

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série : ...

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de
DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Analytique et Environnement

Par

Amina TALHI

Thème

**Elimination d'un Colorant Industriel par des
Méthodes Physico-Chimiques
Cas du Noir Acide 210**

Devant le jury

Présidente:	Pr. Wahiba KAABAR	Université Mentouri Constantine
Directrice:	Pr. Chahrazed BOUKHALFA-DJEBBAR	Université Mentouri Constantine
Examineur:	Pr. Abdelali FIALA	Université Mentouri Constantine
Examineur:	Dr. Ala ABDESSEMED	Centre de Recherche Biotechnologie Constantine

Soutenue le 07/03/2021

Remerciements

Au terme de ce travail, il m'est vraiment agréable de remercier toutes celles et ceux qui ont participé à sa réalisation.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux de l'Université Frères Mentouri de Constantine. Un stage de courte durée a été réalisé à l'Université de Savoie Mont Blanc (France).

Tout d'abord je tiens à remercier Madame **Chahrazed Boukhalfa Djebbar**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour m'avoir formée à la recherche et à ce métier passionnant. Elle a dirigé cette thèse avec rigueur. Elle a su transmettre avec compétence et pédagogie son enthousiasme pour la recherche. Ses qualités scientifiques mais également humaines ont été pour moi un exemple tout au long de cette thèse. Sa disponibilité et sa confiance sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Elle a fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, critique et rigoureux. Qu'elle trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur **Laurent Duclaux** et Madame **Laurence Reinert**, Professeurs au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie Mont Blanc, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe durant mon stage de courte durée et pour leur aide précieuse.

Mes remerciements aux membres du jury de soutenance, qui ont bien voulu expertiser ce travail: Madame **Wahiba Kaabar** et Monsieur **Abdelali Fiala**, Professeurs à l'Université Frères Mentouri de Constantine; Monsieur, **Ala Abdessemed**, Maitre de recherche au Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine.

Mes remerciements à Monsieur **Kamel Ezzine Djebbar**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri de Constantine pour ces précieux conseils.

Mes remerciements à Monsieur **May Abdelghani**, Maitre Assistant à l'Université Frères Mentouri de Constantine pour son aide.

Je remercie également l'ensemble des membres de l'équipe de recherche de notre laboratoire B3.

Résumé

Le présent travail a pour objectif d'étudier l'élimination d'un colorant anionique triazoïques le Noir Acide 210, présent dans les effluents des industries de tannage, par des procédés physico-chimiques pratiques et non couteux.

Les procédés appliqués dans la présente étude pour l'élimination du colorant Noir Acide 210 dans des solutions synthétiques sont: l'adsorption, l'échange d'ions et l'oxydation avancée. Les matériaux adsorbants utilisés sont: la bentonite et la calcite. La résine Amberlite IRA400 est utilisée dans le cas de l'échange d'ions. Les trois solides sont caractérisés par DRX, ATR-FTIR, ATG/ATD et analyse BET. Les procédés d'oxydation avancée testés sont: Fenton (Fe(II)/H₂O₂) et Fenton/ultrasons (Fe(II)/ H₂O₂/ultrasons).

Les résultats obtenus, montrent que l'élimination du Noir Acide 210 par adsorption sur la calcite est plus efficace que celle obtenue par la bentonite. L'élimination du colorant par la calcite est importante à pH ≤6, par contre dans le cas de la bentonite, l'élimination est maximale à pH très acide puis elle diminue rapidement avec l'augmentation du pH. Les capacités d'adsorption du Noir Acide 210 par la calcite et par la bentonite sont 210 mg/g et 71 mg/g respectivement. L'élimination du Noir Acide 210 par la calcite et la bentonite sous irradiation ultrasonique implique une augmentation de leurs capacités d'adsorption.

L'élimination du Noir Acide 210 par la résine Amberlite IRA400 est rapide. Elle est importante dans un large domaine de pH (pH≤8). L'élévation de la température, implique une légère augmentation de l'élimination. La capacité d'échange maximale calculée par l'équation de Langmuir est de 657 mg/g. La présence des ions compétiteurs n'a pas un effet important sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine Amberlite IRA400.

L'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton est optimale à pH: 4 quelque soit les conditions appliquées. La combinaison du procédé Fenton avec les ultrasons, implique une accélération de la réaction d'oxydation et une diminution de l'efficacité.

Mots clés: *Noir Acide 210, calcite, bentonite, Amberlite IRA400, adsorption, échange d'ions, oxydation avancée, Fenton, ultrasons, traitement des eaux de tannage.*

Abstract

The objective of this work is to study the removal of a triazoic anionic dye Acid Black 210 present in the tanning industry effluents by practical and not costly physico-chemical processes.

The treatment methods used in this study for the removal of Acid Black 210 in synthetic solutions are adsorption, ion exchange and advanced oxidation. The adsorbent used are bentonite and calcite. Amberlite IRA400 resin is used for ion exchange. The three materials are characterized by DRX, ATR-FTIR, ATG/ATD and BET analysis. The advanced oxidation processes tested are Fenton (Fe(II)/H₂O₂) and Fenton/ultrasound (Fe (II)/H₂O₂/ultrasound).

The obtained results, show that the Acid Black 210 removal by adsorption on calcite is more effective than that by bentonite. The dye removal by calcite is important at pH ≤6. However, in the case of bentonite, the removal is maximum at very acidic pH then decreases rapidly with the pH increase. The adsorption capacities of Acid Black 210 by calcite and bentonite are 210 mg/g and 71 mg/g respectively. Under ultrasonic irradiation, the Acid Black 210 removal by calcite and bentonite is improved.

The removal of Acid Black 210 by Amberlite IRA400 is fast and important in a wide pH range (pH ≤ 8). The temperature enhancement implies a slight increase in the dye removal. The maximum exchange capacity calculated by the Langmuir equation is 657 mg/g. The presence of competitive ions has not a significant effect on the Acid Black removal 210 by Amberlite IRA400.

The Acid Black 210 removal by the Fenton process is optimal at pH: 4 whatever the used conditions. The combination Fenton process with ultrasound, implies an acceleration of the oxidation reaction and a decrease of the efficiency.

Keywords: *Acid Black 210, calcite, bentonite, Amberlite IRA400, adsorption, ion exchange, advanced oxidation, Fenton, ultrasound, tanning water treatment.*

الملخص

الهدف من هذا العمل هو استعمال طرق فيزيائية و كيميائية عملية و غير مكلفة لإزالة ملون اسود حمض 210 المتواجد في النفايات السائلة لمصانع الدباغة.

الطرق المستعملة في هذه الدراسة لإزالة ملون اسود حمض 210 في المحاليل المائية هي: الادمصاص، التبادل الايوني و طرق الاكسدة المتقدمة. المواد المستخدمة هي طين البنتونيت والكالسيت (كربونات الكالسيوم) في الادمصاص وفي التبادل الايوني الامبرليت IRA400. قمنا بوصف هذه المواد بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (ATR-FTIR)، التحليل الطيفي للأشعة السينية (DRX) و قياس الوزن الحراري (ATG/ATD) وتحليل BET. الطرق المستعملة في عمليات الاكسدة المتقدمة هي تفاعل فنتون ($Fe(II)/H_2O_2$) والجمع بين الاشعة فوق الصوتية و فنتون ($Fe(II)/H_2O_2/ultrasons$).

النتائج المتحصل عليها عند إزالة الملون عن طريق الادمصاص توضح ان استعمال الكالسيت له اكثر فعالية مقارنة بطين البنتونيت. اكبر نسبة إزالة الملون تكون عند $pH \leq 6$ في حالة الكالسيت (كربونات الكالسيوم) و في وسط شديد الحموضة بالنسبة لطين البنتونيت أين تنخفض هذه النسبة بسرعة مع زيادة الـ pH. كميات الادمصاص الأكبر المتحصل عليها بواسطة الكالسيت (كربونات الكالسيوم) و طين البنتونيت هي 210 ملغ/غ و 71 ملغ/غ على التوالي. ادخال الاشعة فوق الصوتية على عملية الادمصاص يؤدي الي زيادة الكميات المزالة.

التبادل الايوني بواسطة امبرليت IRA400 يزيل الملون بشكل فعال و سريع عند $pH < 8$. الكمية المتبادلة تزيد قليلا عند ارتفاع درجة الحرارة. الكمية المتبادلة القصوى المحسوبة بمعادلة Langmuir هي 657 ملغ/غ. التبادل الايوني بين الملون أسود حمض 210 و الامبرليت IRA400 لا يثاثر بوجود أيونات أخرى.

إزالة ملون اسود حمض 210 بتفاعل فنتون ($Fe(II)/H_2O_2$) بشكل أمثل يكون عند $pH: 4$. الجمع بين تفاعل فنتون و الموجات فوق الصوتية يؤدي الى تسريع التفاعل مع انخفاض في الكفاءة.

الكلمات المفتاحية: ملون اسود حمض 210، الادمصاص، التبادل الايوني، طين البنتونيت، الكالسيت،

أمبرليت IRA400، الاكسدة المتقدمة، فنتون، الاشعة فوق الصوتية

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I	
Classification des colorants	
Caractérisation du Noir Acide 210	
I.1. Généralité sur les colorants.....	4
I.1.1 Les colorants naturels	4
I.1.2. Les colorants synthétiques.....	6
I.2. Classification des colorants	6
I.2.1. Classification des colorants selon la structure chimique	6
I.2.1.1. Les colorants azoïques.....	6
I.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques	7
I.2.1.3. Les colorants mono et dichlorotriazines	8
I.2.1.4. Les colorants cyanine	9
I.2.1.5. Les colorants indigoïdes	11
I.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés	12
I.2.1.7. Les colorants triphénylméthanés	13
I.2.2. Classification tinctoriale	14
I.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques	15
I.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	16
I.2.2.3. Les colorants directs ou substantifs	17
I.2.2.4. Les colorants réactifs.....	18
I.2.2.5. Les colorants dispersés	19
I.2.2.6. Les colorants à mordant.....	19
I.2.2.7. Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés.....	21
I.2.3. Classification des colorants selon leur application.....	22
I.2.3.1. Les colorants de l'industrie alimentaire	22
I.2.3.2. Les colorants de l'industrie pharmaceutique.....	23
I.2.3.3. Les colorants de l'industrie Textile	24
I.2.3.4. Les colorants de l'industrie du cuir	25
I.2.3.5. Les colorants de l'industrie des produits cosmétiques	25
I.3. Méthodes d'élimination des colorants.....	26
I.4. Caractérisation du Noir Acide 210	29
I.4.1. Elimination du Noir Acide 210- Etat de l'art	36
Conclusion	37
Références bibliographiques.....	38

