut :

à pH = 8,5, le taux de décoloration est de:

- ✓ 99,6 % pour le rapport (S/L) = 8 ;
- ✓ 98,3 % pour le rapport (S/L) = 4

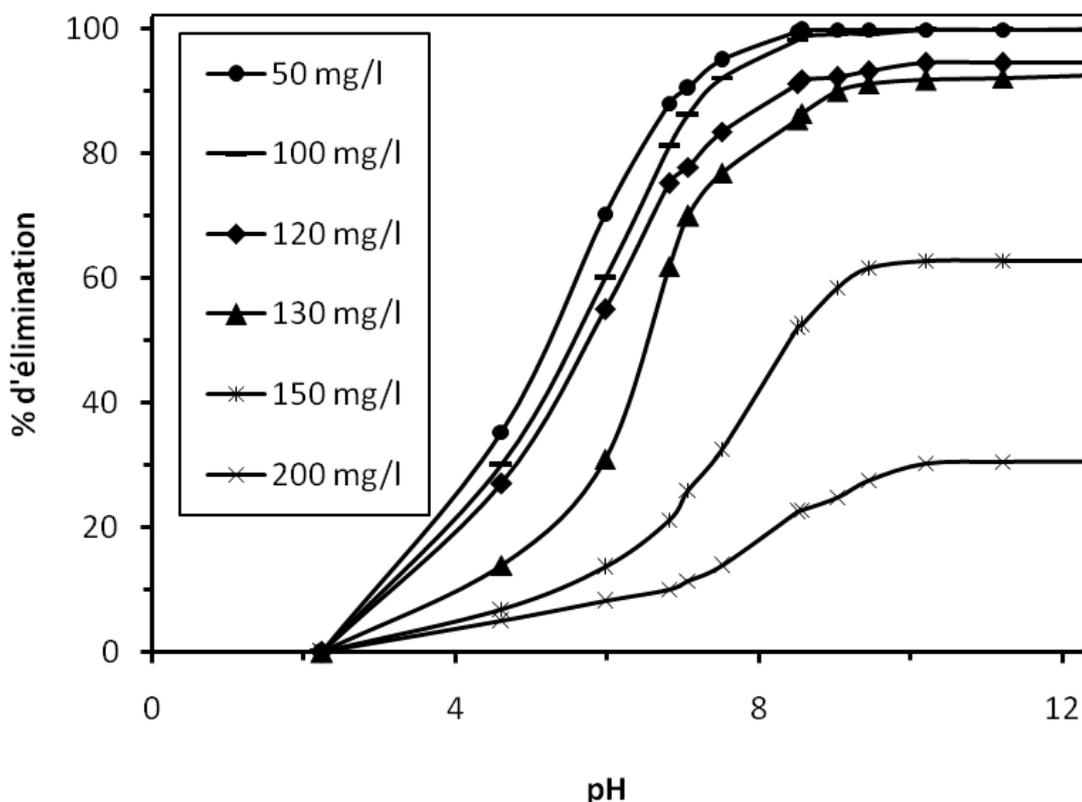


Figure VI.10 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de pH à différentes concentrations de colorant ARS par coprécipitation (HAp : 0,04 g/100 ml ; t = 15 min ; T : 25 °C)

VI.2.2. Variation de la quantité d'HAp_s et d'ARS (méthode de JOB)

Dans le but de connaître la quantité minimum d'HAp qu'il faut utiliser pour éliminer le colorant, on a utilisé la méthode des variations continues (méthode de job), consiste à maintenir constant la somme des concentrations tout en faisant varier leur rapport :

$$[\text{colorant}] + [\text{HAp}] = \text{cst.}$$

On a préparé des solutions mère de ARS (pH de solution = 4,5) et d'HAp_s (pH = 2), à 1 g / l ; puis, on a préparé une série de mélange contenant de quantités croissantes de solutions de colorant et d'HAp_s, telles que le volume final soit de 100 ml comme suit :

Becher	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
V _{colorant} (ml)	0	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90	100
V _{HAp} (ml)	100	90	85	80	75	70	65	60	50	40	30	20	10	0

Le pH a été ajusté entre 8,65 et 9 et la sédimentation a été fixée à six heures.

On constate (figure VI.11):

- précipitation totale entre 10 % et 20 % d'ARS ; % E > 99 % ;
- précipitation partielle entre 25 % et 35 % de colorant ARS ; $78\% \leq E\% \leq 95\%$;
- pas de précipitation entre 40 % et 80 % d'ARS ; $19\% \leq E\% \leq 66\%$;
- début de précipitation d'ARS à 60 mg d'HAp et fin de précipitation à 80 mg d'HAp dans 100 ml ;
- un premier précipité a été observé à 20 % (20 ml) de colorant ARS et 80 % (80 ml) d'HAp, avec un taux d'élimination de 99,2 %.

Donc, on peut fixer le rapport solide / liquide à 4 (S/L = 4).

VI.2.3. Variation de la concentration de colorant (ARS)

On fait varier la quantité d'ARS en gardant constant pH: 8.55-9.00, HAp_s: 80 mg, V:100 ml et Temps de contact : 6 h (figure VI.12). On constate que pour 25 mg d'ARS et 80 mg HAp dans 100 ml, on peut éliminer le colorant à 95 %. Pour une concentration de colorant ARS ≤ 200 mg/L et 80 % d'HAp_s, l'élimination de colorant est totale (> 99 %).

Donc, on retient les meilleures conditions :

- rapport (S/L) = 4
- t = 6h00
- pH neutre

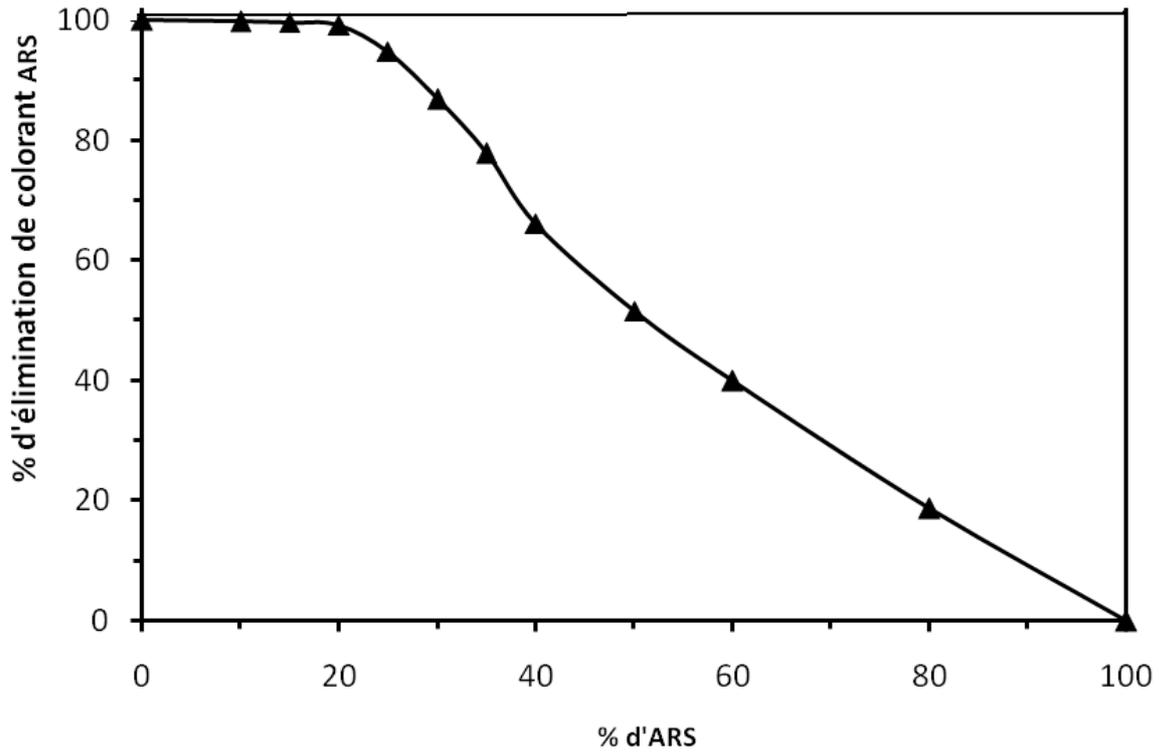


Figure VI.11: Variation de la quantité d'ARS et d'HAp_s
(pH = 8,65-9,00 ; t = 6 h ; V = 100 ml)

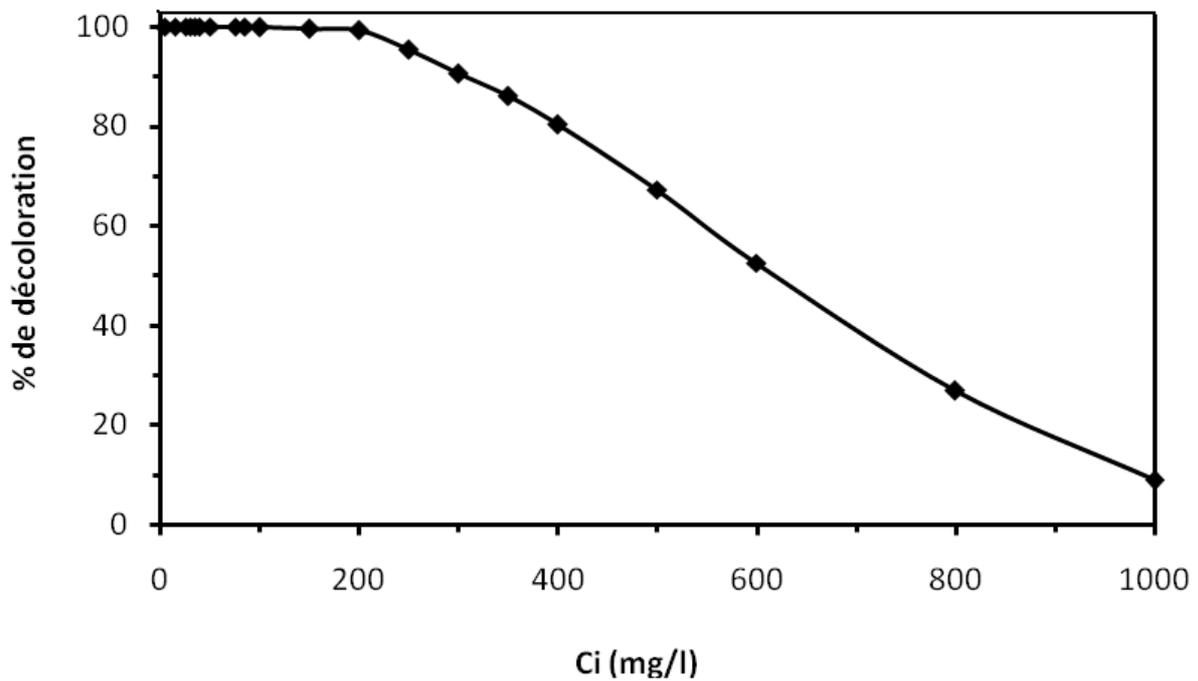


Figure VI.12: Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de la concentration initial de colorant ARS (pH:8.55-9.00, HAp_s: 80 mg, V: 100 ml et Temps de contact = 6 h)

VI.2. 4. Variation de la quantité d'HAp_s

On fait varier la concentration d'ARS et on fixe la quantité d'HAp_s à 60, 65, 70, 75 et 80 mg, en gardant constant le pH à 8.55-9.00, le volume de la solution à 100 ml et le temps de contact à 6 h (figure VI.13).

D'après le graphe, on constate que plus la quantité d'HAp_s diminue, plus la décoloration n'est pas importante. On déduit un taux d'élimination de 97 %, en utilisant 80 mg d'HAp pour éliminer 20 mg de colorant.

Le colorant ARS a été éliminé en utilisant 80 % en masse d'HAp_s ($r_m \geq 4$), r_m est le rapport massique initial d'adsorbant sur adsorbat.

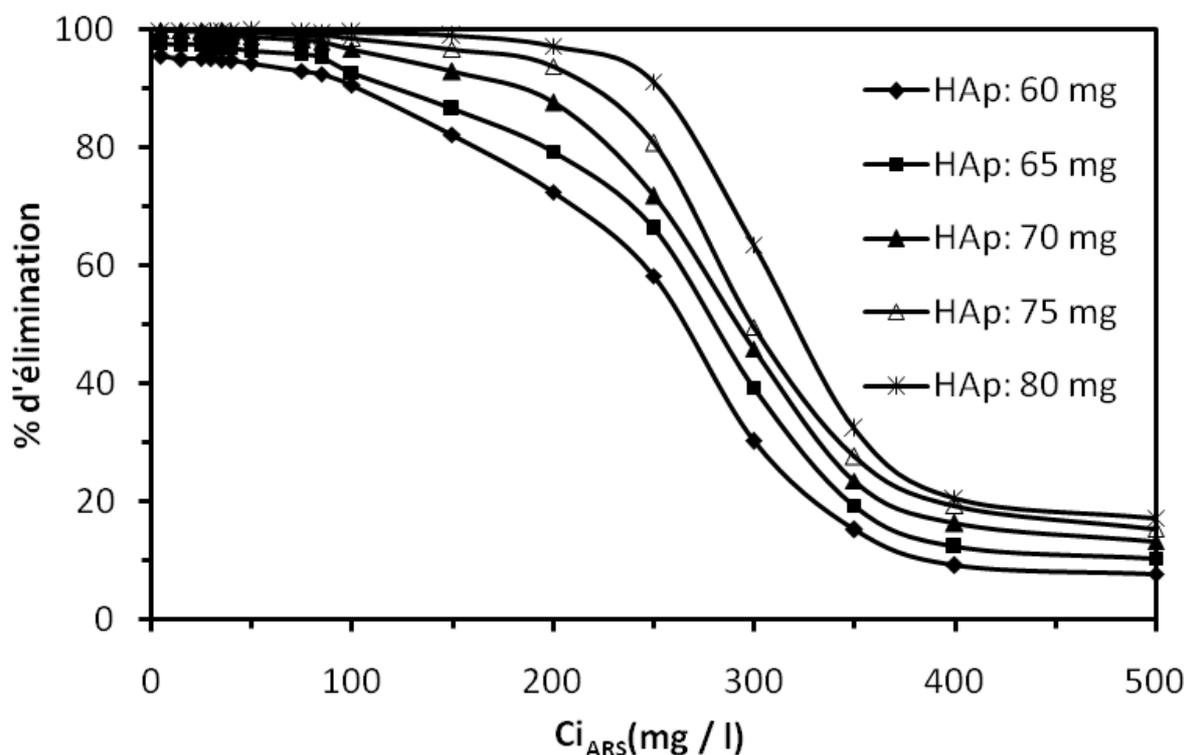


Figure VI.13 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction de la concentration de colorant ARS pour des quantités d'HAp_s 60, 65, 70, 75 et 80 mg

VI.3. Elimination de colorants textiles. Application

Nous avons complété les mesures sur une série de colorants textiles pour généraliser la méthode en utilisant les conditions optimales trouvées avec le colorant ARS (la masse de HAp_s est 4 fois la masse de colorant).