Chapitre II
Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption

Chapitre II.1
Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Bentonite

II.1. Les argiles.....	44
II.1.1. Classification des argiles	45
II.1.2. Propriétés des argiles.....	49
II.1.3. Utilisation des argiles dans l'élimination des colorants.....	51
II.2. La bentonite et son utilisation dans le traitement des eaux.....	52
II.2.1. Caractérisation de la bentonite utilisée.....	53
II.3. Caractérisation de l'élimination du Noir Acide 210 par adsorption sur la bentonite	59
II.3.1. Effet du pH, de la vitesse d'agitation et de la température.....	61
II.3.2. Etude cinétique.....	65
II.3.3. Etude d'équilibre	77
II.3.4. Effet des ions étrangers	82

Chapitre II.2
Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Calcite

II.2.1. Les carbonate de calcium.....	84
II.2.2. La calcite et son utilisation dans le traitement des eaux	86
II.2.2.1. Caractérisation de la calcite utilisée.....	87
II.2.3. Caractérisation de l'élimination du Noir Acide 210 par adsorption sur la calcite	90
II.2.3.1. Effet du pH, de la vitesse d'agitation et de la température.....	91
II.2.3.2. Etude Cinétique	94
II.2.3.3. Etude d'équilibre	104
II.2.3.4. Effet des ions étrangers	107
Conclusion	109
Références bibliographiques.....	110

Chapitre III
Elimination du Noir Acide par échange d'ions

III.1. L'échange d'ions	118
III.1.1. Classification des résines échangeuses d'ions	119
III.1.2. Propriétés des résines échangeuses d'ions	120
III.1.3. Utilisation des résines échangeuses d'ions dans l'élimination des colorants	122
III.2. La résine Amberlite IRA400	125
III.2.1. Caractérisation de la résine IRA400 utilisée.....	126

III.3. Elimination du Noir Acide par la résine IRA400.....	128
III.3.1. Effet du pH et de la température	129
III.3.2. Etude cinétique	132
III.3.3. Etude d'équilibre.....	139
III.3.4. Effet de la présence des ions étrangers.....	143
Conclusion	144
Références bibliographiques.....	145

Chapitre IV

Elimination du Noir Acide par Oxydation Avancée

Fe(II)/H₂O₂ // Fe(II)/H₂O₂/US

IV.1. Les procédés d'oxydation	148
IV. 1.1. Les procédés d'oxydation classique	148
IV.1.2. Les procédés d'oxydation avancée.....	149
IV.1.2.1. Méthodes chimiques de génération des radicaux hydroxyle	150
IV.1.2.2. Méthode sonochimique de génération des ions hydroxyles	153
IV.1.2.3. Application du procédé Fenton dans l'élimination des colorants ...	155
IV.1.2.4. Application des ultrasons et du procédé Fenton/ultrason dans l'élimination des colorants.....	155
IV.2. Elimination du Noir Acide 210 par oxydation avancée	156
IV.2.1. Elimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton (Fe(II)/H₂O₂).....	156
IV.2.1.1. Effet des concentrations de H₂O₂ et de Fe(II).....	157
IV.2.1.2. Effet du pH	163
IV.2.1.3. Effet de la concentration du colorant.....	169
IV.3. Elimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton assisté par ultrason (Fe(II)/H₂O₂/US)	173
Conclusion	177
Références bibliographiques.....	178
Conclusion générale.....	182

Liste des Figures

Chapitre I Classification des colorants Caractérisation du Noir Acide 210

Figure 1: Structure chimique du Noir Acide 210	29
Figure 2: Diagramme de spéciation des fonctions du Noir Acide 210.....	31
Figure 3: pH_{pzc} du Noir Acide 210	32
Figure 4: Spectre ATR-FTIR du Noir Acide 210.....	32
Figure 5: Spectres ATG-ATD du Noir Acide 210.	33
Figure 6: Spectres UV/Visible du Noir Acide 210 à différentes concentration	34
Figure 7: Spectres UV/Visible du Noir Acide 210 à différents pH.....	35
Figure 8: Evolution de l'absorbance d'une solution du Noir Acide 210 en fonction du pH.	35
Figure 9: Droite d'étalonnage du dosage du Noir Acide 210.....	36

Chapitre II Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption Chapitre II.1

Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Bentonite

Figure 10: Schéma d'un feuillet phyllosilicate	44
Figure 11: Structure cristalline de la kaolinite	45
Figure 12: Structure de mica	45
Figure 13: Structure de la vermiculite	46
Figure 14: Structure des minéraux argileux smectites	46
Figure 15: Structure du talc	47
Figure 16: Structure de la chlorite	47
Figure 17: Structure de la sépiolite.....	48
Figure 18: Structure de la montmorillonite	52
Figure 19: Bentonite commerciale	53
Figure 20: Spectre de diffraction X de la bentonite commerciale.....	54
Figure 21: Spectre ATR-FTIR de la bentonite	55
Figure 22: Spectre ATG -ATD de la bentonite commerciale.....	56
Figure 23: Isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K par la bentonite.....	56
Figure 24: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.....	57
Figure 25: Classification des boucles d'hystérésis d'adsorption-désorption.....	57
Figure 26: pH_{PZC} de la bentonite utilisée.....	59
Figure 27: Dispositif à ultrasons Cup Horn.....	61
Figure 28: Effet du pH sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	62
Figure 29: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	63

Figure 30: Effet de la température sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	63
Figure 31: Evolution de K_d en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	64
Figure 32: Effet du temps sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite.....	66
Figure 33: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	67
Figure 34: Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	68
Figure 35: Cinétique d'Elovich de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite...	69
Figure 36: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	71
Figure 37: Cinétique de Film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	72
Figure 38: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	72
Figure 39: Effet de la température sur la cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	74
Figure 40: Droites d'Arrhenius de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite...	75
Figure 41: Cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite sous ultrason	76
Figure 42: Isotherme expérimentale de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	77
Figure 43: Isotherme de Langmuir de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	78
Figure 44: Isotherme de Freundlich de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	79
Figure 45: Isotherme de Temkin de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	80
Figure 46: Effets des ions compétiteurs sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	83
Figure 47: Effets des ions compétiteurs sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	83

Chapitre II.2

Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Calcite

Figure 48: Structure des trois polymorphes de $CaCO_3$	85
Figure 49: Photographies MEB des polymorphes du carbonate de calcium	85
Figure 50: Calcite commerciale.....	87
Figure 51: Spectre de diffraction X de la calcite	87
Figure 52: Spectre ATR-FTIR de la calcite utilisée	88
Figure 53: Spectre ATG/ATD de la calcite commercial utilisée	88
Figure 54: Isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K de la calcite utilisée	89
Figure 55: pH_{PZC} de la calcite utilisée	90

Figure 56: Effet du pH sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	92
Figure 57: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	92
Figure 58: Effet de la température sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite .	93
.....	93
Figure 59: Evolution de K_d en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	93
Figure 60: Effet du temps de contact sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	94
Figure 61: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	95
Figure 62: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	95
Figure 63: Cinétique d'Elovich de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	96
Figure 64: Cinétique de film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	96
Figure 65: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	97
Figure 66: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	97
Figure 67: Effet de la température sur la cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	98
Figure 68: Droites d'Arrhenius de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	99
Figure 69: Cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	100
Figure 70: Cinétique de pseudo-premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason.....	101
Figure 71: Cinétique de pseudo-deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason.....	101
Figure 72: Cinétique d'Elovich de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason	102
Figure 73: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason	102
Figure 74: Cinétique de film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason.....	103
Figure 75: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason.....	103
Figure 76: Isotherme expérimentale de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	105
Figure 77: Isotherme de Langmuir de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite	105
Figure 78: Isotherme de Freundlich de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	106
Figure 79: Isotherme de Temkin de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite...	106
Figure 80: Effets des ions sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	108
Figure 81: Effets des ions sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite.....	108

Chapitre III

Elimination du Noir Acide par échange d'ions

Figure 82: Structure chimique de la résine Amberlite™ IRA400	125
Figure 83: Résine IRA400 utilisée	126
Figure 84: Spectre ATR-FTIR de la résine IRA400 utilisée.....	127
Figure 85: Spectre ATG /ATD de la résine IRA400 utilisée	128
Figure 86: Effet du pH sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400....	129
.....	130
Figure 87: Structure chimique du Jaune de Titane.....	130
Figure 88: Structure chimique du Rouge Congo.....	130
Figure 89: Effet de la température sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine	131
Figure 90: Evolution de K_d en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IR400.....	131
Figure 91: Cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.....	132
Figure 92: Cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.....	133
Figure 93: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 ..	134
Figure 94: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210	134
Figure 95: Cinétique de film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210.....	135
Figure 96: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210	136
.....	136
Figure 97: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210	136
.....	136
Figure 98: Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IR400.....	137
Figure 99: Effet de la température sur la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.....	138
Figure 100: Droite d'Arrhenius de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA 400	138
Figure 101: Isotherme d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.....	139
Figure 102: Isotherme de Langmuir de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400	140
Figure 103: Isotherme de Freundlich de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400	140
Figure 104: Effets des anions compétiteurs sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.....	143

Chapitre IV

Elimination du Noir Acide par Oxydation Avancée

Fe(II)/H₂O₂ // Fe(II)/H₂O₂/US

Figure 105: Caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$	149
Figure 106: Spéciation des ions Fe(II) en solution aqueuse en fonction du pH	153
Figure 107: La génération des ions hydroxyles par les ondes ultrasonores	154

Figure 108: Cinétique de la dégradation du Noir Acide 210 en présence de H ₂ O ₂	157
Figure 109: Effets des concentrations de Fe(II) et de H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton.....	158
Figure 110: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effets des concentrations de Fe(II) et de H ₂ O ₂	160
Figure 111: Linéarisation du modèle cinétique deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effets des concentrations de Fe(II) et de H ₂ O ₂	162
Figure 112: Effet du pH sur la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton	165
Figure 113: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effet du pH	166
Figure 114: Linéarisation du modèle cinétique deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effet du pH	168
Figure 115: Effet de la concentration du Noir Acide 210 sur sa dégradation par le procédé Fenton	170
Figure 116: Linéarisation du modèle cinétique pseudo-premier ordre - effet de la concentration du Noir Acide 210	170
Figure 117: Linéarisation du modèle cinétique deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effet de la concentration du Noir Acide 210 .	171
Figure 118: Cinétique de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton pour une concentration du Noir Acide 210 de 20 mg/L	172
Figure 119: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de dégradation du Noir Acide 210 par procédé Fenton pour une concentration initiale de 20 mg/L	172
Figure 120: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton pour une concentration initiale de 20 mg/L	173
Figure 121: Evolution de la dégradation du Noir Acide 210 par les ultrasons.....	174
Figure 122: Dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrason - effet de la concentration initiale de H ₂ O ₂	175
Figure 123: Effet de la concentration initiale de Fe(II) sur la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton /ultrasons.....	175
Figure 124: Effet du pH sur la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrasons	176
Figure 125: Effet de la concentration du Noir Acide 210 sur sa dégradation par le procédé Fenton/ultrasons.....	177

Liste des Tableaux

Chapitre I Classification des colorants Caractérisation du Noir Acide 210

Tableau 1: Exemples de colorants naturels	5
Tableau 2: Exemples de colorants azoïques.....	7
Tableau 3: Exemples de colorants anthraquinoniques	8
Tableau 4: Exemples de colorants mono et dichlorotriazines.....	9
Tableau 5: Exemples de colorants cyanine	10
Tableau 6: Exemples de colorants indigoides	12
Tableau 7: Exemples de colorants nitrés et nitrosés	13
Tableau 8: Exemples de colorants triphénylméthanés	14
Tableau 9: Exemples de colorants acides anioniques.....	15
Tableau 10: Exemples de colorants cationiques	16
Tableau 11: Exemples de colorants directs	17
Tableau 12: Exemples de colorants réactifs	18
Tableau 13: Exemples de colorants dispersés	19
Tableau 14: Exemples de colorants à mordant	20
Tableau 15: Exemples de colorants de cuve	21
Tableau 16: Exemples de colorants alimentaires	22
Tableau 17: Exemples de colorants utilisés dans l'industrie pharmaceutique.....	23
Tableau 18: Exemples de colorants textiles	24
Tableau 19: Exemples de colorants de tannage	25
Tableau 20: Exemples de colorants des produits cosmétiques	26
Tableau 21: Avantages et inconvénients des méthodes d'élimination des colorants	28
Tableau 22: Les groupes fonctionnels du Noir Acide 210 et leurs pKa	29
Tableau 23: Identification du Noir Acide 210	30
Tableau 24: Attribution des bandes du spectre ATR-FTIR du Noir Acide 210	33

Chapitre II Élimination du Noir Acide 210 par Adsorption

Chapitre II.1 Élimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Bentonite

Tableau 25: Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1.	48
Tableau 26: Capacités d'échange cationique (C.E.C) de quelques argiles	50
Tableau 27: Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.....	50
Tableau 28: Caractéristiques de la bentonite utilisée	54
Tableau 29: Valeurs des surfaces spécifiques de certaines bentonite	58

Tableau 30: Valeurs de pH_{PZC} de certaines bentonite	59
Tableau 31: Essais d'adsorption du Noir Acide 210 sur la bentonite	60
Tableau 32: Paramètres thermodynamique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	65
Tableau 33: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du Noir Acide 210 par la bentonite	70
Tableau 34: Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite	73
Tableau 35: Paramètres thermodynamiques d'activation del'adsorption du Noir Acide 210 sur la bentonite	75
Tableau 36: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite sous ultrason	77
Tableau 37: Paramètres des isothermes de la fixation du Noir Acide 210 sur la bentonite	81
Tableau 38: Capacités d'adsorption maximales de différents colorants anioniques par la bentonite	81

Chapitre II.2

Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Calcite

Tableau 39: Les différentes phases de carbonate de calcium.....	86
Tableau 40: Taux des éléments minéraux dans la calcite commerciale utilisée	87
Tableau 41: Valeurs des surfaces spécifiques de certaines calcite.....	89
Tableau 42: Valeurs de pH_{PZC} de certaines calcite.....	90
Tableau 43: Essais d'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite.....	91
Tableau 44: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite.....	94
Tableau 45: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du colorant par la calcite.....	98
Tableau 46: Paramètres d'activation pour l'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite	100
Tableau 47: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination d'Noir Acide 210 par la calcite + ultrason.....	104
Tableau 48: Paramètres des modèles d'isothermes de l'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite	107

Chapitre III

Elimination du Noir Acide par échange d'ions

Tableau 49: Les différents types de résines rencontrés.....	120
Tableau 50: Stabilité thermique de certaines résines échangeuses d'ions	120
Tableau 51: Capacités d'échange de certaines résines échangeuses d'ions.....	121
Tableau 52: Méthodes d'échange d'ions	122

Tableau 53: Exemples d'études de l'élimination de colorants par des résines échangeuses d'ions dans la littérature	123
Tableau 54: Caractérisation de la résine IRA400.....	126
Tableau 55: Attribution des bandes ATR–FTIR de la résine IRA400.....	127
Tableau 56: Essais d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA40.....	128
Tableau 57: Paramètres thermodynamiques de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.....	132
Tableau 58: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210 par IRA400	135
Tableau 59: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210	137
Tableau 60: Paramètres d'activation pour l'élimination du Noir Acide 210 par la IRA400	139
Tableau 61: Paramètres des modèles de l'isotherme de fixation du Noir Acide 210 sur la résine IRA400.....	141
Tableau 62: Capacités maximales de l'élimination de certains colorants anioniques par des résines anionique	142

Chapitre IV

Elimination du Noir Acide par Oxydation Avancée

Fe(II)/H₂O₂ // Fe(II)/H₂O₂/US

Tableau 63: Essais d'oxydation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton.....	157
Tableau 64: Paramètres de la cinétique du premier ordre de la dégradation du Noir Acide 210: effet des concentrations de H ₂ O ₂ et fer (II).....	161
Tableau 65: Paramètre de la cinétique du deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 - effet des concentration de H ₂ O ₂ et Fe(II)	163
Tableau 66: Paramètres de la cinétique du premier ordre de la dégradation du Noir Acide 210 - effet du pH	167
Tableau 67: Paramètres de la cinétique du deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 - effet du pH	169
Tableau 68: Paramètres de la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 - effet de la concentration du Noir Acide 210.....	171

Introduction

Introduction

Les eaux usées industrielles chargées de colorants présentent une menace majeure pour l'environnement. Avec le développement continu du processus d'industrialisation de l'impression et de la teinture, de grandes quantités de colorants sont libérées dans l'environnement. Les colorants azoïques sont les plus importants en raison de leur résistance tinctoriale élevée, leur préparation facile, leur prix et surtout leur capacité à couvrir toute la gamme de teintes avec de bonnes propriétés de solidité. Ces colorants sont toxiques et exceptionnellement résistants à la dégradation. La majorité des colorants azoïques génèrent des amines aromatiques toxiques sous forme de métabolites mutagènes et cancérigènes (**Deb et al., 2019**). Parmi ces colorants, le Noir Acide 210 choisi dans la présente étude, a une structure chimique complexe. C'est un colorant triazoïque, avec des groupes sulfoniques et amines. Il est toxique, et récalcitrant. Il est surtout utilisé dans la teinture du cuir (**Agrawal et al., 2014**).

Le tannage conventionnel du cuir se traduit par une apparence améliorée ainsi que de meilleures propriétés physiques, chimiques et biologiques du cuir par rapport à la peau naturelle. Actuellement, ces activités industrielles sont basées sur des procédés chimiques, faisant intervenir plusieurs composés organiques et inorganiques dont des acides, des sels de chrome, des colorants, des auxiliaires et d'autres additifs chimiques. Les déchets de tannerie sont classés parmi les plus polluants des déchets industriels (**Mothil et al., 2019**). La teinture du cuir est l'une des étapes les plus importantes des opérations de post-tannage. Elle nécessite des quantités importantes d'eau. Par conséquent, le processus produit d'énormes quantités d'eaux usées colorées. La plupart des colorants utilisés pour la teinture du cuir sont toxiques, mutagènes et cancérigènes. L'utilisation de colorants acides portant des groupes azoïques est très populaire dans l'industrie du cuir (**Paschoal et al., 2009**).

Plusieurs techniques et méthodologies ont été développées pour le traitement des effluents industriels chargés en colorants. L'élimination des colorants des eaux usées peut être obtenue par séparation physique, par des processus physico-chimiques ou par dégradation biologique. Les techniques physico-chimiques qui ont été utilisées pour l'élimination des colorants sont: l'adsorption, l'oxydation, le traitement électrochimique, la filtration sur membrane et la coagulation-floculation. Chaque technologie a des

avantages et des inconvénients. Les eaux usées contenant des colorants ne peuvent pas être traités avec une seule technologie.

De nombreuses méthodes physico-chimiques ont été utilisées pour éliminer le Noir Acide 210 telles que le traitement biologique (**Agrawal et al., 2014; Ozdemir et al., 2008**), l'électrocoagulation (**Mothil et al., 2019**), l'oxydation électrochimique (**Costa et al., 2009**), l'irradiation ultrasonique (**Li et al., 2008**), la coagulation/floculation (**Zahrim et al., 2010**) et l'adsorption. Différents solides ont été utilisés dans l'élimination du Noir Acide 210 par adsorption tels que les nanoparticules de ZnO (**Khoshhesab et souhani., 2018**), les sphères creuses de ceria (un adsorbant synthétisée à base de cérium et de polymère) (**Hu et al., 2017**), les déchets de tannerie de cuir (**piccin et al., 2017**) et la montmorillonite (**Volzone et al., 2013**).

Les travaux de recherche présentés dans la présente étude, concernent l'élimination du Noir Acide 210 dans des solutions synthétiques. Ils sont divisés en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, le Noir Acide 210 est caractérisé par différentes méthodes. Les trois autres chapitres concernent successivement son élimination par adsorption sur la bentonite et la calcite, par échange d'ions en utilisant la résine Amberlite IRA400 et par oxydation avancée à l'aide des procédés Fenton et Fenton/ultrasons.

Références bibliographiques

- Agrawal S., Tiple D., Patel B., Dave S. 2014.** Optimization of triazo Acid Black 210 dye degradation by *Providencia* sp. SRS82 and elucidation of degradation pathway. *Process Biochemistry*, 49, 110–119.
- Costa C R., Montilla F., Morallón E, Olivi P. 2009.** Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. *Electrochimica Acta*, 54, 7048–7055.
- Deb A., Kanmani M., Debnath A., Bhowmik K.L., Saha B. 2019.** Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: Kinetic, isotherm and optimization of process parameters. *Ultrasonics - Sonochemistry* 54, 290–301.
- Hu J., Deng W., Chen D. 2017.** Ceria Hollow Spheres as an Adsorbent for Efficient Removal of Acid Dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 3570–3582.
- Khoshhesab Z. M., Souhani S. 2018.** Adsorptive Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solutions Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65, 1482–1490.
- Li M., Li J. T., Sun H. W. 2008.** Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 37–42.
- Mothil S., Chitra Devi V., Sathish Raam R., Senthilkumar K. 2019.** Electro-Coagulation of Synthetic Acid Black 210 and Acid Red 1 dye bath effluent using Fe and Al Electrodes in a recirculation cell. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*, 20, 139-143.
- Ozdemir G., Pazarbasi B., Kocyigit A., Omeroglu E E., Yasa I., Karaboz I. 2008.** Decolorization of Acid Black 210 by *Vibrio harveyi* TEMS1, a newly isolated bioluminescent bacterium from Izmir Bay, Turkey. *World Journal Microbiol Biotechnol*, 24, 1375–1381.
- Paschoal F. M . M., Anderson M A., Zanoni M. V. B. 2009.** Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry, *hazardous materials*, 166, 531–537
- Piccin J . S., Guterres M., Salau N. P. G., Dotto G L. 2017.** Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. *Adsorption Science & Technology*, 35, 300–316.
- Volzone C., Gallegos N., Cantera C., Greco A. 2013.** Uptake of acid black 210 dye by organo-montmorillonite clay minerals. *European Journal of Chemistry*, 4, 366-369.
- Zahrim A Y., Tizaoui C., Hilal N. 2010.** Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 624–630.