Mode opératoire :

On verse dans un bécher 100 ml de solution de colorant de concentration 200 mg/l, on met 0.08 g d'HAp_s, ajuster le pH à 2, agiter jusqu'à dissolution totale d'HAp_s. Puis, ajuster le pH entre 8,5 et 9,0 en agitant. Laisser décanter pendant 5 mn. Filtrer et analyser par UV-VIS. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.3 et les structures moléculaires par la figure VI.6.

Tableau VI.3: Taux d'élimination des colorants textiles

($C_{colorant} = 200 \text{ mg/l}$; $HAp_s = 0,08 \text{ g/100 ml}$ ($pH = 2$) ; $pH = 8,5-9,0$; $t = 5 \text{ min}$)

Colorants	BH	RD	BT	TS	BC
$\lambda \text{ nm}$	600	460	662	606	586
ABS_i	1,8382	2,7758	2,5972	4,6342	1,811
ABS_f	0,0038	0,0193	0,372	0,344	1,56
% E	99,79	99,3	85,67	92,58	13,86

On constate que le colorant dispersé RD et le colorant de cuve BH sont totalement éliminés, le taux d'abattement de la couleur > 99 % ; le colorant naturel TS est partiellement éliminé, le taux de décoloration est de 92,6 %. Par contre les colorants réactifs BT et BC sont faiblement éliminés.

IV.4. Conclusion

Avec les colorants textiles, dispersés et de cuve, on a obtenu de meilleurs résultats par co-précipitation, par une méthode nouvelle qui consiste à dissoudre l'apatite en milieu acide, et le précipiter en présence du colorant, par ajustement du pH entre 8 et 9, en utilisant 20 % de pigment, à température ambiante et à un temps de contact d'environ 5 min.

Ainsi, la solution de rouge d'alizarine (ARS) de concentration ≤ 200 mg/l, a été totalement éliminée (% E > 99 %), à température ambiante, par co-précipitation, à pH = 8,5-9,0 en utilisant 80 % d'hydroxyapatite, mais, après un temps d'équilibre égal à 06h00.

L'étude de la formation de complexes mixtes du calcium avec les phosphates et les colorants devra être poursuivie afin de mieux comprendre le mécanisme opérationnel de ce nouveau procédé de dépollution.

Références

- [1] Belcher R., the application of chelate compounds in analytical chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 1973, Vol. 34, No. 1, pp. 13-28, doi: 10.1351/pac197334010013, www.iupac.org/publications/pac/34/1/0013/pdf/.
- [2] Myers M. HOWARD, Alizarin and Tetracycline Binding by Bone Mineral, *AM. J. PHYS. ANTHROP.*, 1968, Vol. 29 Issue 2, pp. 179-182].
- [3] Puchtler Holde, Meloan susan n. And Terry mary s. On the history and mechanism of alizarin and alizarin red s stains for calcium, *j. histochem. Cytochem.* 1969 17: 110.
- [4] D.N. Misra, Reaction of Alizarin Red S with Hydroxyapatite: Stoichiometry and Surface Effect, *Colloids and Surfaces*, 66(1992)181-187.
- [5] Wu, L. and Forsling, W., 1992. Potentiometric and Spectrophotometric Study of Calcium and Alizarin Red S Complexation. - *Acta Chem. Scand.* 46: 418-422.
- [6] P. Soubayrol, G. Dana and P. P. Man, ²⁷Al NMR of solid alizarin complexes, *Magnetic Resonance in Chemistry*, Vol. 34, 638-645 (1996)].
- [7] T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa and F. Kaji, Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent alizarin red S on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003) 19–25.
- [8] Hadioui M., Thèse de Doctorat ; Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse (2007); Directeur de These: Mr Sharrock Patrick et Mr Mecherri Mohamed Oimar ; Laboratoire de Chimie Bioinorganique Médicale (LCBM), Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, département chimie, en cotutelle avec l'université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [9] Thèse Doctorat d'état, Chahrazed Boukhalfa, 2006.

INTRODUCTION

Le problème actuel du traitement des eaux usées de toute nature concerne principalement la gestion des déchets générés dans les stations d'épuration et surtout celles rejetées telles quelles dans les eaux de surface sans aucun traitement.

En effet, quel que soit le procédé utilisé, chimique, biologique ou électrochimique, les traitements produisent tous des quantités non négligeables de boues qui ne trouvent pas de débouchés et dont la gestion est difficile. Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. En plus du fait que le traitement sous forme de boues ne constitue qu'un déplacement de la pollution en aval, la gestion de ces boues est coûteuse et peu efficace, sauf si elles sont exemptes de métaux lourds et peuvent être utilisées en amendement organique des sols. Il est donc nécessaire d'éliminer la pollution en amont, avant tout rejet, mais encore faut-il trouver des procédés et techniques efficaces et peu onéreux.

On peut traiter les boues en utilisant la méthanisation (digestion anaérobie) : transformation de la matière organique en méthane et gaz carbonique. L'intérêt majeur est que l'on peut dégrader de la matière organique d'effluents aqueux en produisant de l'énergie.

Les matériaux comme les hydroxyapatites peuvent être une alternative pour la sorption des colorants, généralement carcinogènes [1].

Un des aspects les plus importants reste l'objectif de revalorisation des résidus d'apatites calcinées obtenus après traitement des eaux textiles avec cet adsorbant et la possibilité de réduction à zéro du volume de boues formées [2,3]. Les différents aspects du traitement thermique de combustion de phases organiques ou frittage d'apatites ont été étudiés par de nombreux auteurs [4-9]. Bao-Yu Gao et al. ont réussi à séparer le magnésium des polluants, et à le recycler après traitement des eaux usées [10].

Dans le but de s'assurer que l'apatite garde son pouvoir adsorbant (activité d'adsorption) vis-à-vis du colorant durant le processus de co-précipitation et pour envisager la possibilité de sa réutilisation, des essais successifs d'élimination des colorants synthétiques, ont été réalisés sur la même apatite, qui est calcinée puis redissoute dans l'eau distillée acidifiée à un pH initial égal à 2, puis ajusté à pH égale 8,7.

Un des objectifs de cette partie consiste à brûler la matière organique constituée par les colorants adsorbés de façon à récupérer l'adsorbant hydroxyapatite puis à vérifier qu'elle garde toutes ses propriétés d'adsorption après qu'elle ait été calcinée et utilisée plusieurs fois.

VII.1. Matériel, méthodes et caractérisation de l'adsorbant

Les caractéristiques des colorants synthétiques utilisés sont représentées dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1 Caractéristiques des colorants utilisés

Symbole	Nom commerciale	Nom C.I.	λ_{\max} (nm)
(RD)	Rouge Dianix HBSL	Red Disperse 167	460
(ARS)	Rouge Alizarine S	Mordant Red 3	420 (pH = 2)
(BH)	Bleu Hydron R	Vat Blue 43	600
(BT)	Bleu turquoise PGR	Reactive Blue 72	662
(TS)	Turquoise Solophényl BRLE	Direct Blue 199	605
(BC)	Bleu Cibacron P 3R	Reactive Blue 49	587
(BS)	Bleu Solophenyl	Direct Blue 71	587

La solution de l'HAp_s a été préparée par dissolution de 10 g d'apatite dans 100 ml d'eau distillée additionnée de HCl concentré à pH = 2 ($C_{\text{HAp}_s \text{ aq}} = 100 \text{ g/l}$).

Nous avons traité en mode batch à température ambiante, des solutions de colorants par copécipitation colorant - HAp. Le réacteur est rempli avec 100 ml de l'effluent à traiter, dans des conditions opératoires déterminées au préalable. Le temps de contact a été fixé à 15 mn pour les colorants textiles et six heures pour le rouge d'alizarine (ARS).

La calcination des solides récupérés après filtration a été effectuée dans un four Thermolyne 21100 tube Furnace, réglable en température (figure VII.1) et la matière organique a été brûlée en 30 mn vers 800 °C.

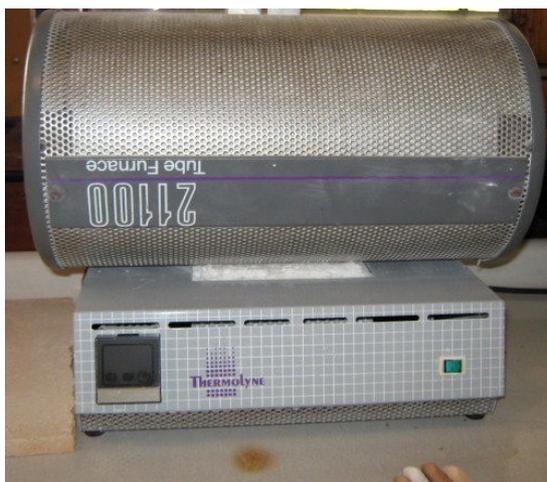


Figure VII.1 : Photo du Four utilisé pour calcination

Il a été préparé au laboratoire dans 100 ml d'eau distillée, des solutions de colorant de concentration égale à 200 mg/L en mode batch, le volume d'adsorbant hydroxyapatite était fixé à 1ml (100 mg), soit un rapport massique initial r_m d'adsorbant sur colorant égal à 5 ;

➤ *1^{ère} calcination:*

Dans un bécher, verser 100 ml de la solution colorée (S-col) équivalent à 20 mg, ajouter 1 ml de la solution d'adsorbant (S-HA_s) équivalent à 100 mg ; ajuster le pH à 8.7 en agitant, on filtre après 15mn de décantation pour les colorants textiles et après 6 h pour ARS ; on sèche le solide coloré obtenu et on mesure la masse de solide calciné.

➤ *2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} calcination:*

Dans un réacteur, verser 100 ml de S-col, agiter, ajouter le solide déjà calciné la fois précédente, le faire dissoudre en ajoutant quelques gouttes de HCl concentrée (pH = 2). Ajuster ensuite le pH à la valeur optimale (8,7). On filtre après 15 mn de décantation pour les colorants textiles et après 6 h pour ARS et on sèche le solide obtenu. On calcine le solide coloré dans un four réglé à 800 °C.

On a préparé aussi des solutions de colorants RD et BH de concentration 50 mg/L dans les mêmes conditions que précédemment ;

➤ *1^{ère} calcination*

Dans un bécher, verser 300 ml de S-col (15 mg), ajouter 3 ml de S-HA_ps (300 mg), le rapport massique $r_m = 20$. Ajuster le pH à 8.4-8.7 en agitant, on filtre après 15 mn de décantation, sécher le solide obtenu. On calcine le solide coloré dans un four réglé à 800 °C.

➤ *2^{ème} calcination*

Pour qu'on garde le même rapport massique ($r_m = 20$) on refait les mêmes manipulations, on verse dans un bécher 240 ml de S-col (12 mg), on agite, puis on ajoute le solide calciné (240 mg) et le faire dissoudre en ajoutant quelques gouttes de HCl concentré (pH = 2).

➤ *3^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} calcination*

Même chose que précédemment.

L'absorbance a été mesurée à l'aide d'un spectromètre de type PERKIN ELMER UV/Vis (spectrophotometer lambda 2) entre 400 et 800 nm (lumière visible) à la longueur d'onde optimale du colorant.

Analyse thermogravimétrique ATG

Les calculs de perte de masse d'eau et de matière organique ont été effectués avec le logiciel « Setaram Data Processing Module ». La figure VII.2 représente les courbes thermogravimétriques de deux échantillons obtenus après adsorption et filtration pour 40 mg d'HA_ps et 20 mg de colorant RD dans 100 ml ($q_m = 2$) à la 1^{ère} calcination et à la 4^{ème} calcination, montrent une première perte en masse de 14 % jusqu'à environ 180°C due à l'élimination de l'eau résiduaire. Une deuxième perte en masse de 32,83 % et 30,43 %

respectivement à la 1^{ère} et 4^{ème} calcination a lieu au-dessus de 200 °C et que l'on peut attribuer en grande partie à la décomposition des groupements organiques. On constate une perte en masse à peine plus élevée à la 1^{ère} calcination par rapport à la 4^{ème} calcination voir tableau VII.2.

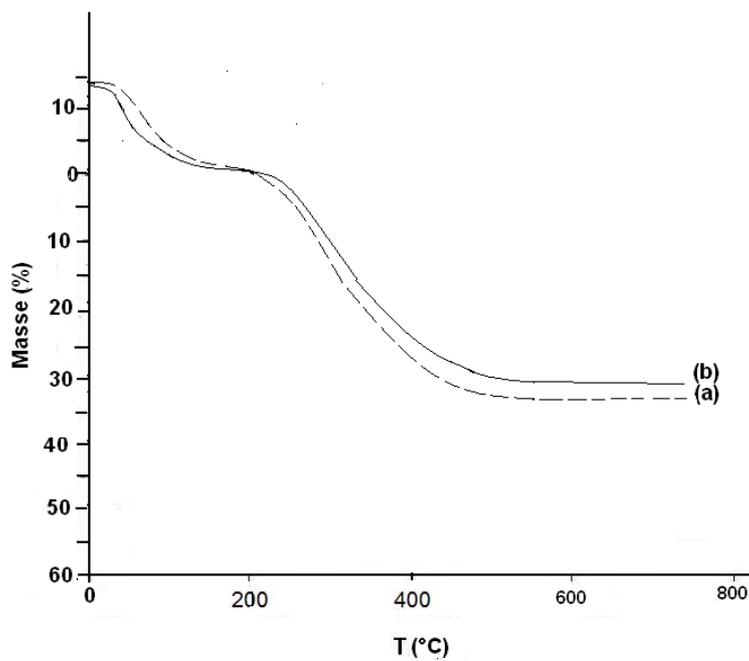


Figure VII.2 : Courbes Thermogravimétrique de colorant RD après la 1^{ère} et la 4^{ème} calcination ($r_m = 2$) ; a: 1^{ère} calcination ; Perte de masse (%) = 32,83 ; (% E = 99 %) ; b: 4^{ème} calcination ; Perte de masse (%) = 30,43 ; (% E = 91,33 %)

Tableau VII.2 : Résultats des calculs de perte de masse et de % d'élimination du colorant RD après la 1^{ère} et la 4^{ème} calcination [$m_{HAPs} = 40$ mg ; $m_{RD} = 20$ mg ($r_m = 2$) ; $v_{sol} = 100$ ml ; $pH = 8,7$; $T_{four} = 800^\circ\text{C}$; $t_{calcination} = 30$ mn ; $t_{contact} = 15$ mn]

Calcinations	Températures (°C)	perte en masse (%)	Attribution
1 ^{ère} calcination	20-180°C	14,2	Eau physisorbée
	200-600°C	32,81	Matière organique
4 ^{ème} calcination	20-180°C	14,5	Eau physisorbée
	200-700°C	30,41	Matière organique

VII.2. Résultats expérimentaux et discussions

a- Réutilisation de la même apatite en gardant constante la concentration de colorant à 200 mg/L

Les résultats sont présentés dans le tableau III.3. On observe pour le colorant direct TS, contenant le groupe actif phtalocyanine de Cu, que le solide calciné (HAp_s) reste coloré en bleu à la 2^{ème} calcination, ce qui s'explique par le fait que le Cu qui n'est pas éliminé par combustion est fixé sur l' HAp et par suite, la masse de l' HAp_s initiale augmente ; après la troisième calcination, l' HAp_s devient moins efficace, le % d' HAp_s récupéré diminue.