Chapitre I

Classification des colorants

Caractérisation du Noir Acide 210

I.1. Généralité sur les colorants


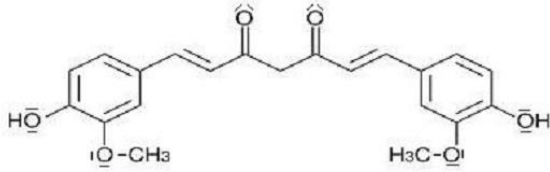

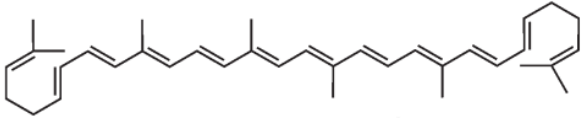

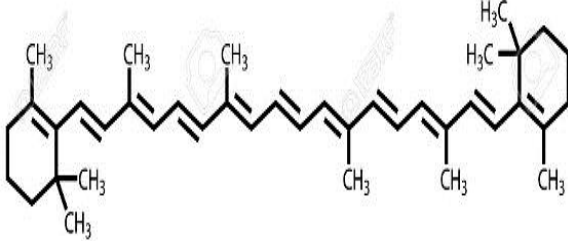

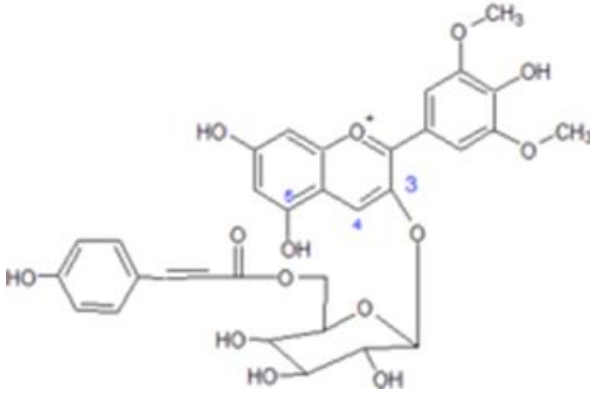
Les colorants d'origine naturelle sont utilisés depuis l'Antiquité pour la coloration et l'impression de tissus. La fabrication de colorants synthétiques a débuté en 1856, lorsque le chimiste anglais W.H. Perkin a tenté de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria. Il a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) (**Broadbent 2001**).

I.1.1 Les colorants naturels

Les colorants naturels extraits de plantes, d'insectes, de mollusques et de minéraux ont été utilisés pour les peintures. Ils ont été également utilisés dans le textile, dans l'industrie cosmétique (henné, catéchu), l'industrie pharmaceutique (safran, rhubarbe) et dans l'industrie alimentaire (rocou, curcumine et cochenille) (**Yusuf et al., 2017**). Au cours des derniers millénaires, toutes sortes de matières végétales ont été utilisées comme sources de colorants naturels, notamment les feuilles, les fleurs, les racines et les écorces de plantes cultivées dans de nombreuses régions du monde. Seuls quelques colorants proviennent d'insectes. Le violet royal, le violet tyrien, autrefois utilisés pour teindre les robes, étaient dérivés du mollusque *Murex brandaris*, trouvé sur les rives orientales de la Méditerranée (**Aspland, 1998**).

Les colorants naturels, à quelques exceptions près, n'ont pas la résistance au changement de couleur dû à l'exposition à la lumière et au lavage (**Aspland, 1998**). Les colorants naturels, dont la plupart sont d'origine végétale, forment une gamme très étendue de nuances du jaune au bleu, en passant par le vert et même le noir. La chlorophylle, le lycopène et le bêta-carotène (Tableau 1) sont parmi les colorants les plus rencontrés et les plus utilisés dans les industries agroalimentaires. À des doses réglementées, les colorants naturels sont bénéfiques pour la santé. Certains de ces colorants sont connus pour leurs activités anti oxydantes, antimutagènes, et anti carcinogènes (**Ben Mansour et Latrach Tlemceni., 2009**). Le lycopène qui est un des pigments appelées caroténoïdes que l'on trouve dans les fruits comme les abricots, le melon, les pêches et dans les légumes comme les carottes et les tomates, est un antioxydant qui, une fois absorbé par l'organisme, aide à protéger et à réparer des cellules endommagées. Le Tableau 1 présente quelques colorants naturels.

Tableau 1: Exemples de colorants naturels

Colorant	Structure chimique	Référence
<p align="center">La curcumine</p> 		<p align="center">De Reguardati et Barthe., 2012</p>
<p align="center">Le lycopène</p> 		<p align="center">Hage et Lienke., 2006</p>
<p align="center">Le betacarotène</p> 		<p align="center">Hage et Lienke., 2006</p>
<p align="center">L'Anthocyanes</p> 		<p align="center">Castañeda-Ovando et al., 2009</p>

I.1.2. Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches menées depuis le milieu du XIX^e siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium. Elle a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilinund Soda Fabrick: BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants (**Ben Mansour et al., 2011**).

I.2. Classification des colorants

Il existe plusieurs façons de classer les colorants commerciaux. Ils peuvent être classés en termes de structure, de couleur et de méthodes d'application. Cependant, en raison de la complexité de la nomenclature des couleurs selon la structure chimique, la classification basée sur l'application est souvent favorisée.

I.2.1. Classification des colorants selon la structure chimique

La classification chimique se base sur la structure des molécules, en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent.

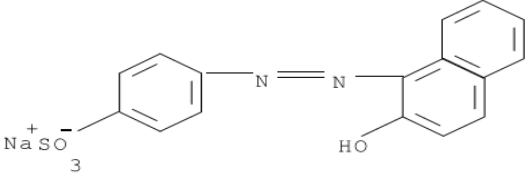
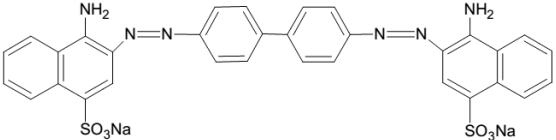
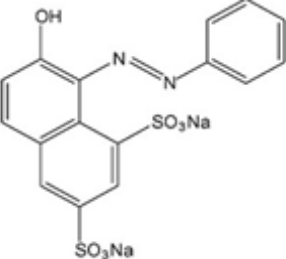
I.2.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un ou plusieurs groupements azoïque (-N=N-). Ce type de colorants est appliqué dans plusieurs domaines. Ils sont des composés organiques toxiques, en raison de la présence d'amines toxiques, réfractaires et très résistants à la biodégradation naturelle (**Laabd et al., 2015**).

Les colorants azoïques sont appliqués en combinant deux composants solubles imprégnés dans la fibre pour former une molécule de couleur insoluble. Ces composants de colorant, vendus sous forme de dispersions et de poudres pâteuses, sont utilisés

principalement pour les cellulosiques, en particulier le coton (**Kulkarni et al., 1985**). Quelques colorants azoïques sont présentés dans le Tableau 2.

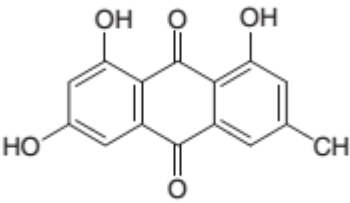
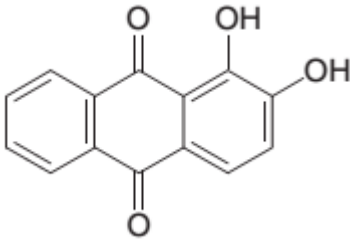
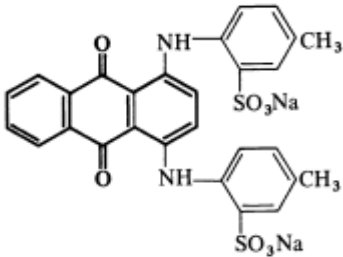
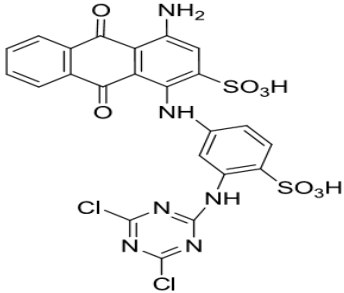
Tableau 2: Exemples de colorants azoïques

Colorant	Structure chimique	Référence
Orange II		Daneshvar et al., 2003
Rouge Congo		Pode et al., 2009
Orange G		Laabd et al., 2015

I.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants constituent la deuxième classe de colorants commerciaux. Dans leur formule générale dérivée de l'anthracène, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine (**Ben Mansour et al., 2011**). Ils sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose (**Cognard et Phan., 1981**). À des concentrations élevées, certaines anthraquinones ont des effets toxiques en tant que mutagènes et carcinogènes (**Kagedal et al., 1999**). La structure des trois anneaux constituant la base de la molécule d'anthraquinone suggère que ces composés peuvent s'insérer avec l'ADN (**Yang et al., 2011**). Le Tableau 3 présente quelques colorants anthraquinoniques.

Tableau 3: Exemples de colorants anthraquinoniques

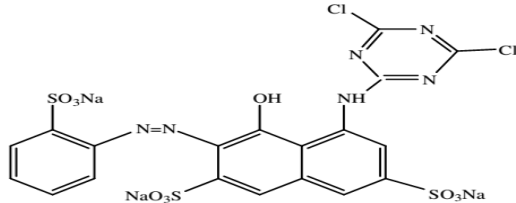
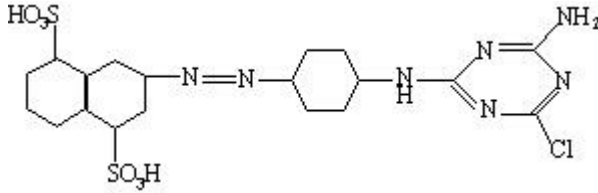
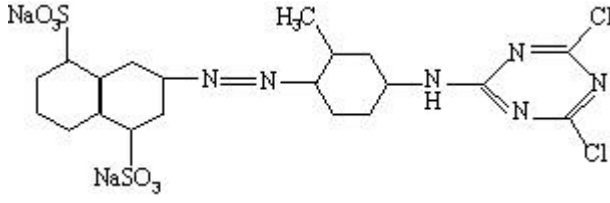
Colorant	Structure chimique	Référence
Emodin		Siddamurthi et al., 2020
Alizarin		Siddamurthi et al., 2020
Acide Vert 25		Clarke et Anliker., 1980
Bleu Réactive 4		Benkhaya et al., 2017

I.2.1.3. Les colorants mono et dichlorotriazines

Dans ces colorants, la partie chromophore peut être composée d'un groupement azoïque, antraquinonique ou phtalocyanine. Le maillon de liaison est constitué généralement du groupe -NH-. Les colorants à base des phtalocyanines ont un maillon de liaison type: -SO₂-NH-(CH₂)₂-NH-. Des études faites sur l'effet de la structure du colorant monochlorotriazine et sur sa substantivité, montrent que le maillon -NH- liant le chromophore et le groupement réactif influe sur la solubilité et les propriétés de teinture

du colorant. La substitution du maillon aminé –NH– par un alkyl aminé diminue l’affinité du colorant aux fibres cellulosiques. La synthèse de ces colorants commence par l’obtention de la partie chromophore suivie d’une condensation avec le type cyaninechlorure (triazine). Le maillon de liaison ainsi formé est très sensible à l’hydrolyse. Ces colorants sont utilisés comme des absorbeurs de rayonnement UV. Ainsi, nous portons généralement des vêtements en coton, mais cette fibre naturelle comprend seulement une petite barrière au rayonnement ultraviolet, surtout lorsque le vêtement textile est blanc ou teint avec des couleurs claires. Les colorants mono-et dichlorotriazines ont été signalés comme cancérigènes pour les animaux (Clarke et Anliker., 1980). Le Tableau 4, résume quelques colorants mono et dichlorotriazines

Tableau 4: Exemples de colorants mono et dichlorotriazines

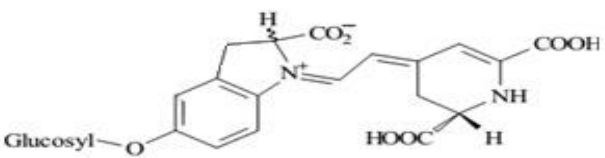
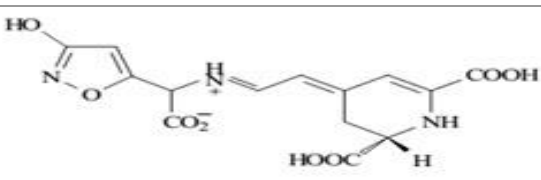
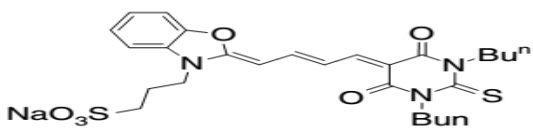
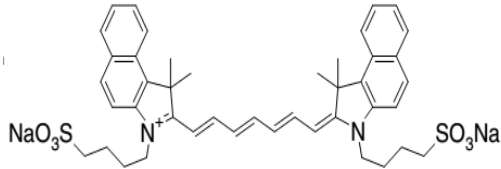
Colorant	Structure chimique	Référence
Procion Rouge Briant M-2B		Czajkowski et Paluszkiewicz., 2008
Jaune Mnochlorotriazine		Moreira et al., 1997
Jaune Dichlorotriazine		Moreira et al., 1997

I.2.1.4. Les colorants cyanine

Ces colorants sont classés en fonction du nombre de groupes méthine (–CH =) dans la chaîne entre les deux systèmes cycliques et de la nature de la fraction cyclique présente. Si un seul groupe méthine est présent, les colorants sont cyanine monométhine ou cyanine. Les produits cyanine sont utilisés dans les domaines de la science, de la technologie, de l’ingénierie, de la pharmacologie et de la médecine. Ils sont utilisés

comme sensibilisateurs spectraux pour l'émulsion d'halogénure d'argent dans l'industrie photographique des fibres, et comme photorécepteurs électrophotographiques, dans les encres d'impression. En médecine, ils sont utilisés comme agents anti-tumoraux et/ou anticancéreux, comme inhibiteurs de la croissance cellulaire dans de nombreux processus biologiques, comme réactifs en biomédecine pour la détection d'acides nucléiques et de protéines et pour le marquage de biomolécules. Ils sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique comme bactéricides et agents fongicides. En technologie laser, ils sont utilisées dans des cellules solaires organiques, dans des disques d'enregistrement optique [supports CD-R et DVD-R (les disques cyanine stabilisés sont souvent classés avec une durée d'archivage de 75 années de vie ou plus), comme matériaux photoréfractifs, colorants pour polymères, dans les imprimantes laser. Ils sont utilisés aussi comme inhibiteurs de corrosion, comme indicateur de polarité des solvants, dans la coloration histologique, comme agents intercalants, et comme indicateurs acido-basiques en chimie analytique. Ces colorants sont aussi utilisés comme ingrédients cosmétiques (Shindy, 2017). Les colorants cyanine ne sont pas considérés comme toxiques (Xin et al., 2013). Quelques exemples de ces colorants sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Exemples de colorants cyanine

Colorant	Structure chimique	Référence
Betanin (Rouge-Violet)		Shindy., 2017
Musca-aurin1 (Rouge-Orange)		Shindy., 2017
Merocyanine 540		Wainwright., 2011
Vert Indocyanine		Wainwright., 2011

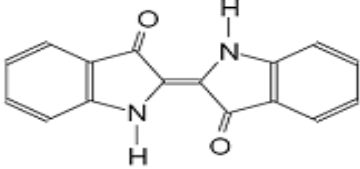
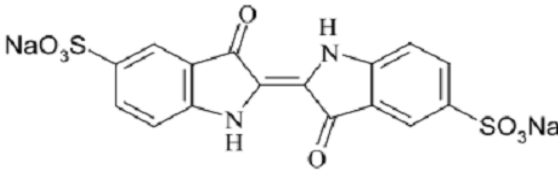
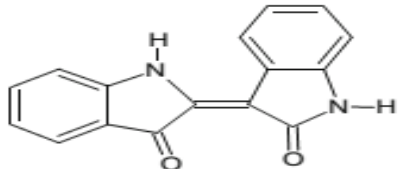
I.2.1.5. Les colorants indigoïdes

Le mot «indigo» dérive du latin «indicum», qui signifie « indien ». Les indigoïdes (Indigo et violet tyrien) sont peut-être le groupe le plus important de colorants naturels et les plus anciens colorants utilisés par les civilisations humaines. L'indigo naturel est un colorant ayant une couleur bleue distinctive. Il est extrait d'*Indigofera* spp. (*Indigofera tinctoria*), *Polygonum tinctorium* (renouée du teinturier), *Perisicaria tinctoria* et *Isatis tinctoria* (pastel). Le colorant violet tyrien (C.I.75800) également connu sous le nom de rouge tyrien, violet royal et violet impérial est un colorant naturel violet rougeâtre contenant du brome. Il est dérivé des glandes hypo branches de plusieurs escargots de mer prédateurs marins de la famille des Muricidae. Ce colorant possède d'excellentes propriétés de résistance à la lumière. Aujourd'hui, un pourcentage important d'indigo est synthétique (Yusuf et al., 2017). L'indigotine est le résultat d'une hydrolyse enzymatique de l'indican par une β -glucosidase, libérant un indoxyle, intermédiaire très réactif, qui se dimérise spontanément pour former un leucoindigo, soluble et incolore. Une oxydation au dioxygène du leucoindigo donne l'indigotine, qui est très peu soluble dans l'eau et de couleur bleue (Chiffolleau et Guilon., 2014). Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Hammami et al.,2008).

Ces colorants sont destinés à être appliqués sur des fibres cellulosiques, notamment le coton, sur lesquelles ils présentent de manière caractéristique des niveaux de solidité inégaux à une variété d'effets tels que le lavage, l'eau de javel et la lumière (Benkhaya et al., 2017).

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive (Maghri et al., 2012). L'utilisation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neurologique aiguë (Jenkins., 1978). L'indigo carmin est classé parmi les colorants fortement toxiques (Mittal et al., 2006). Le Tableau 6 présente quelques colorants indigoïdes.

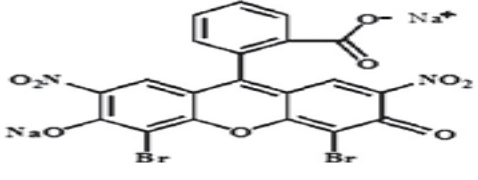
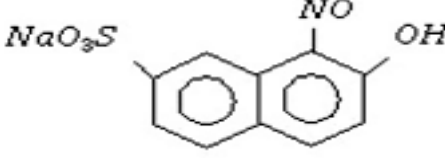
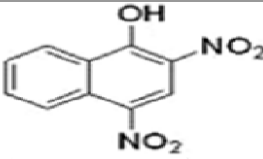
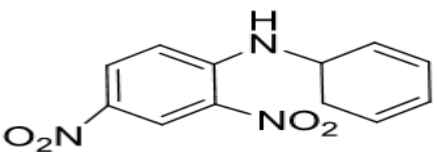
Tableau 6: Exemples de colorants indigoides

Colorant	Structure chimique	Référence
Indigo		Aspland., 1998
Indigo Carmin		Alahiane et al., 2013
Indirubin		Yusuf et al., 2017

I.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (**Ben Mansour et al., 2011**). Les composés N-nitrosés sont chimiquement stables dans les conditions physiologiques, et l'on admet qu'ils exercent des effets biologiques nocifs. Dans les expériences de toxicité aiguë, la diméthylnitrosamine et diéthylnitrosamine induisent une nécrose centrilobulaire et une perte de glucogène. Une nécrose des tubes rénaux a été observée après l'administration du diméthylnitrosamine à des rats dont l'alimentation était carencée en protéines (**Montesano., 1976**). Le substituant nitro est l'un des groupes à fonction mutagène. Les colorants nitro-substitués sont répandus et utilisés en cosmétique (**Combes et Haveland-Smith., 1982**). Quelques colorants nitrés et nitrosés sont présentés dans le Tableau 7.