On constate que pour une concentration en colorant maintenue constante et égale à 200 mg/L, le rapport adsorbant/colorant r_m diminue de 5 à 2 à la 4^{ème} calcination ; ainsi, on récupère une masse d' HAp calcinée d'environ 85 % pour les colorants textiles et 78 % dans le cas de l'indicateur coloré rouge d'alizarine à la 1^{ère} calcination.

A la 2^{ème} calcination on récupère environ 78 % pour les colorants textiles et 30 % pour le rouge d'alizarine (ARS). Après la troisième calcination, l'expérience perd de son efficacité puisqu'on ne récupère qu'entre 50 et 60 % en masse d' HAp calcinée dans le cas des colorants textiles (figure VII.3-a). Le taux d'abattement de la couleur diminue au fur et à mesure après chaque calcination (figure VII.3-b) à cause de la diminution de la masse d'adsorbant récupéré.

b- Calcination de l' HAp pur à différents rapports massiques r_m en gardant fixe la concentration de colorant à 200 mg/L

Pour confirmer les résultats trouvés, on calcine le résidu d'apatite à différents rapport r_m trouvés c'est-à-dire r_m égal à 5, 4, 3 et 2 dans les mêmes conditions voir tableau VII.4.

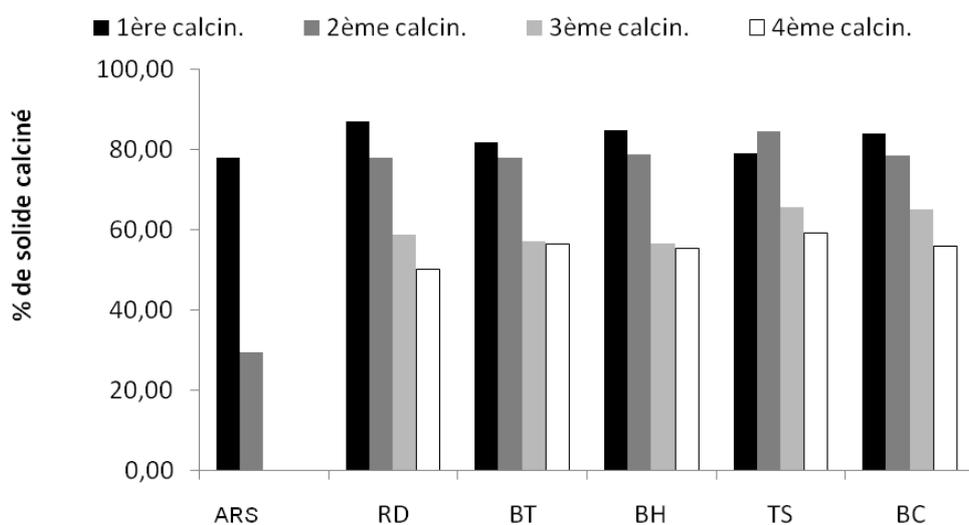
Tableau VII.3 : Efficacité d'hydroxyapatite après calcination en utilisant une masse d'HAp_s cinq fois plus grande que la masse de colorant ($C_{colorant} = 200 \text{ mg/L}$; $V_{initial\ colorant} = 100 \text{ ml}$; $pH = 8,7$; $T_{four} = 800^\circ\text{C}$; $t_{calcination} = 30 \text{ mn}$; temps de contact (colorants textiles) = 15 mn ; temps de contact (ARS) = 06h00

(BC : Bleu Cibacron P3R (Reactive Blue 49) ; BH : Bleu Hydron R (Vat Blue 43) ; BT : Bleu Turquoise P GR (Reactive Blue 72) ; RD : Rouge Dianix HBSL FC (Red Disperse 167) ; TS : Turquoise solophényl BRLE (Direct Blue 199) ; BC : Bleu cibacron ; ARS : Rouge d'alizarine S).

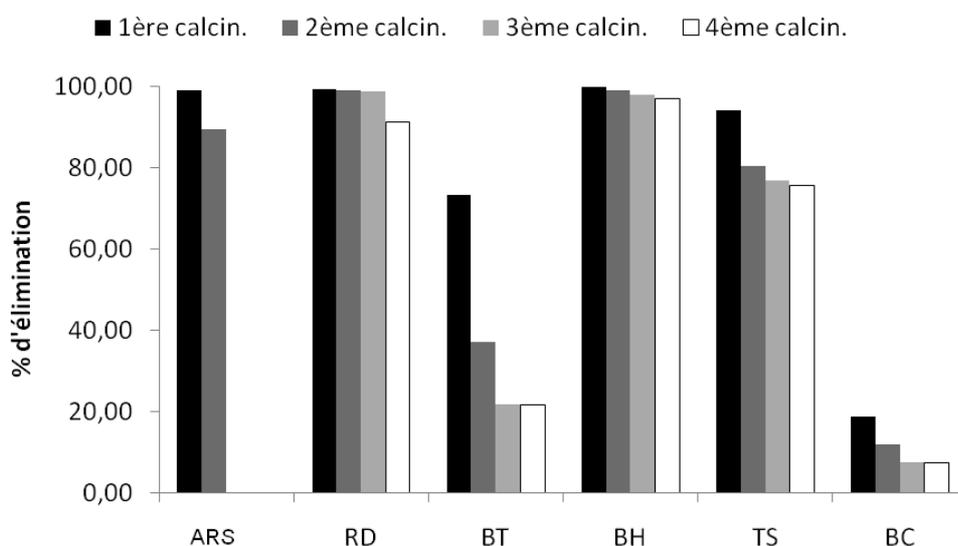
Colorants	ARS	RD	BT	BH	TS	BC
1^{ère} calcination ($r_m = 5$)						
r_m (mg de solide/mg de colorant)	05,00	05,00	05,00	05,00	05,00	05,00
% HAp récupéré	78,30	87,20	82,00	84,80	79,20	84,10
% colorant éliminé	98,96	99,34	73,38	99,90	93,95	18,73
2^{ème} calcination ($r_m \sim 4$)						
r_m (mg de solide / mg de colorant)	03,90	04,40	04,10	04,20	04,00	04,20
% HAp récupéré	29,50	78,10	78,00	78,80	84,60	78,60
% colorant éliminé	89,51	98,94	37,14	98,93	80,30	12,03
3^{ème} calcination ($r_m \sim 3$)						
r_m (mg de solide / mg de colorant)	01,16	03,40	03,20	03,30	03,40	03,30
% HAp récupéré	00,00	58,80	57,30	56,70	65,70	65,10
% colorant éliminé	00,00	98,63	21,84	97,80	76,83	07,56
4^{ème} calcination ($r_m \sim 2$)						
r_m (mg de solide / mg de colorant)	00,00	02,00	01,90	1,90	2,20	2,20
% HAp récupéré	00,00	50,00	56,40	55,30	59,10	55,80
% colorant éliminé	00,00	91,33	21,63	96,88	75,47	07,54

On constate que :

- les pertes en HAp_s (%) sont plus élevées pour les rapports r_m les plus petits et ce, pour l'ensemble des colorants ;
- une perte importante de masse d'HAp_s (après la première calcination) pour des rapports solide/liquide (r_m) plus petits ; c'est ce qu'on observe, par exemple, pour les colorants RD et BH qui ont été totalement éliminés pour $r_m = 2$ (les pertes en masse d'apatite étant respectivement égales à 34,75 et 38,8 %) alors que pour $r_m = 5$, les pertes en masse sont respectivement de 13 % et 15 %.



(a)



(b)

Figure VII.3 : *a-* Variation de pourcentage de solide calciné en pourcentage de sa masse initiale pour six colorants synthétiques en fonction du nombre de recyclages ; *b-* variation de % d'élimination de six colorants synthétiques en fonction du nombre de recyclages (BC : Bleu Cibacron P3R (Reactive Blue 49) ; BH : Bleu Hydron R (Vat Blue 43) ; BT : Bleu Turquoise P GR (Reactive Blue 72) ; RD : Rouge Dianix HBSL FC (Red Disperse 167) ; TS : Turquoise solophényl BRLE (Direct Blue 199) ; BC : Bleu cibacron ; ARS : Rouge d'alizarine S).

Les résultats sont donnés graphiquement *sur la figure VII.4.*

- Conclusion :

On constate qu'il faut utiliser un excès d'HAp_s (rapport r_m élevé), par rapport au colorant, pour avoir un meilleur résultat avec de l'apatite calcinée recyclée.

Tableau VII.4: Efficacité de l'hydroxyapatite après la première calcination en utilisant quatre rapports massiques d'HAp_s sur les colorants : $r_m = 2 ; 3 ; 4$ et 5 .

($C_{colorant} = 200 \text{ mg/L}$; $V_i = 100 \text{ ml}$; $pH = 8,7$; $T_{four} = 800 \text{ °C}$; $t_{calcination} = 15-30 \text{ mn}$; temps de contact (colorants textiles) = 15 mn ; temps de contact (ARS) = 06h00

colorants	r_m	(%) HAp _s récupéré	% colorant éliminé	colorants	r_m	(%)HAp _s récupéré	% colorant éliminé
ARS	5	78,0	98,9	BH	5	85,0	99,9
	4	63,5	98,8		4	82,0	99,8
	3	23,3	80,0		3	73,7	99,8
					2	61,2	99,8
RD	5	87,0		TS	5	79,2	93,9
	4	78,1	99,3		4	79,3	93,2
	3	73,3	99,2		3	77,8	89,3
	2	65,2	99,0		2	62,7	81,5
BT	5	82,0	73,4	BC	5	84,0	18,7
	4	81,1	68,1		4	75,0	17,4
	3	71,5	64,0		3	63,0	13,9
	2	68,2	51,5		2	45,5	10,5

c- Réutilisation de la même apatite en gardant constant le rapport massique r_m

Parmi les colorants traités, deux ont donné un bon rendement d'élimination de la couleur : le Red disperse 167 (RD) et le Bleu hydron (BH). Nous avons effectué 5 calcinations successives de ces colorants et nous avons étudié l'efficacité de l'apatite calcinée cinq fois, pour des concentrations de colorants de 50 mg/L dans un volume V et des masses initiales

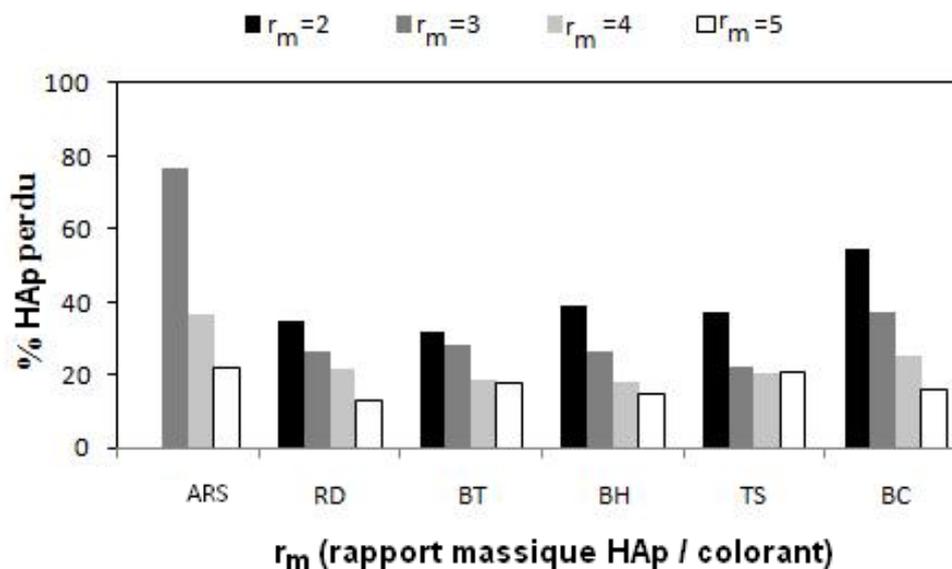


Figure VII.4 : Variation de perte en masse de solide calciné en fonction de rapport massique r_m (2, 3, 4 et 5) pour six colorants à la première calcination.

d'hydroxyapatite variées, mais avec un rapport r_m (apatite/colorant) égal à 20 et maintenu constant, les résultats sont présentés dans le tableau VII.5.

On conclut qu'après chaque calcination, le % d'élimination est en moyenne de 97 % pour le RD et de 99 % pour le BH. On récupère environ 85 % d'apatite calciné pour le RD et 86 % pour le BH ; on déduit ainsi une perte de masse d'HAP_s de 15 % pour le RD et de 14 % pour le BH.

Il est à noter que:

- les pertes étaient un peu plus élevées pour les essais préliminaires ; ceci est dû à une quantité d'apatite non précipitée restant en solution après co-précipitation colorant – apatite.
- après une nuit de décantation, la solution devient incolore (% E = 99,87 %) et on constate la formation d'un gel au fond du réacteur.
- une stabilisation du % de solide calciné à la 3^{ème} calcination (87 % RD-88 % BH) d'où une perte de masse constante de 13 % RD - 12 % BH.

Tableau VII.5 : Efficacité d'apatite calciné cinq fois après traitement des solutions de colorants RD et BH en utilisant le même rapport massique r_m ($r_m = 20$; $V = 100$ ml ; $C_{colorant} = 50$ mg/L ; $C_i(HAp_s) = 100$ mg/L à $pH = 2$; $pH_{solution} = 8,4-8,7$; $T_{four} = 800$ °C ; $t_{calcination} = 30$ mn ; $t_{contact.} = 15$ mn)

Nombre de Calcinations	Masse initiale de colorant (mg)	Masse initiale d'HAp (mg)	% d'élimination de colorant	% de solide calciné récupéré
Colorant RD				
1ère calcination	15,0	300,0	96,0	80,7
2ème calcination	12,0	240,0	98,6	84,1
3ème calcination	10,0	200,0	97,0	88,0
4ème calcination	8,8	176,0	96,8	85,7
5ème calcination	7,5	151,0	97,2	86,7
Moyenne	—————→		97,0	85,0
Colorant BH				
1ère calcination	15,0	300,0	98,3	82,1
2ème calcination	12,0	240,0	98,9	85,6
3ème calcination	10,0	200,0	98,6	87,9
4ème calcination	8,8	176,0	98,7	88,2
5ème calcination	7,5	151,0	98,5	87,6
Moyen	—————→		98,6	86,3

VII. 3. Conclusion

Il a été montré qu'un échantillon d'apatite peut servir plusieurs fois sans perte significative de son efficacité dans le cas des solutions diluées de colorants et un excès d'apatite dans un rapport d'environ 20. D'où l'avantage de ce type de matériau, en plus de sa disponibilité. On constate juste une perte de masse d'HAp_s de 12 à 20 %.

Les pertes étaient un peu plus élevées pour les essais préliminaires, du fait que des particules d'apatite peuvent rester en solution sans précipiter. Nos travaux renforcent l'idée de la valorisation des résidus de précipitation après adsorption. Le solide adsorbant peut être réutilisé après calcination et redissolution.

On peut ainsi éliminer la pollution due aux colorants synthétiques rejetés en milieu aqueux par précipitation sur un produit non toxique et économique : l'hydroxyapatite (HAp).

La calcination des résidus d'apatite colorés a bien lieu après utilisation à des concentrations diluées et à un pH proche de la neutralité, ce qui évite un retraitement de l'eau après filtration en recyclant l'adsorbant, sa consommation se limitera au remplacement de la partie perdue pendant le cycle précipitation - filtration.

Références

- [1] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., Ait-Ichou, Y. : 276 Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly 277 crystalline hydroxylapatite. *J. Environ. Sci.* 20 (10), 1268–1272 278 (2008)
- [2] M. CUNNEY, Facteurs contrôlant la nature et la concentration des impuretés dans les phosphates sédimentaires, COVAPHOS I (ed) Proceedings of the first international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds (2004) 11-14.
- [3] United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) & IFDC. Fertilizer manual. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer Academic Publishers (1998) 615 pp.
- [4] P. Blazy, J. C. Samama, C. R. Acad. Sci. Paris, série 333 (2001) 271-276.
- [5] J. L. Lacout, *Ann. Chim. Sci Mat.*, 26 (6) (2001)1-3.
- [6] B. R. Stanmore, P. Gilot, *Fuel Processing Technology* (2005)
- [7] M. Ashraf, Z. I. Zafar, T. M. Ansari, *J. of research (Science), Pakistan*, Vol. 18, N°2, (2007) 145-157.
- [8] El mokhtar El OUARDI, Étude de la calcination du phosphate clair de youssoufia (Maroc), *Afrique SCIENCE* 04(2) (2008) 199 – 211
- [9] Hu, Z.J., Xiao, Y., Zhao, D.H., Shen, Y.L., Gao, H.W.: Prepa- 257ration of dye waste-barium sulfate hybrid adsorbent and appli- 258 cation in organic wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 175, 259 179–186 (2010)
- [10] Bao-Yu Gao, Qin-Yan Yue, Yan Wang, Wei-Zhi Zhou, Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride, *Journal of Environmental Management* 82 (2007) 167–172

Introduction

Les eaux rejetées par l'industrie textile sont chargées de différents polluants organiques tels que les colorants azoïques de synthèse, les plus largement utilisés dans l'industrie de 60 à 70 % [1]. Ces colorants contiennent des liaisons azoïques ($-N=N-$) en association avec un ou plusieurs systèmes aromatiques ; ils sont très stables et relativement non biodégradables. La présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et des halogènes, particulièrement (Cl), peuvent provoquer le cancer. Comme ils sont utilisés en excès pour améliorer la teinture, ils présentent une forte coloration foncée et une haute toxicité pour les eaux usées. Une grande teneur en matières solides en suspension confère une grande turbidité aux effluents de ces eaux, qui deviennent difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement. De plus, la forte coloration de ces eaux est également néfaste pour le développement de la flore et de la faune aquatique. Beaucoup de recherches ont été consacrées aux processus d'oxydation avancée pour optimiser la décomposition des colorants non biodégradables [2,3]. Néanmoins de tels procédés sont encore souvent considérés comme coûteux et difficiles à appliquer pour l'industrie textile compétitive du marché. Les traitements biologiques sont considérés comme préférables, mais souffrent des longues périodes de temps nécessaires pour le processus de fermentation qui ne peut être effectué de façon continue pour les installations industrielles [4]. Pour ces raisons, des processus par étapes ont été proposés récemment [5] y compris le prétraitement dans des bioréacteurs anaérobiques activés avec des médiateurs redox, et des post-traitements tels que la digestion aérobie ou de l'ozone et l'oxydation par le réactif de Fenton [6]. Une technologie alternative de traitement implique l'utilisation de techniques d'adsorption sur les substrats agricoles renouvelables suivies par une fermentation à l'état solide en présence de champignons pour augmenter la teneur en protéines et de promouvoir la réutilisation comme conditionneur de sol et d'engrais [7,8]. Dans tous les cas, l'étape d'adsorption est critique et exige des résultats viables avec un simple adsorbant économique et non-toxique [9,12].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination de colorants textiles à l'aide des matériaux phosphatés, essentiellement l'hydroxyapatite (HAp_n). $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, est un composé inorganique important en biologie et en chimie. Sa structure, sa propriété d'échange ionique, son affinité d'adsorption, et sa caractéristique d'établir des liaisons avec les molécules organiques de tailles différentes, confèrent à ce matériau d'être un support efficace

pour l'élimination des molécules organiques, des pesticides [13] et des colorants textiles [14,15] ; Les capacités élevées d'adsorption et la cinétique rapide de décoloration nous ont incité à présenter les premiers résultats obtenus avec ce nouveau matériau adsorbant. Cette étude a pour but d'évaluer l'utilisation de l'hydroxyapatite en solution pour l'élimination de colorants textiles présents en solution aqueuse. Nous nous sommes intéressés à la capacité de sorption de colorant par l'hydroxyapatite et notamment par l'hydroxyapatite naturelle.

L'objectif de la présente étude était de déterminer les conditions optimales pour la l'élimination d'un colorant dispersé Rouge Dianix (Disperse Red C.I. 167) d'une solution aqueuse par une apatite naturelle (HAp_n).

VIII.1. Matériel, Méthodes et analyses

VIII.1.1. Matériels

Il a été préparé au laboratoire par dissolution dans l'eau distillée, une solution de colorant de synthèse, largement utilisée en industrie textile, Il a été gracieusement fourni par l'entreprise des textiles COTITEX de Draa Ben Khedda Algérie. Ces caractéristiques sont données dans le tableau VIII.1.

L'hydroxyapatite naturelle (HAp_n) utilisé provient d'os de canard calcinés. Les os de canard sont des restes de la production agricole contenant des minéraux de phosphate de calcium [15].

Les os ont été chauffés dans un four à moufle de la température ambiante à $800\text{ }^\circ\text{C}$ à un taux de $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, puis laissés dans le four se refroidir lentement. Les cendres d'os ont été broyées à l'aide d'un mortier et un pilon pour casser les gros os. La poudre est ensuite chauffée une deuxième fois pour éliminer les traces restantes de noir de carbone. La poudre blanche finale a été tamisée pour obtenir des particules de moins d'un millimètre ($d < 1\text{ mm}$).

VIII.1.2. Méthodes

Les quantités d' HAp_n ont été dissoutes dans l'eau en ajoutant des quantités appropriées de l'acide chlorhydrique. La solution de HAp_n est préparée par dissolution de 10 g dans 100 ml (eau distillée + HCl_{cc}). La valeur finale du pH de la solution a été mesurée égale à 2, environ.

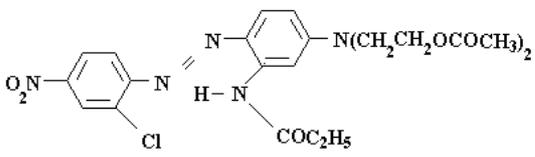
Afin de déterminer l'efficacité d' HAp_n pour l'élimination des colorants textiles, nous avons traité une solution synthétique de colorant RD en mode batch à 25°C par co-précipitation. Elle nous a permis d'obtenir les conditions opératoires optimales pour une décoloration totale par cet adsorbant.

Le réacteur est rempli avec 100 ml de l'effluent synthétique à traiter et ceci dans des conditions opératoires choisies. L'ajustement du pH se fait par ajout de l'hydroxyde de sodium ou HCl, et la mesure se fait avec un pH-mètre Metrohm 827 ; l'agitation dure

3 minutes à 120 tr/mn et la décantation est fixée à 15 mn ou 02h00 selon l'expérience. La solution surnageante est analysée à l'aide d'un spectromètre de type PERKIN ELMER UV/Vis (spectrophotometer lambda 2) entre 400 et 800 nm (lumière visible) pour déterminer la quantité de RD restante, à la longueur d'onde optimale. Les solides ont été récupérés par simple filtration sur papier filtre dans un entonnoir en verre. Les solides ont été séchés à l'air toute la nuit avant de procéder aux analyses.

Ensuite, nous avons appliqué ces conditions pour le traitement des rejets réels. Le réacteur est rempli avec 100 ml de l'effluent à traiter et ceci dans des conditions opératoires choisies. Au cours de cette étude, nous avons montré qu'un traitement de rejets réels de colorants dispersés, directs, de cuve et au soufre, aboutit aussi à une élimination totale ($\% E \geq 96 \%$).

Tableau VIII.1 : Caractéristiques du colorant chimique employé

Type de colorant	Rouge Dianix HBSL FS (RD)
N° de réf. (C.I.)	167
Structure	
Classe Chimique	Dispersé
Groupe chromophore	- N=N- azo
Fixation (%)	80-92
Fibres utilisées	Polyester et leurs mélanges (société « Hoechst Mitsubishi »)
M (g.mol ⁻¹)	519,5
pH	7,59
λ (nm)	460
ε (L.cm ⁻¹ . mol ⁻¹)	7221

VIII.1.3. Analyses

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de KBr avec un spectromètre Mattson Genesis II. Pour l'analyse thermogravimétrique (ATG), 20 mg d'échantillon ont été introduits dans un porte-échantillon de platine et chauffés à une vitesse de $10^{\circ} / \text{min}$ sous un flux d'air de 100 ml/min jusqu'à 800°C et les calculs faits à l'aide d'un logiciel « TGA 92 Setaram Data Processing Module (Lyon, France) ». Pour la microscopie électronique à balayage (MEB), les clichés sont préparés avec des échantillons à 25°C et étuvés à 80°C en utilisant un microscope électronique à balayage à haute résolution de type ESEM Philips XL 30 TMP à filament de tungstène. Les spectres UV-vis ont été enregistrés en utilisant des cellules de quartz de 1 cm sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 2 à double faisceau entre 300 et 800 nm, avec l'eau distillée comme référence. Le colorant RD présente une absorption maximale à 460 nm.

➤ Analyse IR

La figure VIII.1 représente le spectre d'absorption de rayons infrarouges des précipités obtenus à partir de colorant RD à différentes fractions molaires colorant/apatite pour une concentration de 1 g/l dans 100 ml de solution. D'après les spectres IR obtenus, on voit bien que plus la solution colorée est concentrée, plus l'apatite adsorbe le colorant.

Les spectres IR des solides récupérés ont révélé des pics qui correspondent à la vibration des phosphates à 1002 cm^{-1} ainsi que d'autres pics à 1226 et 1331 cm^{-1} attribués au colorant RD.

On a tracé la courbe représentant la variation du rapport d'intensité d'absorption final en fonction du rapport d'intensité initial (figure VIII.2) ; Les intensités relatives des pics de RD ont augmenté avec la concentration de RD dans la solution de départ, et une courbe des intensités IR des pics de colorant RD par rapport au pic PO_4 en fonction des rapports de masse de départ RD / HAp_n ont donné une relation linéaire ; on en déduit que les données expérimentales sont compatibles avec les données théoriques.

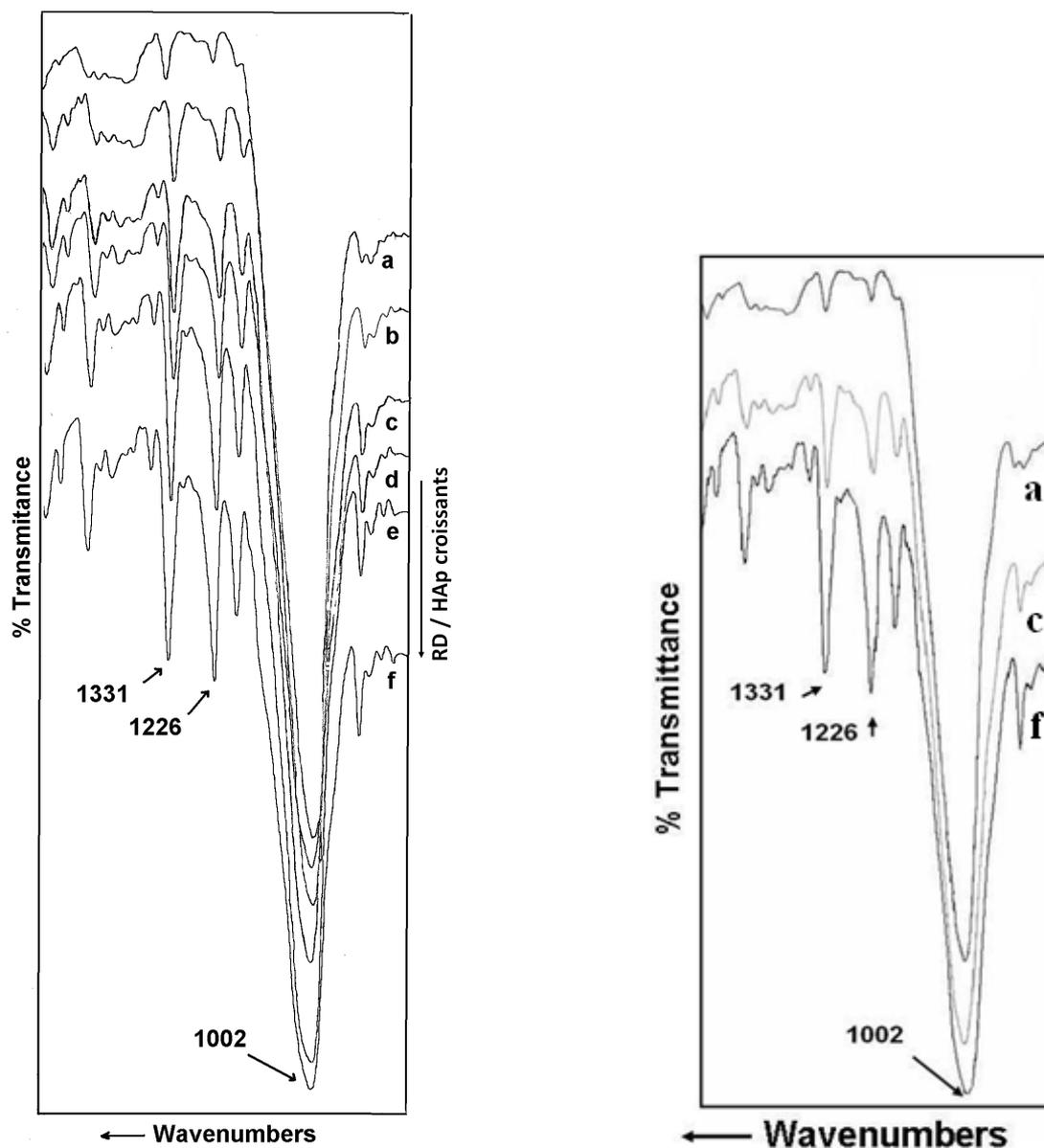


Figure VIII.1 : Spectres IR de HAp_n avec adsorption de colorant RD pour 1g/L
 (a: $RD/HAp_n = 5,9\%$; b: $RD/HAp_n = 9,5\%$; c: $RD/HAp_n = 14,9\%$;
 d: $RD/HAp_n = 20,6\%$; e: $RD/HAp_n = 25,2\%$; f: $RD/HAp_n = 33,2\%$).