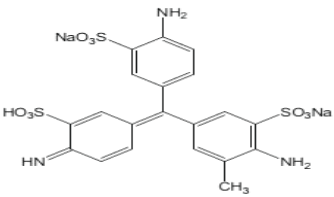
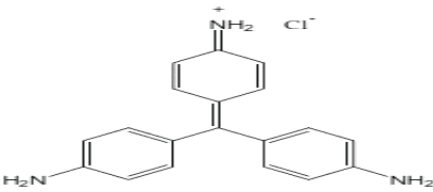
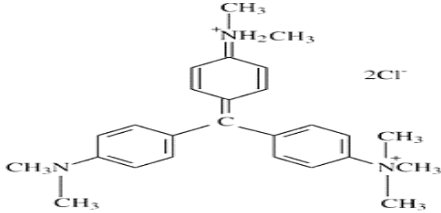
Tableau 7: Exemples de colorants nitrés et nitrosés

Colorant	Structure chimique	Référence
Eiosine-B		Fu et al., 2019
Vert Acide 1		Yagub et al., 2014
Jaune Acide 24		Yagub et al., 2014
Jaune Dispersé 14		Benkhaya et al., 2017

I.2.1.7. Les colorants triphénylméthane

Les colorants triphénylméthane sont caractérisés par la présence de chromogène contenant trois groupes phényle liés par l'atome de carbone central (Przystaś et al., 2012). Ces colorants sont largement utilisés dans les industries textiles pour teindre le nylon, le nylon modifié au polyacrylonitrile, la laine, la soie et le coton. Certains des colorants triphénylméthane sont utilisés comme colorants médicinaux et biologiques. Les industries du papier et du cuir sont également de grands consommateurs de colorants triphénylméthane (Casas et al., 2009). Ces colorants affecte la vie aquatique et entraîne des effets néfastes sur le foie, les branchies, les reins, l'intestin et les gonades. Chez l'homme, ils peuvent provoquer une irritation du tractus gastro-intestinal lors de l'ingestion et des irritation cutanée (Azmi et al., 1998). Quelques colorants triphénylméthane sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8: Exemples de colorants triphénylméthanés

Colorant	Structure chimique	Référence
Acide Violet 19		Casas et al., 2009
Rouge Basique 9		Casas et al., 2009
Vert de Méthyle		Ayed et al. 2010

I.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. En teinture, ce sont les facteurs intervenant au cours du traitement qui conditionnent le choix des colorants et leur mode de classification. Ainsi, les colorants acides, selon la classification chimique, sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides. Les colorants dispersifs, selon la classification technologique, conviennent pour les fibres peu polaires c'est-à-dire des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrolysables. Ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à hautes température et pression (Kacha et al., 1997). 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 par les auxochromes (Ben Mansour et al., 2011).

I.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides possèdent un à quatre groupes sulfonates. Ces colorants se présentent le plus souvent sous forme de sels de sodium ou de calcium. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres de polyamide et de laine. En général avec ces colorants, la teinture s'effectue en bain acide (De Reguardati et Barthe., 2012). Ils ont une bonne solubilité dans l'eau (Salleh et al., 2011). Ils sont utilisés pour la teinture de la laine et du nylon. Les trois classes chimiques les plus importantes de colorants acides sont: Azo, Anthraquinoïde et Triphénylméthane (Shertate et Prakash 2014). Le Tableau 9 présente quelques colorants acides anioniques.

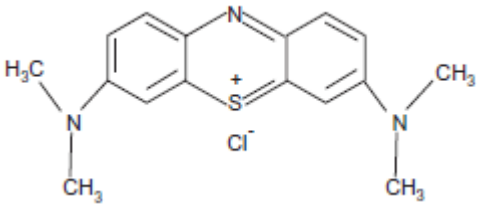
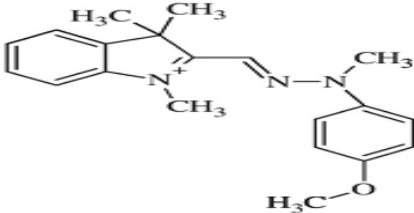
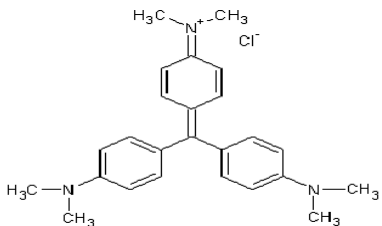
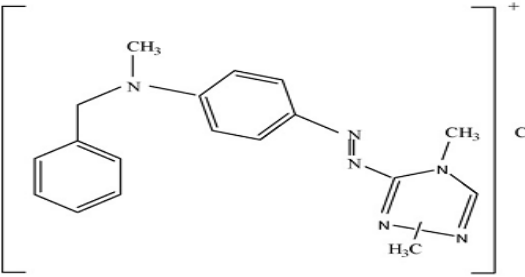
Tableau 9: Exemples de colorants acides anioniques

Colorant	Structure chimique	Référence
Rouge Acide 337		Aspland., 1998
Brun Acide 75		Chaari et al., 2019
Brun Acide 425		Gómez et al., 2017
Bleu Acide 25		Benkhaya et al., 2017

I.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques possèdent différentes structures chimiques avec des groupements aromatiques substitués (Eren et Afsin., 2007). Ils sont azoïques, méthaniques, à base d'antraquinone, de di et tri arylcarbénium, phtalocyanine et polycarbocycliques (Salleh et al., 2011). Ces colorants sont généralement des complexes de chlorhydrate ou de chlorure de zinc (Salleh et al., 2011). Ils contiennent un groupe amine quaternaire, qui le plus souvent fait partie intégrante de la formule, mais ce n'est pas systématique; un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote. Ces colorants sont largement utilisés dans la teinture acrylique, laine, nylon et soie (Turabik., 2008). Le Tableau 10 présente quelques colorants cationiques.

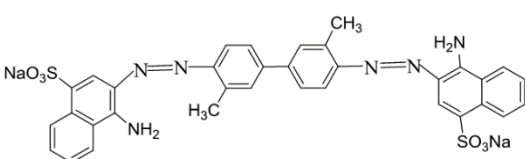
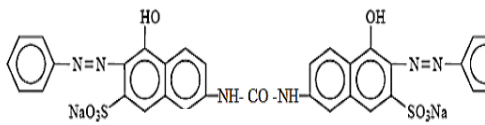
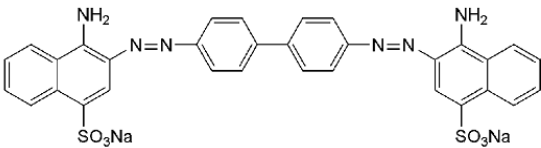
Tableau 10: Exemples de colorants cationiques

Colorant	Structure chimique	Référence
Bleu de Méthylène		Turabik., 2008
Jaune Basique 28		Chaari et al., 2019
Cristal Violet		Miyah et al., 2017
Rouge Basique 46		Turabik., 2008

I.2.2.3. Les colorants directs ou substantifs

Les colorants directs sont classés selon de nombreux paramètres tels que le chromophore, les propriétés de solidité ou les caractéristiques d'application. Ils appartiennent à plusieurs classes chimiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils sont peu coûteux. Généralement, ces colorants se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui leur permettent de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... Les molécules des colorants étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène (**De Reguardati et Barthe., 2012**). Ils sont généralement appliqués sur le matériau à ébullition avec l'ajout d'un électrolyte tel que le chlorure de sodium ou le sulfate de sodium pour favoriser l'épuisement du colorant vers la fibre (**Richards., 2012**). Les produits chimiques auxiliaires associés à la teinture directe sont le sel de sodium, les agents de fixation et les sels métalliques (**Shertate et Prakash., 2014**). Bien que ces colorants soient faciles à appliquer et aient une large gamme de nuances, leur performance de solidité au lavage n'est que modérée; ce qui a conduit à leur remplacement par des colorants réactifs qui ont des propriétés de résistance à l'humidité et au lavage beaucoup plus élevées (**Benkhaya et al., 2017**). Le Tableau 11 présente quelques colorants directs.

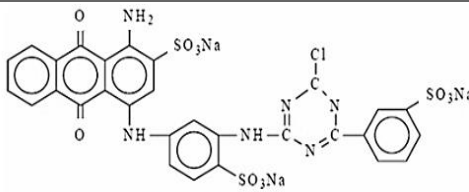
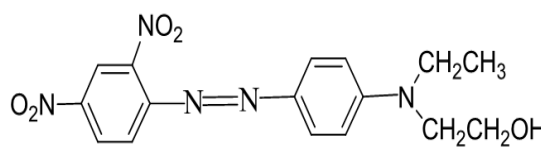
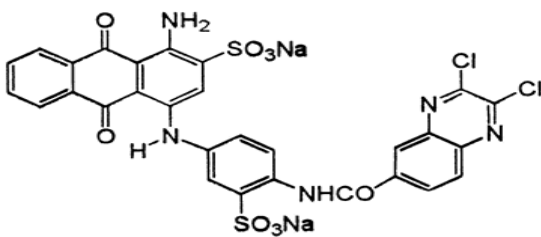
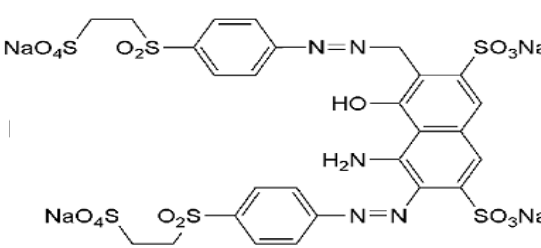
Tableau 11: Exemples de colorants directs

Colorant	Structure chimique	Référence
Rouge Direct 2		Benkhaya et al., 2017
Orange Direct 26		Saini., 2017
Rouge Direct 28		Poznyak et al., 2007

I.2.2.4. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont plus utilisés en raison de leurs propriétés de solidité comparativement meilleures et de leur facilité d'application. Ces propriétés sont attribuées à leurs groupes fonctionnels. Ils sont capables de former une liaison covalente avec la fibre cellulosique. Ils sont principalement utilisés pour les mélanges de coton (Shertate et Thorat., 2014). Ils fournissent une large gamme de nuances de bonne résistance à la lumière et une excellente résistance au lavage sur le coton (Benkhaya et al., 2017). Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau (Yagub et al., 2014). Le Tableau 12 présente quelques colorants réactifs.