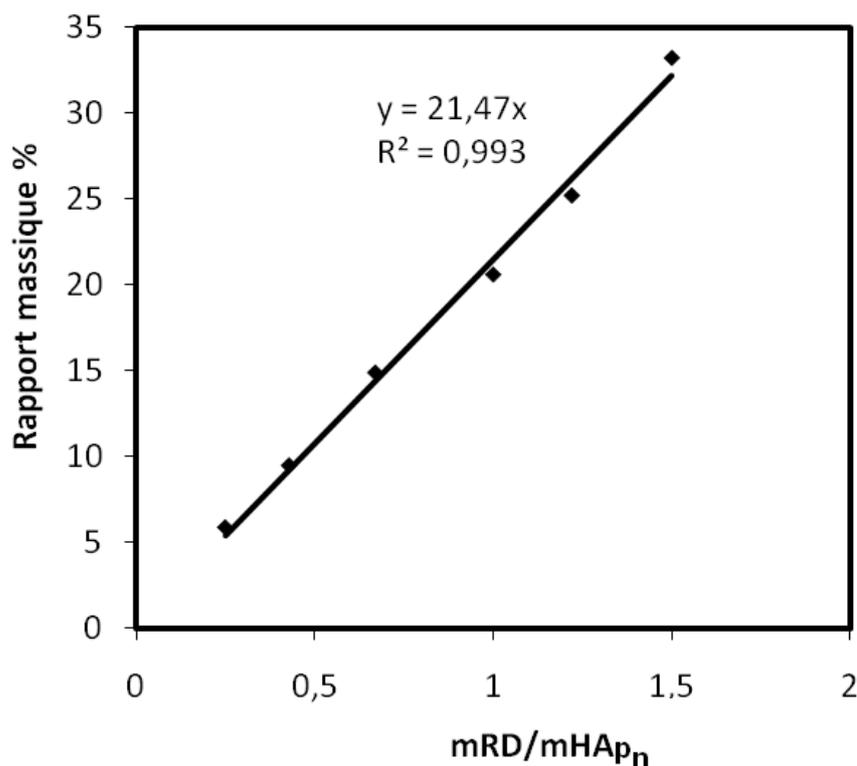


Figure VIII.2 : Courbe de linéarité de rapport massique final en fonction de rapport massique initial

➤ Analyse par Thermogravimétrie ATG

La quantité de colorant fixé sur l'apatite a été également évaluée en déterminant la perte de masse de la matière organique grâce aux analyses thermogravimétrie effectuées sur des échantillons des différentes fractions molaires de colorant RD pour les concentrations de 500 mg/l dans 100 ml de solution. Ces analyses ont permis une évaluation précise des quantités de RD copécipité avec HAp_n. La première perte de poids entre 20 et 180 °C est liée à l'évaporation de l'eau tandis que la seconde perte, entre 200 et 500 °C se rapporte à la combustion de matière organique (RD) figure VIII.3.

Les graphiques ATG ont été superposées en utilisant comme origine le poids à sec à 180 °C. Cette étude a révélé que la perte de masse due à la combustion de RD a augmenté alors que la masse d'eau perdue a diminué, ce qui confirme l'adsorption figure VIII.4.

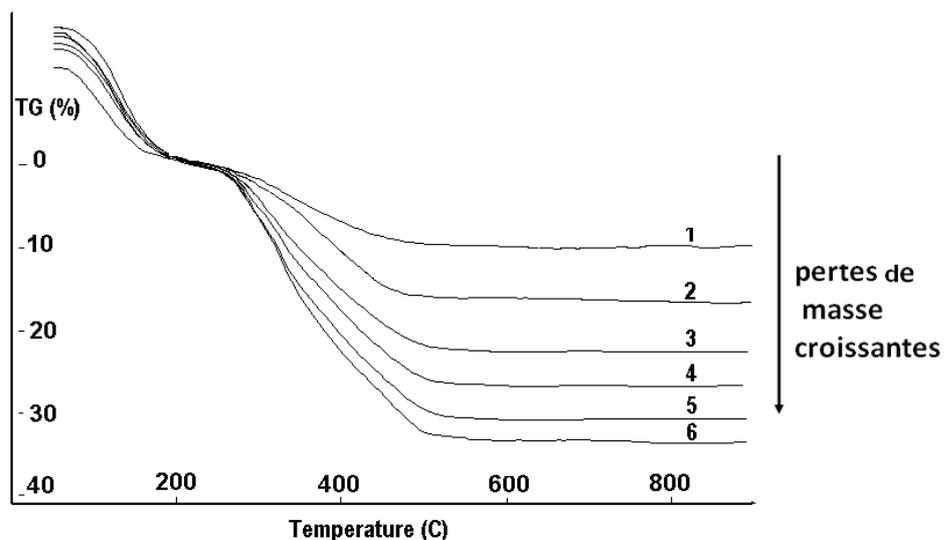


Figure VIII.3 : Courbes thermogravimétriques de six échantillons pour différents rapport massique colorant/apatite pour des concentrations de 500 mg/L à différentes températures :

- (1) perte de masse RD % = 13 ; (2) perte de masse RD % = 17,7 ;
- (3) perte de masse RD % = 27 ; (4) perte de masse RD % = 30,5 ;
- (5) perte de masse RD % = 34,7 ; (6) perte de masse RD % = 37,7.

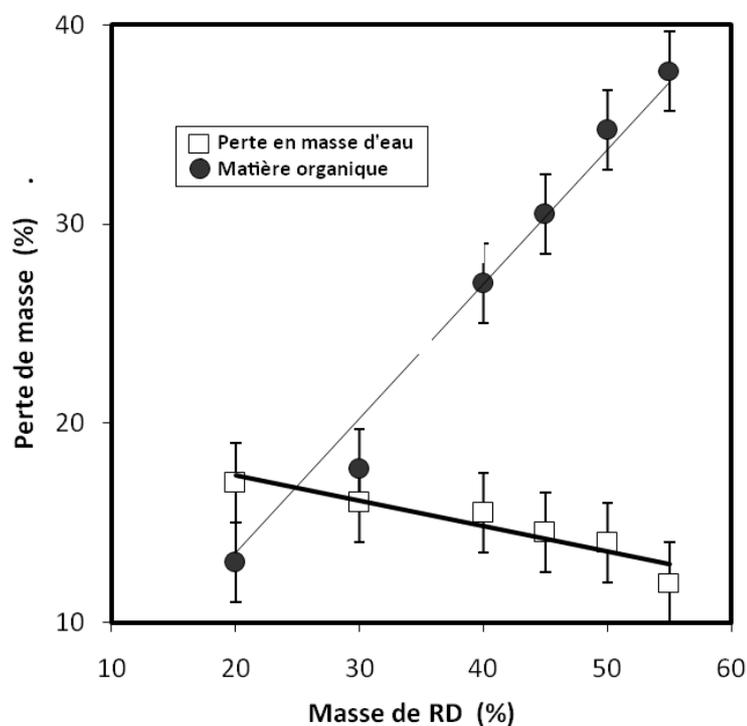


Figure VIII.4 : Influence de % de la perte en masse d'eau et de matière organique fixées sur l'apatite [$V=100\text{ ml} : x\text{ ml de S-RD} + (100-x)\text{ ml de S-HAp}_n$] ; pH ajusté entre 8 et 9.

➤ Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Pour l'analyse microstructurale, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à haute résolution de type ESEM Philips XL 30 TMP à filament de tungstène. Il est couplé à un système complet de microanalyse (spectromètre par disperse d'énergie à Rayonnement X) EDS-X. La tension appliquée est de 20 KV. Les photographies de MEB sont prises à des rapports optiques 2000X et 2500X pour observer la morphologie extérieure (figure VIII.5). Il semble que les photographies d'apatite pur (HAp_n) montrent de petits cristaux avec des porosités, mais qu'en présence de colorants, les pores sont bouchés, et la surface plus lisse, ce qui veut dire que la matière organique recouvre les cristaux d'apatite et forme une couche de dépôt en surface.

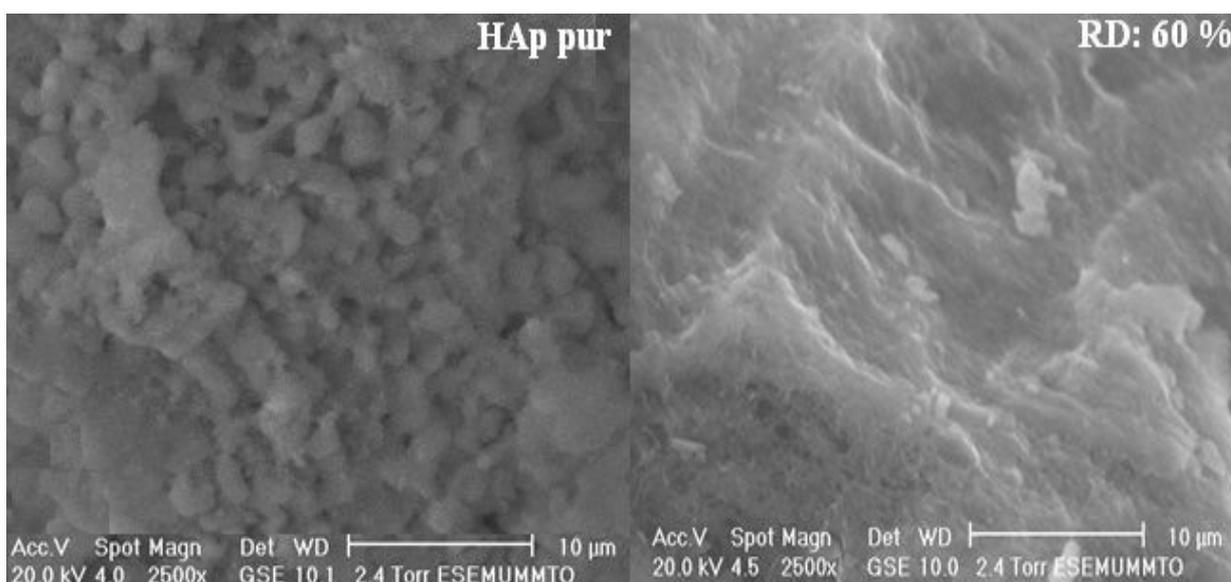


Figure VIII.5 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d' HAp_n , avant et après traitement, à des agrandissements de 2500X à 60 % en colorant RD (temps de contact 1h00).

➤ Analyse UV

Le spectre d'absorbance du colorant RD, à une concentration initiale de 50 mg/l, a été obtenu entre 400 et 800 nm (lumière visible) (figure VIII.6). Ce qui a permis de déterminer la longueur d'onde optimale à laquelle son absorbance est maximale.

Après la détermination de la longueur d'onde λ optimale pour une absorbance maximale de colorant RD, une courbe d'étalonnage a été tracée afin de pouvoir estimer sa concentration en solution (figure VIII.7).

L'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (E %) est calculée par la relation suivante:

$$E \% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 ;$$

C_i et C_f : concentrations initiales et finales de colorant en mg/l.

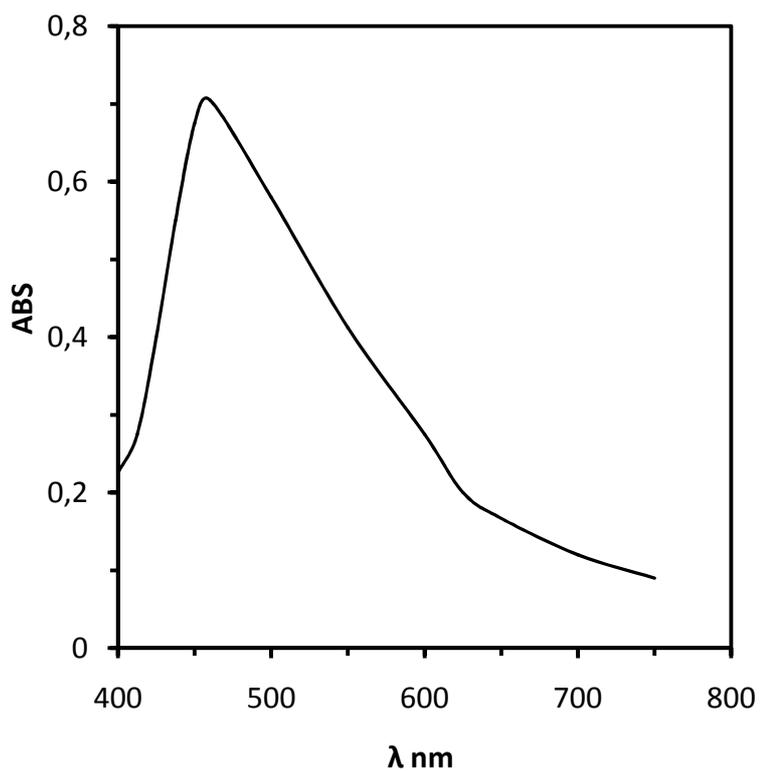


Figure VIII.6 : Spectre d'absorbance du Rouge Dianix (C_i de RD=50 mg/L)

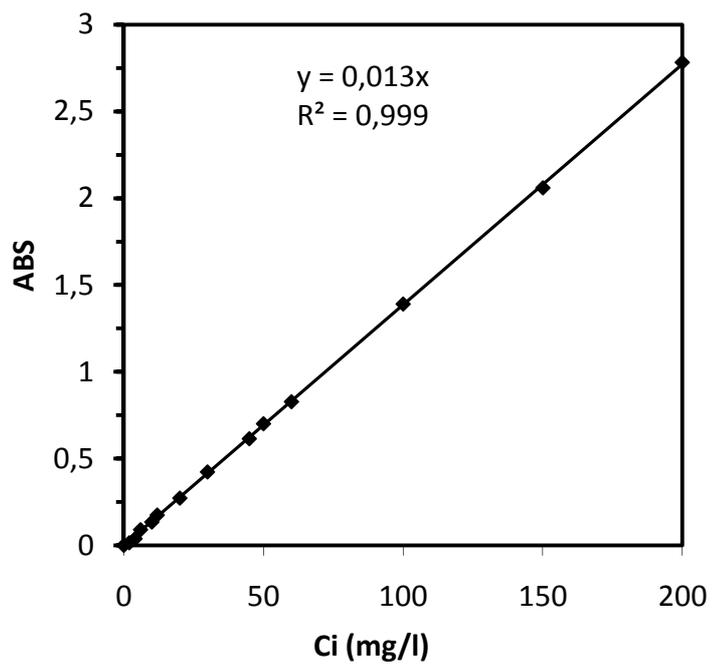


Figure VIII.7 : Courbe d'étalonnage du Rouge Dianix RD (Ci de RD = 1 g/l)

VIII.2. Partie expérimentale

VIII.2.1. Adsorption du colorant RD sur l'apatite solide

Dans des essais préliminaires, des solutions de colorant RD ont été adsorbées sur des particules de l'hydroxyapatite naturelle (HAp_n) qui sont devenues rouges. Cependant, la décoloration de la solution était minimale, et les spectres IR de solide rouge de l'HAp_n n'ont révélé aucun pic autre que celui des absorptions habituelles d'hydroxyapatite, notamment les vibrations fortes du phosphate à 1002 cm⁻¹.

L'adsorption du colorant Red Disperse 167 (RD) sur l'apatite en poudre a donné un très faible rendement d'élimination à température ordinaire tableau VIII.2.

Tableau VIII.2 : Traitement de deux solutions de colorant RD par l'apatite solide à 25°C (temps de contact 02h00)

Masse Hap _n (mg)	C _{i(RD)} (mg/100 ml)	(Abs) _i	(Abs) _f	% d'élimination
40	5	0,6988	0,6673	4,5
40	50	6,3484	5,3154	16,27

VIII.2.2. Adsorption du colorant sur l'apatite dissoute

➤ Variation de la quantité de colorant (RD) et de l'hydroxyapatite (HAp_n) par coprécipitation

Les expériences d'adsorption ont été refaites en utilisant la méthode de co-précipitation, à un pH neutre et nous avons constaté que les solutions ont été rapidement décolorées et un précipité rouge est recueilli par filtration.

Dans le but de connaître la quantité minimum d'HAp_n qu'il faut utiliser pour éliminer le colorant RD, on a utilisé la méthode des variations continues (de Job), qui est une méthode approximative.

On prépare une série de solutions de colorant RD et d'HAp_n de concentrations identiques : le nombre total de moles est constant. Elle consiste à maintenir constante la somme des concentrations tout en faisant varier leur rapport. Les solutions d'HAp_n ont été préparées dans un litre d'eau distillée à pH = 2. Les solutions de colorant RD ont été préparées dans un litre d'eau distillée à pH de la solution 7,59. On mélange x ml de solution de RD et (100-x) ml de solution de d'HAp_n. Le pH a été ajusté entre 9 et 10 par ajout de NaOH en agitant. Le maximum a été observé pour un rapport de volumes qui correspond au rapport des nombres de moles de RD et d'HAp_n dans la solution.

Avec un temps de repos dépassant 1 heure, les précipitations ont été plus complètes, et la capacité maximale d'adsorption dépend de la concentration du colorant. La figure VIII.8 représente la capacité d'adsorption en fonction du rapport massique de RD ; elle montre que plus la solution de colorant est concentrée, plus la capacité d'adsorption maximum q_m est importante et moins on utilise d'apatite. Le tableau VIII.3 regroupe les différents traitements qui indiquent en premier lieu, une meilleure adsorption pour 1000 mg/L, avec une capacité d'adsorption maximum égale à 1444,14 mg/g, la masse d'HAp_n minimum est de 0,04 g/100 ml, la masse maximum de colorant RD est de 60 mg/100 ml de solution ; et en deuxième lieu on observe une grande diminution de la couleur de RD pour 1000 mg/l avec un taux d'élimination de 96,3 %.

Le pourcentage d'élimination de la solution de RD en fonction du rapport massique en RD par coprécipitation est représenté sur la figure VIII.9 pour une valeur de pH fixée à 9. La décoloration complète peut être obtenue, sauf pour la concentration la plus diluée testée (50 mg / l) pour laquelle elle est plus faible.

Ainsi, on peut constater qu'on atteint 75 % d'élimination du colorant RD pour les solutions plus diluées (50 mg / l) et 99 % de l'élimination est atteinte pour des solutions de colorant plus concentrées. La quantité de l'HAp_n utilisée pour garantir une élimination de colorant à 75 % est tracée en fonction de la concentration initiale de la solution de RD (figure VIII.10).

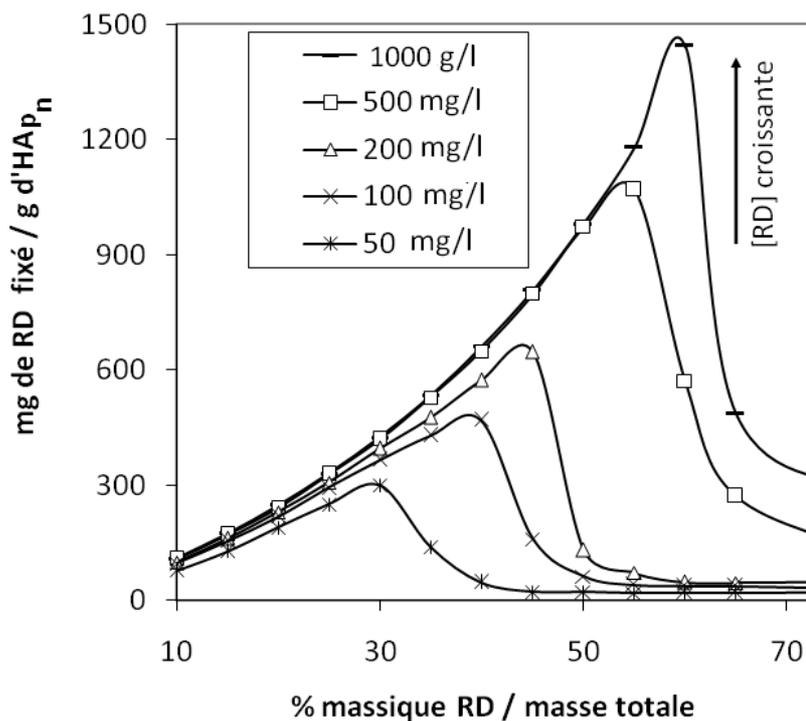


Figure VIII.8 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du rapport massique de RD par UV-Vis à différentes concentrations, après 1h et à pH égal à 9.

Tableau VIII.3: Résultat de la capacité maximum d'adsorption pendant la première précipitation et de taux maximum d'élimination pour différentes concentrations de colorant RD et d'HAp_n (après un temps de contact de 1h).

Solution RD mg/l	solution HAp _n	mg RD mg/l	g HAp _n	% massique (RD) / masse totale	Capacité maximum d'élimination	%
1000	1000	60	0,04	60	1444,14	96,28
500	500	27,5	0,022	55	1069,61	87,51
200	200	8	0,011	45	646,5	79,01
100	200	4	0,006	40	469,3	70,39
50	50	1,5	0,0035	30	300,31	70,07

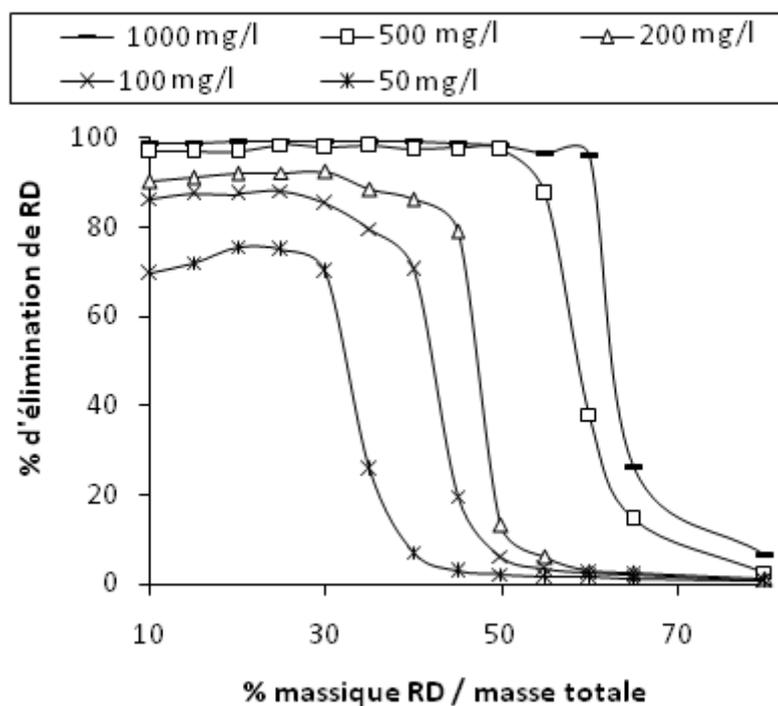


Figure VIII.9 : % d'élimination de RD en solution en fonction de rapport massique de RD (pH = 9)

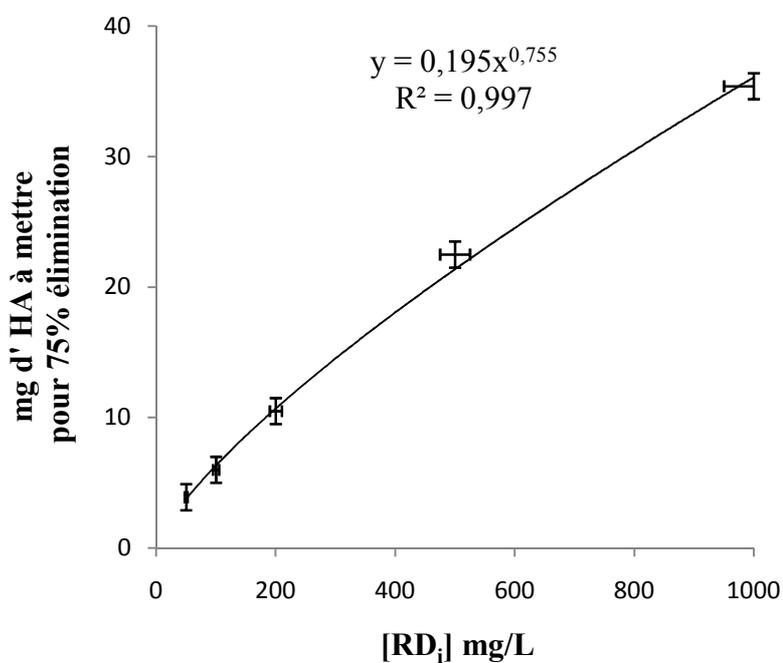


Figure VIII.10 : Masse de l'HA_n utiliser pour éliminer 75 % de RD en solution en fonction de la concentration initial

L'étude de ces paramètres nous a montré que plus la solution de colorant est concentrée, plus la décoloration est importante et moins on utilise d'apatite. Pour confirmer les résultats trouvés, les précipités formés ont été analysés par ATG et IR.

Après avoir mesuré approximativement les possibilités d'efficacité d'élimination de colorant RD, nous avons cherché les paramètres optimums pour une décoloration totale et efficace : pH de la solution, concentration en colorant et la quantité initiale d'HAp_n.

➤ Variation du pH

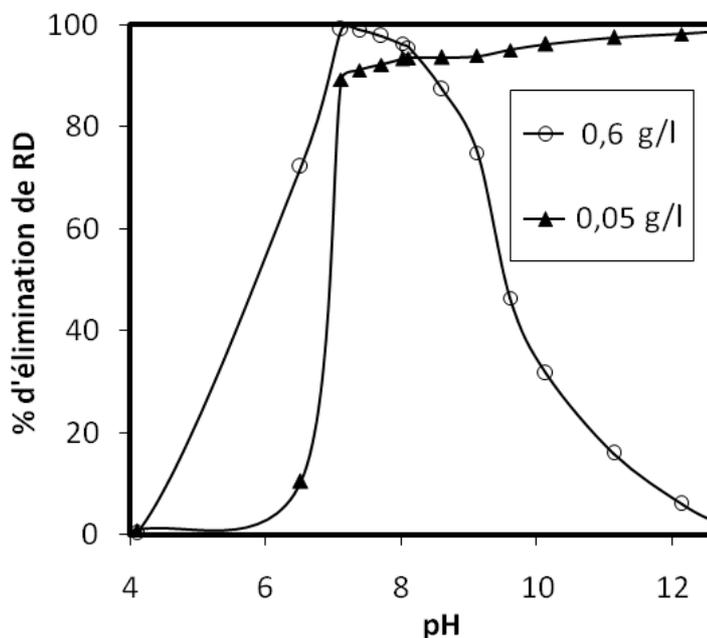
Il a été préparé au laboratoire deux solutions, 50 mg/L et 600 mg/L dans l'eau distillée. La solution saturée de l'hydroxyapatite a été préparée par dissolution de 10 g d'apatite dans 100 ml d'eau distillée + HCl concentré à pH = 2. Analyse de coloration restante de RD a été faite par UV-vis. Au cours de cette étude nous avons constaté (figure VIII.11-a), qu'avec un excès d'apatite par rapport au colorant (▲) le taux d'élimination est de 98 % à pH basique (≥ 12). Par contre avec un excès de colorant par rapport à l'apatite (○) [solution saturée en colorant : 60 mg de colorant pour 40 mg d'apatite], le taux d'élimination est de 99 % à pH neutre. Les résultats ont été confirmés par analyse thermogravimétrique pour les pH de 8,01 et 9,11 à 60 mg de colorant RD et 40 mg de l'hydroxyapatite. On a trouvé des pertes de masse pour pH = 8,01 de 49,4 % et pour pH = 9,11 de 39,24 %. La masse initiale est de 60 %, d'où les pourcentages d'élimination sont 82,33 % et 65,4 % respectivement pour 8,01 et 9,11 après un temps de contact de 1h00. On conclut qu'à pH neutre, plus la solution de colorant est concentrée, plus la décoloration est importante et plus on utilise moins d'hydroxyapatite.

Les figures (VIII.11-b et VIII.11-c) ont été déduites de la figure VIII.11-a, on constate :

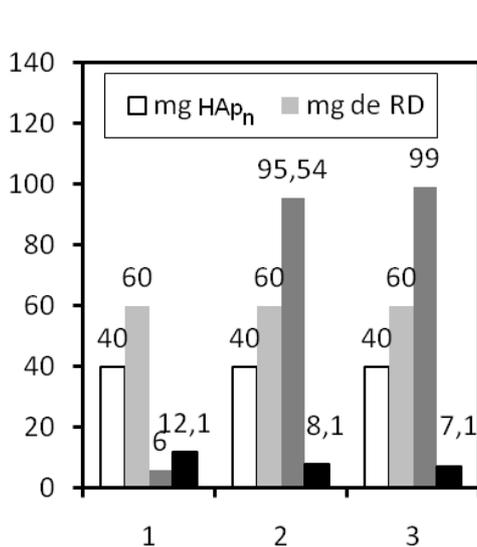
- à pH = 7,1 on peut éliminer 5 mg de colorant à 89,3 % et 60 mg de colorant à 99 %
- à pH = 8,1 on peut éliminer 5 mg de colorant à 93,5 % et 60 mg de colorant à 95,5 %.
- à pH = 12,1 on peut éliminer 5 mg de colorant à 98,1 % et 60 mg de colorant à 6 %.

On conclut qu'avec un excès d'hydroxyapatite par rapport au colorant, le taux d'élimination est total à pH basique et neutre. Par contre, avec un excès de colorant par rapport à l'apatite, le taux d'élimination est faible à pH basique, et total à pH neutre. Cette variation inverse peut

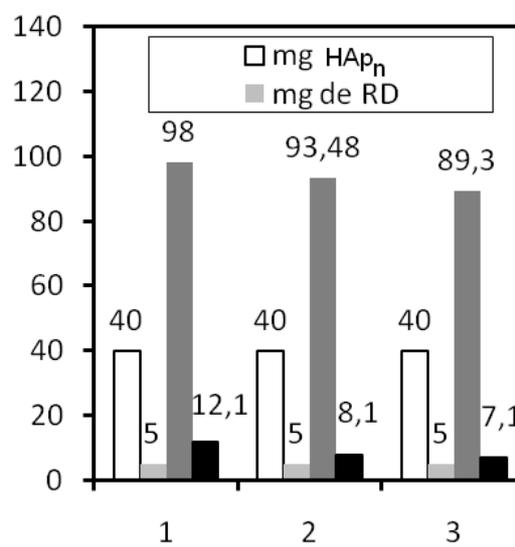
s'expliquer par une formation des complexes entre le colorant et l'apatite, ou bien par la fixation plus ou moins importante du colorant selon le rapport colorant / apatite.