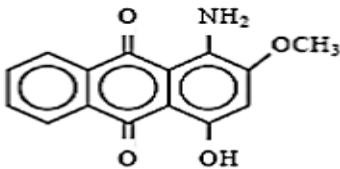
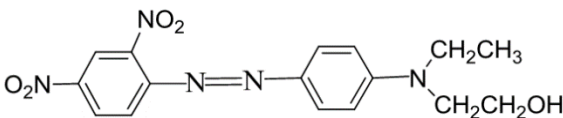
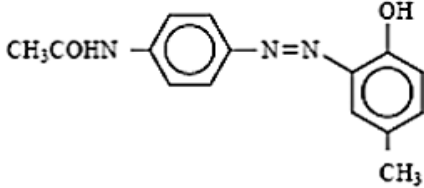
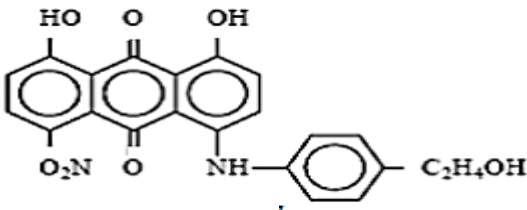
Tableau 12: Exemples de colorants réactifs

Colorant	Structure chimique	Référence
Bleu Réactif 5		Saini., 2017
Rouge Réactif 198		Benkhaya et al., 2017
Bleu Réactif 29		Bellebia et al., 2009
Noir Réactif 5		Poznyak et al et al., 2007

I.2.2.5. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des colorants synthétiques pour substrats hydrophobes. Ils sont couramment appliqués en tant que mélanges commerciaux dans la coloration des textiles. Ils sont souvent utilisés en grande quantité (Benkhaya et al., 2017). Ils sont définis comme étant essentiellement insolubles dans l'eau. Ces colorants sont utilisés sur les fibres de polyester, polyamide et acrylique (Shertate et Thorat 2014). Quelques colorants dispersés sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13: Exemples de colorants dispersés

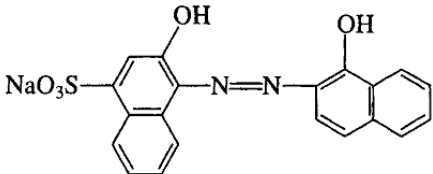
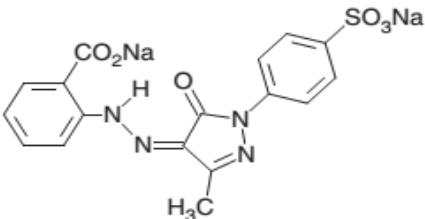
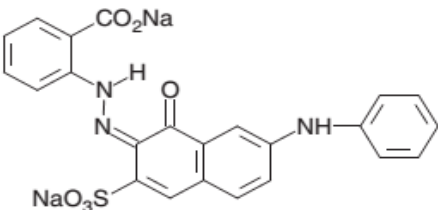
Colorant	Structure chimique	Référence
Rouge Dispersé 4		Saini., 2017
Rouge Dispersé 8		Benkhaya., 2017
Jaune Dispersé 3		Saini., 2017
Bleu Dispersé 27		Saini., 2017

I.2.2.6. Les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont des colorants qui peuvent être liés à un matériau pour lequel ils n'ont que peu ou pas d'affinité par l'ajout d'un mordant, qui augmente l'interaction entre le colorant et le matériau. Cette définition classique des colorants à mordant a été étendue pour couvrir tous les colorants capables de former un complexe avec le métal mordant. D'un point de vue chimique, on peut les considérer comme des

colorants acides contenant des groupes fonctionnels capables de former des complexes métallifères (De Reguardati et Barthe., 2012). La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanés (Hammami et al., 2008). Ils présentent la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles. Les mordants les plus utilisés sont les dichromates et ces complexes du chrome. La plupart de ces colorants donnent différentes nuances ou couleurs avec différents mordants (Yusuf et al., 2017). Du fait que certaines fibres (laine, soie) ont la propriété de retenir énergiquement ces ions métalliques, on obtient par ce moyen des teintures solides. Les colorants mordants sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. Le Tableau 14 présente quelques colorants à mordant.

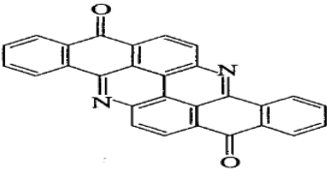
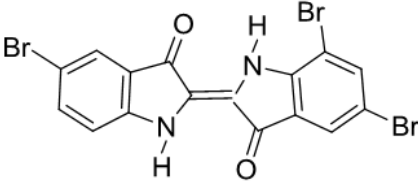
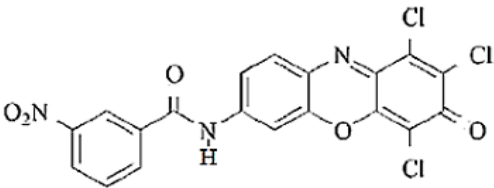
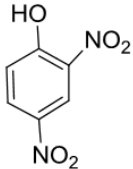
Tableau 14: Exemples de colorants à mordant

Colorant	Structure chimique	Référence
C.I. Mordant Noire 3		Aspalnd., 1998
C.I. Mordant Jaune 8		Ding et al., 2017
C.I. Mordant Marron 40		Ding et al., 2017

I.2.2.7. Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

Ces colorants sont insolubles dans leur forme colorée, mais peuvent subir une réduction sous forme soluble incolore (leuco) qui a une affinité pour la fibre ou le matériau à teindre. Leur réoxydation les reconvertit en forme insoluble avec rétention de la couleur d'origine. La teinture en cuve est un processus qui se déroule en seau ou en cuve. Seulement trois colorants naturels appartiennent aux colorants de cuve: indigo, pastel et violet tyrine (Yusuf et al., 2017). Les colorants de cuve s'utilisent le plus souvent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques (Reguardati et Barthe., 2012). Les colorants de cuve au soufre sont utilisés pour la teinture des fibres cellulosiques dans des nuances moyennes à profondes, généralement de teintes marron terne, noir, olive, bleu, vert, marron et kaki (Shertate et Thorat 2014). Quelques colorants de cuve sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15: Exemples de colorants de cuve

Colorant	Structure chimique	Référence
Jaune de Cuve 1		Aspland., 1998
Bleu Cuve 5 (Bromo Indigo)		Benkhaya et al., 2017
Rouge de Soufre 7		Saini., 2017
Leuco Soufre Noir 1		Benkhaya et al., 2017

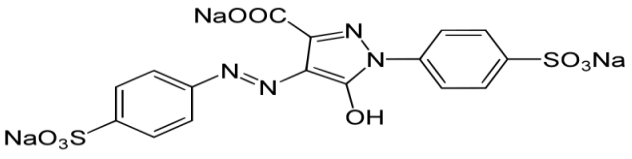
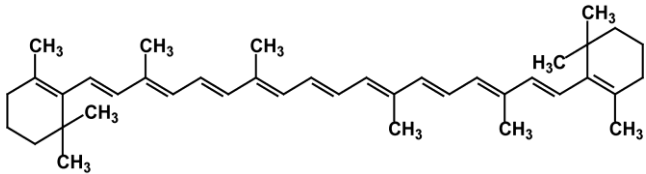
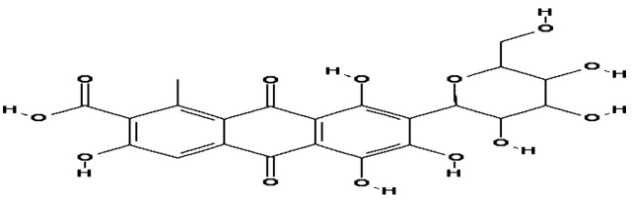
I.2.3. Classification des colorants selon leur application

La classification par catégories d'applications des colorants est beaucoup plus simple, avec moins de subdivisions.

I.2.3.1. Les colorants de l'industrie alimentaire

Des colorants attrayants et appétissants sont utilisés dans les aliments. Ils améliorent les couleurs existantes qui sont perdues lors de la fabrication et augmentent la durée de vie. Généralement, ces colorants sont ajoutés aux aliments afin de colorer ceux incolores, d'améliorer les couleurs existantes, d'éviter la perte de couleur due aux éléments environnementaux et d'assurer la cohérence lorsque la couleur des aliments varie. Dans les anciens temps, on utilisait des couleurs naturelles comme les caroténoïdes, les anthocyanes, le curcuma et les caroténoïdes (Pavithra et al., 2019). Ces colorants alimentaires peuvent provoquer une intolérance chez certaines personnes, comme des allergies aiguës (Bourrier., 2006). Le Tableau 16 présente quelques colorants alimentaires.

Tableau 16: Exemples de colorants alimentaires

Colorant	Structure chimique	Référence
E102 Tartrazine		Rovina et al., 2017
Beta-carotene		Hage et Lienke., 2006
Carmin de cochenille (E 120)		Meloan et al., 1971

I.2.3.2. Les colorants de l'industrie pharmaceutique

Afin de fournir des couleurs identifiables et attrayantes, de nombreux colorants sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Par rapport à d'autres industries, de faibles quantités de colorants sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique (**Pavithra et al., 2019**). Les colorants sont des excipients importants dans les formulations pharmaceutiques, qui peuvent être utilisés pour améliorer l'aspect esthétique, la différenciation des produits et, surtout, ils peuvent réduire les erreurs de médication (**Pérez-Ibarbia et al., 2016**). Quelques colorants pharmaceutiques sont présentés dans le Tableau 17.

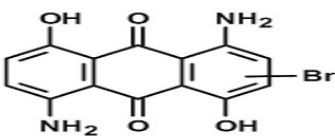
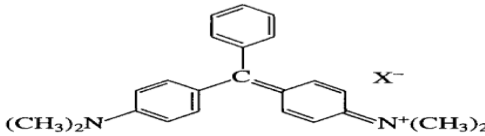
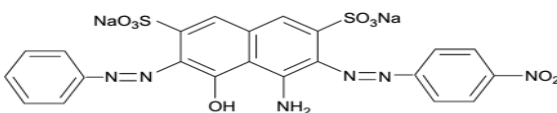
Tableau 17: Exemples de colorants utilisés dans l'industrie pharmaceutique

Colorant	Structure chimique	Référence
Rouge Allura		Kapadia et al., 1998
Bleu de Toluidine		Wainwright., 2011
Mauveine		Wainwright., 2011
Eosin Y (Acide rouge 87)		Kapadia et al., 1998

I.2.3.3. Les colorants de l'industrie Textile

L'industrie textile est l'une des industries les plus importantes des colorants, qui génère des eaux usées fortement colorées. Les colorants utilisés dans les industries textiles comprennent plusieurs types structurelles tels que les colorants acides, réactifs, basiques, dispersés, azoïques et à base d'antraquinone et complexes métalliques (Akar et Uysal, 2010). Les colorants acides ou anioniques permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Les colorants basiques ou cationiques ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur les quelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques. Les colorants directs se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Les colorants réactifs entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. Les colorants dispersés sont utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton, pour produire des teintes foncées (Ben Mansour et al., 2011). Le Tableau 18 présente quelques colorants textiles.