(a)



(b)



(c)

Figure VIII.11 : Variation de pH de la solution de colorant RD en utilisant deux concentrations 0,05 g/l et 0,6 g/l ($HAp_n = 0,4$ g/l ; $V = 100$ ml , $T = 25$ °C, $t = 15$ mn).

➤ Variation de la concentration en colorant

Selon la courbe ▲ (figure VIII.12), on peut éliminer 50 mg/L de colorant à 94 % pour 40 mg/100 ml d' HAp_n après 15 mn ; le taux d'élimination augmente de 94 % à 96,6 % avec l'augmentation de la concentration en colorant jusqu'a 200 mg/l ; ensuite le taux d'élimination devient constant jusqu'a 500 mg/l; vers 600 mg/l, la solution est saturée en colorant, le taux d'élimination diminue (80 %). Après 2h00 (courbe ○), le taux de décoloration est totale (99 %).

Selon les courbes (●, —), on voit bien un maximum à 60 mg de colorant RD, ceci explique qu'on peut éliminer 60 mg de colorant en utilisant uniquement 40 mg d' HAp à pH entre 8-9.

On conclut qu'on peut éliminer le colorant pour $m_{HAp} = 2/3 m_{RD}$; mais, il faut attendre 2 heures pour une décoloration totale.

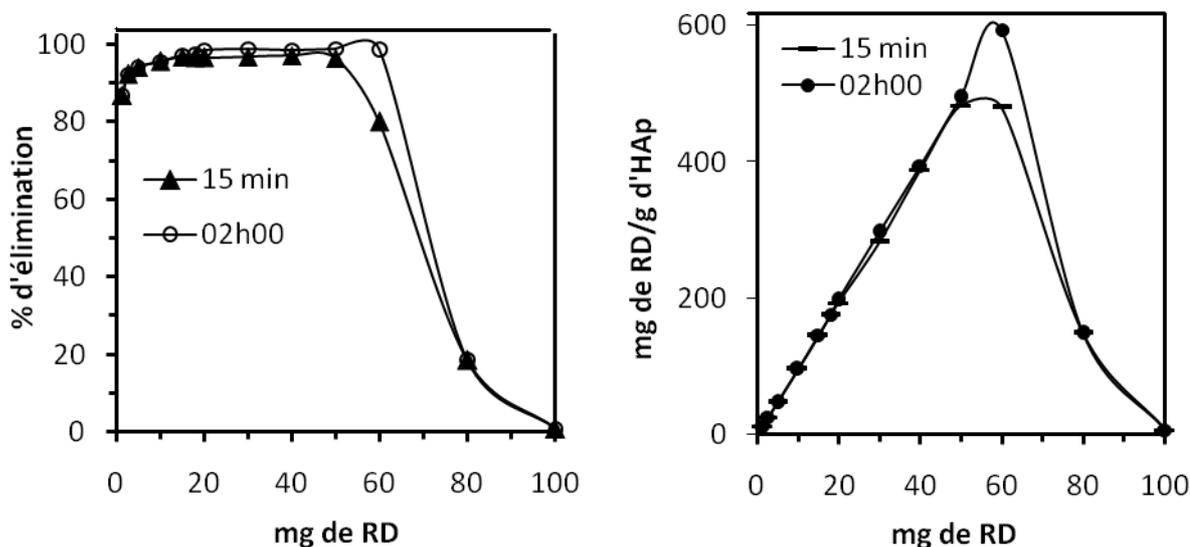


Figure VIII.12 : Variation de la concentration de colorant RD

($HAp_n = 40 \text{ mg}$; $pH = 8-9$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 100 \text{ ml}$) ;

(○, ●) : 60 mg de colorant pour 40 mg d' HAp_n , temps de contact 2 h ;

(▲, —) : 60 mg de colorant et 40 mg d' HAp_n ; temps de contact 15mn.

➤ **Variation de la quantité de HAp_n**

En utilisant trois concentrations de colorant RD (50 mg/L, 200 mg/L et 600 mg/L), on remarque que quelle que soit la concentration de colorant utilisée, l'élimination est efficace en augmentant la quantité d'apatite (figure VIII.13-a).

On constate (figure VIII.13-b), qu'à 94 % d'élimination, on peut éliminer :

- 5 mg de RD en utilisant 20 mg d'HAp_n $m_{(RD)}/m_{(HAp_n)} = 0,25$
- 20 mg de RD en utilisant 30 mg d'HAp_n $m_{(RD)}/m_{(HAp_n)} = 0,67$
- 60 mg de RD en utilisant 60 mg d'HAp_n $m_{(RD)}/m_{(HAp_n)} = 1,0$

On déduit (figure VIII.13-c), qu'à une quantité d'HAp_n de 40 mg on peut éliminer le colorant RD à :

- 96,5 % pour 5 mg de RD $x_{RD} = 0,125$
- 97,6 % pour 20 mg de RD $x_{RD} = 0,50$
- 80 % pour 60 mg de RD $x_{RD} = 1,50$.

Et dans la figure VIII.13-d, à une quantité d'HAp_n de 80 mg, on peut éliminer:

- 97,9 % pour 5 mg de RD $x_{RD} = 0,0625$
- 98,97 % pour 20 mg de RD $x_{RD} = 0,25$
- 96,76 % pour 60 mg de RD $x_{RD} = 0,75$

On déduit :

- ✓ plus la solution colorée est concentrée, moins on utilise d'apatite ;
- ✓ le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration en apatite ;
- ✓ l'excès d'HAp_n par rapport au colorant, augmente le taux d'abattement de la couleur quelque soit la concentration initiale de la solution colorée.

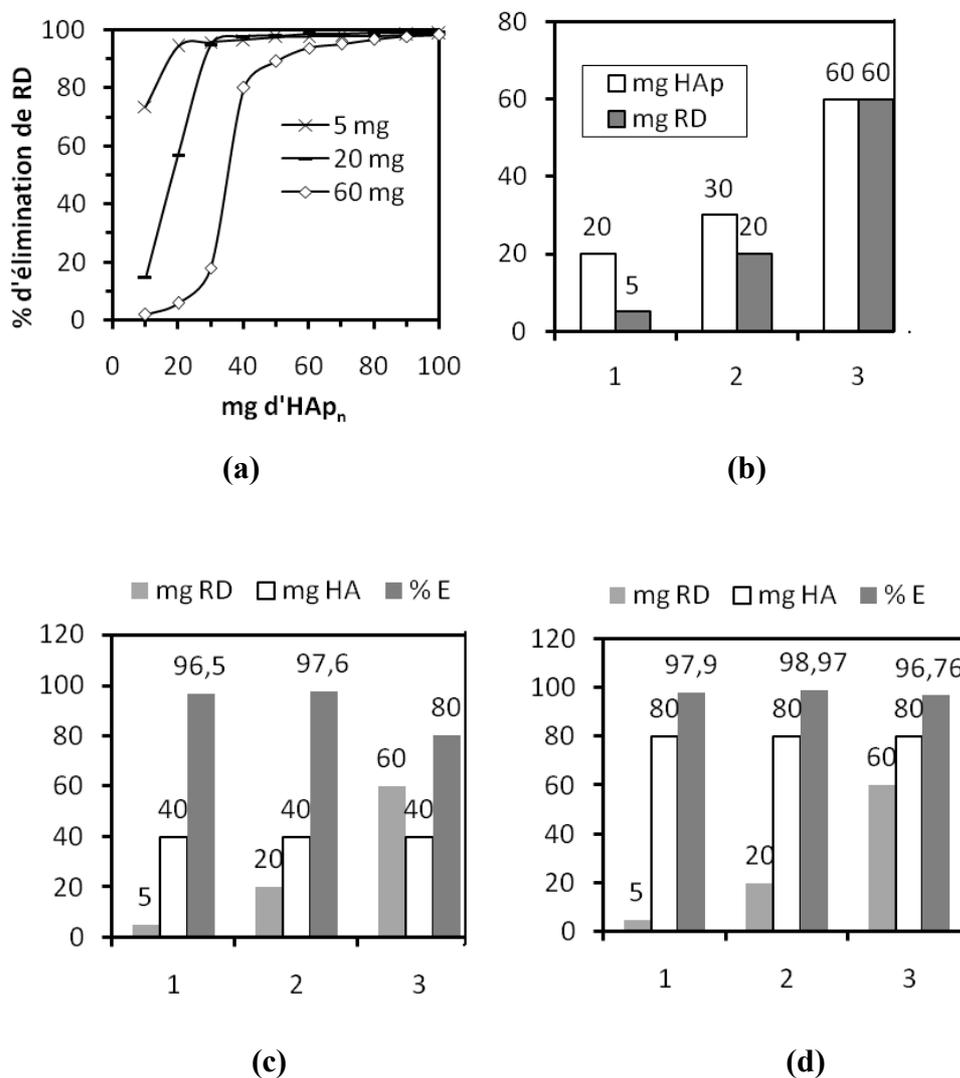


Figure VIII.13 : Evolution des pourcentages d'élimination en fonction des masses d'HAp_n (concentration initiale de colorant RD est de 5 mg/l, 200 mg/l et 600 mg/l ; pH = 8-9 ; T = 25 °C ; t_{décantation} = 15 mn).

➤ Traitement de mélanges réels

Après avoir choisi les meilleures conditions d'élimination par adsorption Via la co-précipitation sur l'HAp_n, on les applique au traitement de six rejets réels de colorants textiles de classe différentes (au soufre, dispersé, réactif, de cuve, pigmentaire et direct), un volume de 0,4 ml de la solution d'hydroxyapatite (pH = 2) est ajoutée à 100 ml de rejet dilué,

prélevé d'une société algérienne de textile de Draa ben khedda COTITEX. Les rejets ont été analysés avant et après traitement.

On déduit que les colorants réactifs et pigmentaires ne sont pas éliminés par cette méthode (tableau VIII.4).

Tableau VIII.4 : Analyse par UV-Vis et calcul de taux d'abattement des rejets textiles avant et après traitement en utilisant apatite acidifié pour six classes de colorants textiles : au soufre, réactif, de cuve, pigmentaire, direct et dispersé (pH : 10 ; temps de contact : 2 h ; HAp_n : 40 mg /100 ml).

Colorant	Rejet 1 au soufre	Rejet 2 réactif	Rejet 3 de cuve	Rejet 4 pigmentaire	Rejet 5 Direct	Rejet 6 dispersée
ABS _i	0,6994	0,4498	0,4736	0,7850	1,7074	1,1303
ABS _f	0,0136	0,3010	0,0055	0,4900	0,0700	0,0300
% élimination	98,0	33,1	98,8	37,6	96,0	97,3

VIII.2.3. Conclusion

L'adsorption de colorant sur l'apatite en poudre a donné un très faible rendement d'élimination à température ordinaire.

En utilisant de l'apatite dissoute à pH acide, la décoloration est efficace à température ambiante et on obtient un très bon rendement. On a constaté qu'on utilise moins d'hydroxyapatite quand la solution de colorant est concentrée.

Nos travaux montrent qu'il est possible d'éliminer la pollution due aux colorants industriels prélevés juste à la sortie du bain de teinture, à un pH proche de la neutralité, ce qui évite un retraitement après filtration.

Références

- [1] Vandevivere PC, Bianchi R, Verstraete W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J Chem Technol Biotechnol* 1998; 72:289-302.
- [2] Yang Y., Wyatt II D.T. and Bahorsky M., 1998. Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. *Text. Chem. Color.* 30, pp. 27–35.
- [3] Pak D. and Chang W., 1999. Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation *Water Sci. Technol.* 40, pp. 115–121
- [4] Nigam P., Armour G., Banat I.M., Singh, D. and Marchant, R., 2000. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72, pp. 219–226.
- [5] Chakraborty S., De S., Basu J.K., DasGupta S., 2005. Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving adsorption and nanofiltration. *Desalination*, 174, pp 73-85.
- [6] Feng F., Xu Z., Li X., You W. and Zhen Y., Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process *Journal of Environmental Sciences* 22(2010) pp 1657-1665.
- [7] Verma A., 2009, Detoxification and decolorization of raw textile effluents by a few marine fungi, *New Biotechnology*, 25, Supplement 1, P 86.
- [8] Robinson T., McMullan G., Marchant R. and Nigam P., 2001 Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, pp247-255.
- [9] Nassar M. M. and El-Geundi M.S., Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1991 50, pp 257–264.
- [10] Gadd G. M., Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2009 84, pp 13–28.
- [11] Sharrock P., Fiallo M., Nzihou A. and Chkir M., Hazardous animal waste carcasses transformation into slow release fertilizers. *J Hazard Mater.* 2009;167(1-3):119-23.
- [12] Deydier E., Guilet R., Sarda S. and Sharrock P., Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: "waste or raw material?". *J Hazard Mater.* 2005;121(1-3):141-8.
- [13] Bensaoud A, El Azouzi M, Mechraf E, Bouhaouss A, Dahchour A, Mansour M, 1999. Removal of imazapyr from aqueous solution by synthetic apatites. *Fresenius Environ Bull*, 8: 486–492.
- [14] Rais Z, Kherbeche A, Hadji M, Chaqroune A, 2001. Removal of textile dyes by poorly crystalline apatite. *Ann Chim Sci Mat*, 26: 345–351.
- [15] Barka N., Qourzal S., Assabbane A., NOUNAH A. and AÏT-ICHOU Y., Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite, *Journal of Environmental Sciences* 20, (10), 2008, 1268-1272.

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination des colorants synthétiques présents dans les effluents des industries du textile par deux procédés différents : électrocoagulation et coprécipitation. Ainsi, notre recherche comporte deux volets. Le premier s'est axé sur la décoloration par électrocoagulation bipolaire en utilisant des électrodes de Fer et d'Al. Tandis que, dans le deuxième, nous nous sommes intéressés à la coprécipitation des colorants sur un biomatériau : l'hydroxyapatite synthétique (HAp_s) et naturelle (HAp_n).

Traitement des colorants synthétiques par électrocoagulation bipolaire

Dans cette partie, nous nous sommes consacrés à l'étude de l'élimination des colorants par électrocoagulation bipolaire (ECB). Nous avons appliqué ce procédé pour l'élimination de quatre colorants textiles appartenant à trois classes : colorant de cuve (Bleu hydron BH), colorants réactifs (Bleu Cibacron BC et Bleu Turquoise BT) et colorant dispersé (Rouge Dianix RD).

Les résultats expérimentaux ont prouvé que le procédé ECB nous a permis:

- de conclure que les colorants Bleu hydron (BH) et rouge dianix (RD), peu solubles dans l'eau, sont donc plus facilement éliminables que le Bleu Cibacron (BC) et le Bleu Turquoise (BT) qui sont très soluble.
- de déduire que les niveaux les plus élevés de décoloration sont obtenus avec des électrodes en fer ($\text{pH} \leq 8$).
- d'augmenter la surface dissoute des électrodes sacrificielles en utilisant six électrodes pour une meilleure élimination des colorants et de réduire l'intensité du courant appliqué en un temps réactionnel très court avec les électrodes en fer dans un milieu acide ou alcalin.
- de réduire la densité du courant et le temps nécessaires pour une bonne décoloration par rapport à l'électrocoagulation monopolaire (ECM).
- De réduire le volume des boues formés : il est ainsi beaucoup plus faible qu'avec un procédé de coagulation-floculation chimique.
- Enfin, de décolorer les rejets réels en appliquant l'électrocoagulation bipolaire (N = 6). Nous avons constaté que la meilleure élimination ($\geq 98\%$) est réalisée avec les deux électrodes.

Adsorption des colorants sur l'hydroxyapatite par co-précipitation

Dans cette partie, l'étude de la rétention des colorants synthétiques en mode batch sur l'hydroxyapatite (HAp) a été réalisée. L'étude de l'influence de certains paramètres (en particulier, la concentration initiale de colorant, la quantité d'adsorbant, le pH) sur la rétention de ce colorant a retenu notre attention. Plusieurs résultats ont été mis en évidence. Ainsi :

- On peut éliminer la pollution due aux colorants synthétiques rejetés en milieu aqueux par co-précipitation sur un produit non toxique, écologique, disponible et économiquement avantageux, qu'est l'hydroxyapatite (HAp).
- Nous avons obtenu de meilleurs résultats par co-précipitation, une variante nouvelle de l'adsorption qui consiste à dissoudre l'apatite synthétique (HAp_s) en milieu acide (pH = 2), et la reprécipiter in situ en présence du colorant en solution par ajustement du pH jusqu'à 8 environ ; la décoloration est efficace à température ambiante et on obtient un très bon rendement. Ainsi, la solution de rouge d'alizarine (un colorant de référence) de concentration 200 mg/l, a été décolorée à 97 % par coprécipitation en utilisant 800 mg/l d'apatite.
- Il a été montré qu'un échantillon d'apatite peut servir plusieurs fois sans perte significative de son efficacité dans le cas des solutions diluées de colorants et avec un excès d'apatite dans un rapport adsorbant/adsorbât d'environ 20. On constate juste une perte de masse d'HAp de 12 à 20 %. D'où l'avantage de ce type de matériau, en plus de sa disponibilité.
- Nous nous sommes intéressés à la co-précipitation du colorant industriel Disperse Red 167 sur l'apatite naturelle (HAp_n) dissoute à pH = 4. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le taux de décoloration croît avec l'augmentation de la masse d'apatite. Une décoloration totale a été obtenue à un pH basique pour les solutions diluées et à un pH neutre pour les solutions concentrées ; il a été constaté qu'on utilise moins d'hydroxyapatite quand la solution de colorant est concentrée.
- Dans le cas du colorant de référence (Alizarinsulfonate de sodium, ARS), nos résultats nous ont permis d'envisager des hypothèses plausibles sur la nature et la stoechiométrie des complexes mixtes formés entre les ions calcium, l'alizarine et les phosphates, ainsi que sur la spéciation suivant le pH. Une fois confortés par une étude plus approfondie et un traitement adéquat des données, nul doute qu'il nous permettra d'extrapoler ces résultats pour les colorants présentant des structures similaires.

Les résultats obtenus en mode co-précipitation de l'HAp et des colorants sont fort encourageants puisque nos travaux montrent qu'il est possible d'éliminer la pollution due aux colorants industriels tout juste à la sortie du bain de teinture, à un pH proche de la neutralité, ce qui évite un retraitement après filtration, en procédant ensuite juste à la calcination du précipité où est piégé le colorant, ce qui rend la méthode attractive pour une application industrielle.

Il apparaît ainsi que les deux aspects de cette étude, menés en parallèle, nous ont confortés, notamment avec le biomatériau hydroxyapatite, ce qui est bénéfique pour l'environnement, dans l'idée d'un traitement, dit économe et écologique, de déchets liquides (les colorants).

PERSPECTIVES

Nous proposons quatre perspectives susceptibles de mettre en valeur nos résultats de thèse.

- La réalisation d'essais à l'échelle pilote est obligatoire afin de tester à long terme l'efficacité du procédé ECB ainsi que la durée de vie des électrodes.
- Une étude plus exhaustive sur la production et la gestion des boues par ECB est aussi conseillée.
- Il y a lieu de faire une étude de précipitation de colorant sur le phosphate tricalcique (TCP), cette méthode permet d'éviter l'ajustement de pH, en versant directement le TCP dans l'effluent à traiter.
- Etude de la formation de complexes mixtes du calcium avec les phosphates et les colorants, sera poursuivie afin de mieux comprendre le mécanisme opérationnel de ce nouveau procédé de dépollution.

PUBLICATIONS INTERNATIONALES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

1. W. Lemlikchi¹, P. Sharrock², M. O. Mecherri¹, M. Fiallo², An elimination of disperse red 167 from a textile dye effluent with natural hydroxyapatite ; International Journal of Materials Engineering and Technology, Volume 6, Number 2, 2011, pages 111-124.
2. W. Lemlikchi . P. Sharrock • M. O. Mecherri • M. Fiallo • A. Nzihou, Treatment of Textile Waste Waters by Hydroxyapatite Co-Precipitation with Adsorbent Regeneration and Reuse ; ; Waste and Biomass Valorization ; ISSN 1877-2641 ; DOI 10.1007/s12649-011-9096-0 (2011).
3. Wahiba Lemlikchi, Saliha Khaldi, Oimar Mecherri, Hakim Lounici & Nadjib Drouiche, Degradation of C.I. Disperse Red 167 azo dye by bipolar electrocoagulation;, Journal Separation Science and Technology, Taylor & Francis group, ISSN 0149-6395 ; DOI: 10.1080/01496395.2011.647374) 47 : 1-7, 2012.

COMMUNICATIONS NATIONALES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

1. S. KHALDI, W. LEMLIKCHI, H. LOUNICI, M.O. MECHERRI, N. MAMERI, Traitement des eaux textiles par électrocoagulation bipolaire en utilisant les électrodes d'Aluminium, 3^{ème} Séminaire scientifique et technique sur l'environnement, Faculté des sciences biologiques et des sciences Agronomiques et le Laboratoire des eaux, 5-6 Juin 2006, UMMTO, Tizi-Ouzou
2. LEMLIKCHI W., MECHERRI M.O., SHARROCK P. Elimination de rouge disperse C.I. 167 par hydroxyapatite en solution aqueuse : co-précipitation ; Journées de chimie de Annaba- JNCA'10, Annaba, 10-11 Octobre 2010, thème : chimie analytique et environnement
3. W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI, P. SHARROCK Elimination de rouge disperse C.I. 167 par hydroxyapatite en solution aqueuse : coprécipitation ; Deuxièmes journées nationales du génie des procédés Tlemcen 03-04/11/2010)
4. LEMLIKCHI W., MECHERRI M.O., SHARROCK P., M. FIALLO Recyclage d'apatite calcinée après traitement de colorants synthétiques en solution aqueuse ; deuxièmes Journées Scientifiques sur les Matériaux et l'Innovation Technologique avec l'apport du secteur industriel (2^{èmes} JSMIT'II) 18 Mai 2011 Faculté des sciences de l'ingénieur, Université M'HAMED BOUGARA de Boumerdes

5. W. LEMLIKCHI, N. OUBAGHA, N. BELAICHA, M.O. MECHERRI, P. SHARROCK
Co-précipitation des colorants textiles C.I. Direct Blue 71 et C.I. réactive Blue 72 par hydroxyapatite synthétique (HAP_s) en solution aqueuse ; 5^{ème} Séminaire National sur l'eau, Faculté des sciences biologiques et des sciences Agronomiques et le Laboratoire des eaux, 05-06 et 07 Juin 2011, UMMTO, Tizi-Ouzou
6. N. OUBAGHA, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI, P. SHARROCK
Co-précipitation des colorants textiles C.I. Direct Blue 71 et C.I. réactive Blue 72 par hydroxyapatite synthétique (HAP_s) en solution aqueuse ; La 5^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, JSTRE'11, Blida le 15 Juin 2011, Faculté des sciences de l'ingénieur, département de chimie industrielle en collaboration avec le laboratoire de génie chimique, Université Saad Dahlab, Blida
7. LEMLIKCHI W., BELAICHA N., OUBAGHA N., MECHERRI M.O., SHARROCK P.
Adsorption versus coprecipitation d'alizarine sulfonate sur hydroxyapatite
IVème Séminaire Nationale Matériaux, Procédés et environnement Boumerdes 15 & 16 Mai 2012.
8. W. LEMLIKCHI, S. KHALDI, S. BENCHAITA, N. OUBAGHA, M.O. MECHERRI, H.LOUNICI
Elimination des colorants textiles par électrocoagulation bipolaire (ECB) en solution aqueuse ; La 6^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, JSTRE'12, Blida le 20 Juin 2012, Faculté des sciences de l'ingénieur, département de chimie industrielle en collaboration avec le laboratoire de génie chimique, Université Saad Dahlab, Blida.
9. LEMLIKCHI W., BELAICHA N., OUBAGHA N., MECHERRI M.O., SHARROCK P.
Adsorption versus coprecipitation de rouge mordant sur hydroxyapatite ; 8ème symposium national de chimie organique industrielle et pharmaceutique, Alger 10-11 oct. 2012, USTHB
10. LEMLIKCHI W., BELAICHA N., OUBAGHA N., MECHERRI M.O., SHARROCK P.
Décoloration de rouge mordant par hydroxyapatite ; 5ème Congrès Maghrébin de Génie des Procédés, Alger 13-15 Nov. 2012, ANDRU

COMMUNICATIONS INTERNATIONNALES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

1. S. KHALDI, W. LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI, H. LOUNICI, N. MAMERI
Traitement des eaux usées textiles par électrocoagulation, semaine mondiale de l'environnement , thème : Biodiversité et lutte contre la désertification, du 31 Mai au 06 Juin 2006 ENP, Alger.

2. WAHIBA LEMLIKCHI, MED OIMAR MECHERRI, VERONIQUE BRUMAS, MARINA FIALLO, PATRICK SHARROCK
Adsorption vs coprecipitation of alizarin sulfonate on hydroxyapatite, 15^{ème} édition des journées du Groupe français de Spectroscopie Vibrationnelle, CEMES-Toulouse - 25/27 juin 2008.
3. W.LEMLIKCHI, M.O. MECHERRI, P. SHARROCK, M. FIALLO
Dégradation de colorant textile rouge disperse C.I. 167 par hydroxyapatite en solution aqueuse : co-précipitation, VII^{èmes} Journées Internationales de chimie 7-9 décembre 2009 (JIC 09), Faculté des sciences exactes, Département de chimie, Université Mentouri-Constantine, Algerie
4. FIALLO M., LEMLIKCHI W., MECHERRI M.O., SHARROCK P.,
Dégradation de colorant textile rouge disperse C.I. 167 par hydroxyapatite en solution aqueuse, WATMED 5 (5^{ème} Conférence internationale sur : les ressources en eau dans le bassin méditerranéen), 26-28 Mai 2010 Lille - France
5. SHARROCK P., NZIHOU A., LEMLIKCHI W., MECHERRI M., FIALLO M
Recycling CA-HA adsorbent (04th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation From 10 to 13 September 2012 - Porto (Portugal)

PUBLICATIONS DANS DES ACTES DE CONGRES INTERNATIONAUX

- LEMLIKCHI Wahiba , SHARROCK Patrick, MECHERRI Med-Oimar, FIALLO Marina
Repeated elimination of several textile dyes by co-precipitation with calcium phosphates; Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 - 2011, ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France

Résumé : Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les colorants textiles ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques, dont les effets de leur toxicité, et sont aussi généralement cancérigènes pour les êtres vivants. En effet, dans le but d'éviter ce fléau, on a cherché des technologies efficaces pour éliminer ces colorants ou au moins atteindre des concentrations très faibles dans les effluents industriels ou dans les eaux destinées à la consommation des êtres vivants. Dans ce travail, nous avons étudié deux procédés distincts pour l'élimination de quatre classes de colorants synthétiques (de cuve, à mordant, dispersée et réactif). Dans une première partie, nous avons testé la décoloration de ces polluants par électrocoagulation bipolaire (ECB) en utilisant les électrodes de Fer et d'Al. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ces polluants disparaissent totalement des solutions. Leur cinétique de disparition varie selon la nature du colorant et d'électrode. Nous avons déduit que les niveaux les plus élevés de décoloration sont obtenus avec les électrodes en fer ($\text{pH} \leq 8$). Nous avons pu conclure que l'électrocoagulation est un procédé efficace pour le traitement des eaux colorées dans nos conditions expérimentales. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de ces matériaux organiques sur l'hydroxyapatite synthétique et naturelle. Une étude systématique nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption de deux colorants (rouge alizarine et rouge dispersée). Au cours de ces études, nous avons montré également qu'un mélange réel de colorants textiles subit aussi une élimination totale. Dans le but de s'assurer que l'apatite garde son pouvoir adsorbant (activité d'adsorption) vis-à-vis du colorant durant le processus de co-précipitation et la possibilité de sa réutilisation, des essais successifs d'élimination des colorants synthétiques, ont été réalisés sur la même apatite, qui est juste calcinée et dissoute dans l'eau distillée acidifiée à un pH initial égal à 2, ajusté à des valeurs de pH variables (comprises entre 8 et 9). Le résultat montre que l'apatite calcinée peut être utilisée plusieurs fois sans perdre son efficacité. On constate juste une perte de masse d'apatite de 12 à 20 %.

Mots clés: Adsorption; apatite; électrocoagulation; électrodes de Fer et d'Al, rejets textiles

Abstract: During recent years studies carried out on textile dyes have shown that they are among the most toxic elements, including the long term effects of their toxicity, since they are carcinogenic and also very harmful for living beings. Indeed, in order to avoid this problem, attempts have been made with using efficient technologies to remove these dyes, or at least reach very low concentrations in industrial effluents or in water intended for drinking consumption. In this work, we studied two distinct processes for the removal of four classes of synthetic dyes (vat, mordant, disperse and reactive). In the first part, we studied the decoloration of these pollutants by bipolar electrocoagulation (BEC) with both iron and aluminium electrodes. The results obtained allowed us to evidence that these pollutants totally vanish from the solutions. We deduced that the highest decoloration levels are obtained with iron electrodes within $\text{pH} \leq 8$ and we concluded that the electrocoagulation method is an efficient removal process within our operating conditions. In the second part of this work, we were interested with the study of the adsorption of these organic materials onto synthetic and natural hydroxyapatite HA. A complete assessment lead us to evaluate the influence of some important parameters on the adsorption capacity of the adsorbent towards two dyes (alizarin red and disperse red). During these studies, we also showed that a genuine mixture of textile dyes easily undergoes a complete removal. To ensure that the sorption capacity of the apatite towards the dye is preserved after the sorption vs. co-precipitation process and could be safely reused, successive steps of elimination of the dyes have been conducted with the same adsorbent apatite, just calcined and dissolved again in acidified distilled water at initial pH of 2, with further adjustment to variable values of pH (within pH 8-9). The results obviously show that the calcined apatite can be reused many times without losing its efficiency. We just observe a little loss of mass of about 12 to 20%.

Keywords: adsorption – apatite – electrocoagulation – Al and Fe electrodes – textile wastewaters