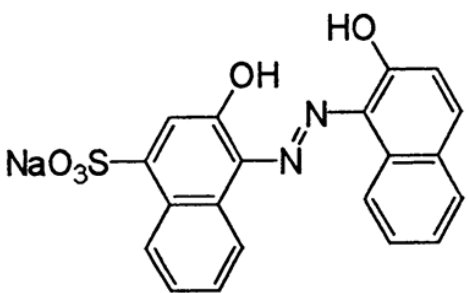
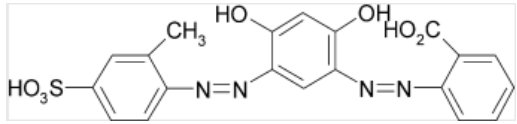
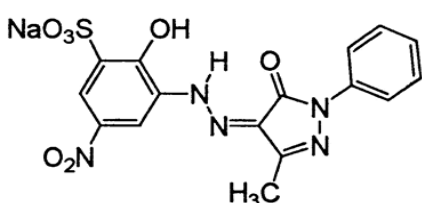
Tableau 18: Exemples de colorants textiles

Colorant	Structure chimique	Référence
Bleu Dispersé 56		Jatoi et al., 2017
Vert de Malachite		Aspland., 1998
Noir Acide 1		Wang et al., 2008

I.2.3.4. Les colorants de l'industrie du cuir

Le tannage du cuir est responsable de plus de 70 % de la pollution liée au traitement du cuir. Les composés tels que les acides de tanin, les alcalis, les sulfures, les huiles, les colorants, les sels de chrome et les tensioactifs sont impliqués dans le processus complexe du transfert de la peau brute aux cuir (Pavithra et al., 2019). Généralement les colorants de tannage sont d'origine synthétique avec des structures moléculaires aromatiques complexes (Baccar et al., 2011), en particulier ce sont des colorants azoïques et métalliques (Piccin et al., 2012), qui ont le potentiel d'induire une toxicité chronique, en particulier par des effets mutagènes et cancérigènes (Kanth et al., 2009). Le Tableau 19 présente quelques colorants utilisée dans les tanneries.

Tableau 19: Exemples de colorants de tannage

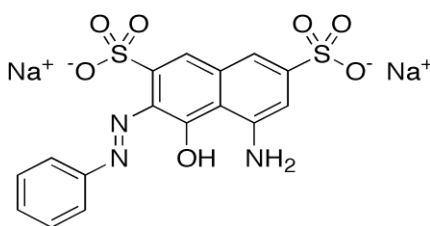
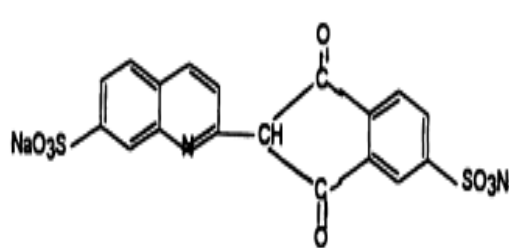
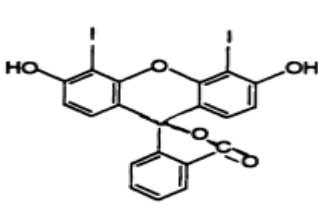
Colorant	Structure chimique	Référence
Bleu Acide 161		Mella et al., 2017
Marron Acide 425		Gomez et al., 2007
Rouge Acide 357		Piccin et al., 2012

I.2.3.5. Les colorants de l'industrie des produits cosmétiques

Les colorants sont largement utilisés par les industries cosmétiques, notamment dans les teintures capillaires, les produits de beauté, les shampooings et autres produits de soins personnels, comme les savons, le dentifrice, le gel douche, les déodorants, les crèmes à raser, et les hydratants. Les colorants tels que le jaune de quinoline, le jaune coucher de soleil, la tartrazine et le bleu brillant FCF sont connus comme étant les

principaux colorants synthétiques qui ont été largement utilisés comme additifs dans les produits cosmétiques (Gürses et al., 2016). Bien que les produits cosmétiques aient rarement été associés à des risques graves pour la santé, cela ne signifie pas qu'ils sont toujours sûrs à utiliser, en particulier en ce qui concerne les effets possibles à long terme. Les couleurs synthétiques sont extraits du goudron de houille, un sous-produit du pétrole. Des études récentes ont montré que les colorants à base de goudron de charbon provoquent différents types de cancer (Pavithra et al., 2019). Le Tableau 20, résume quelques exemples des colorants utilisés dans les produits cosmétiques.

Tableau 20: Exemples de colorants des produits cosmétiques

Colorant	Structure chimique	Référence
Rouge 33		Weisz et al., 2015
Jaune Acide 3		Kapadia et al., 1998
Orange 10		Kapadia et al., 1998

I.3. Méthodes d'élimination des colorants

La plupart des colorants sont très stables et ne peuvent pas être biodégradés facilement; ce qui pourrait entraîner de graves effets néfastes sur l'environnement pour les organismes humains et aquatiques. De nombreuses études ont été menées dans l'objectif de limiter la contamination par les colorants. Différentes technologies telles que les procédés d'oxydation, les traitements physico-chimiques (adsorption, coagulation, précipitations) et les traitements biologiques ont été utilisées pour l'élimination des colorants. L'électro-coagulation a été utilisée pour l'élimination d'un colorant azoïque

Orange; un pourcentage d'élimination de 98% a été obtenue (**Daneshvar et al., 2003**). Dans cette méthode, l'oxydation électrolytique de l'anode en fer ou en aluminium produit le coagulant. Les hydroxydes formés après libération des ions fer ou aluminium par dissolution anodique, réagissent avec les polluants présents dans l'eau par complexation de surface ou par attraction électrostatique. Le colorant Noir Réactif 5 a été complètement éliminé au bout de 15min par l'utilisation du trioxyde de titane et des pastilles composites de graphite exfolié comme électrodes (**Jager et al., 2018**).

La technique de l'ozonation a permis la décoloration de 99,99 % du colorant Rouge Réactif 135, utilisé dans les tanneries au bout de 87 min (**Srinivasan et al., 2009**). Les colorants acide Eosin Y, Noir Acide et Jaune Acide 23 ont été éliminés respectivement avec des pourcentage de 21,3 % (**Zheng et al., 2007**), 90 % (**Wang., 2008**) et 98 % (**Behnajady et al., 2007**) par le procédé Fenton. Des taux d'élimination de l'Eosin Y égales à 94,1 % et 87,5 % ont été obtenus par le procédé photo Fenton et Fenton respectivement (**Zheng et al., 2007**). 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 (**Van Der bruggen et al., 2003**). L'échange d'ions a été aussi utilisé pour l'élimination des colorants. Une élimination de 95% du colorant anionique vert Acide 9 a été obtenue par utilisation de la résine anionique (A1) (**Dulman et al., 2008**). Une élimination importante du Noir Reactive 5 des solutions aqueuses par les échangeurs d'anions acryliques fortement basiques Amberlite IRA-458 et Amberlite IRA-958 a été observée (**Greluk et Hubicki**). La résine cationique Lewatit MonoPlus SP 112 (SP 112) a été utilisée pour l'élimination du colorant cationique Bleu Basique 3 (**Wawrzkiwicz., 2013**). Des capacités d'élimination de 76,8 mg/g et 127 mg/g ont été obtenues dans le cas des colorants cationiques Cristal Violet et Basique Fuchsine par l'utilisation des échangeuses cationiques synthétiques poly(HEMA-g-GMA) (**Bayramoglu et al., 2009**). L'adsorption sur le charbon actif est efficace dans le cas des colorants cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs (**Hao et al., 2000**; **Robinson et al., 2001**). Les colorants ont été aussi éliminés par biosorption par des algues (**Aravindhnan et al., 2007**), par des bactéries (**Singh et al., 2015**) et par des enzymes (**Kanth et al., 2009**). Dans le Tableau 2, nous présentons les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes qui ont été utilisées dans l'élimination des colorants.

Tableau 21: Avantages et inconvénients des méthodes d'élimination des colorants

Méthode d'élimination	Avantage	Inconvénient	Référence
Electrocoagulation	Économiquement faisable	Production élevée de boues	Daneshvar et al., 2003
Electrochimique	Les composés de dégradation ne sont pas dangereux	Coût élevé d'électricité	Sbai et Loukili., 2015
Ozonation	Simple et rapide, ne génère aucun produit chimique toxique pour les micro-organismes	Très couteuse	Poznyak et al., 2007
Oxydation par le procédé de Fenton	Rentable, facile, ne produit pas de composés toxiques lors de l'oxydation	Coût des réactifs	Liu et al., 2011
Filtration membranaire	Elimination de tous les types de colorants	Production de boues concentrées	Brites Alves et Norberta de Pinho., 2000
Echange ionique	Régénération	N'est pas efficace pour tous les colorants	Karcher et al., 2002
Adsorption	Réduction efficace de la couleur, technologie simple, faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Formation de boues	Aboua et al.,2018
Dégradation biologique	Efficace	Coûteuses avec production de boues solides	Shertate et Thorat., 2014

I.4. Caractérisation du Noir Acide 210

Le Noir Acide 210 est un colorant qui contient trois groupes azo dans sa structure chimique (Figure 1). C'est un colorant azoïque qui contient des groupes sulfonyle et amino. Il est utilisé dans différentes industries qui produisent de la peinture, de la céramique, du plastique, du cuir, de l'encre et du textile. Il est utilisé dans la teinture des fibres qui ont une résistance élevée au lavage (Venkata mohan et al., 2007). C'est l'un des colorants noirs les plus utilisés dans l'industrie du cuir. Le Noir Acide 210 est irritant pour les yeux sous forme de poudre (Zahrim et al., 2010). Il a été cité comme colorant qui pose des problèmes toxicologiques, car il pourrait générer des amines aromatiques cancérigènes (Rocha et al., 2017).

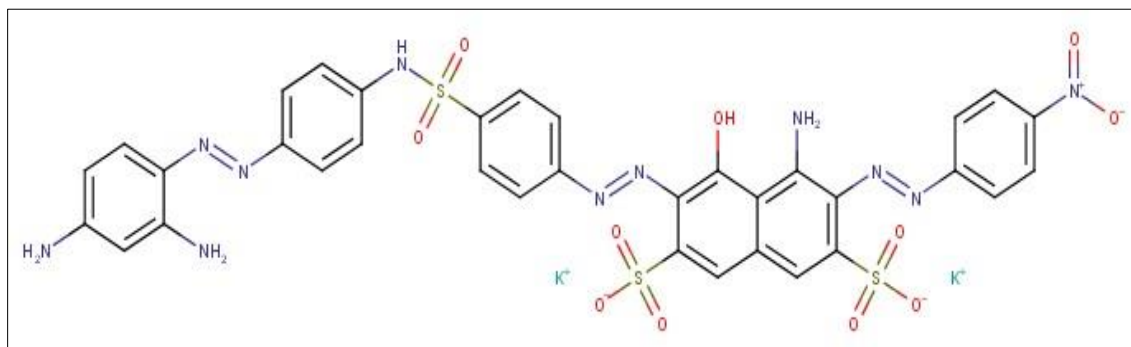


Figure 1: Structure chimique du Noir Acide 210 (selon Marvin Sketch)


Les groupements fonctionnels du Noir Acide 210 ainsi que leurs pKa déterminés par le logiciel Marvin Sketch sont résumés dans le Tableau 22. Ce colorant comprend trois groupements azoïques, deux groupes sulfoniques, deux groupes amines, un groupement phénolique et un groupement nitro.

Tableau 22: Les groupes fonctionnels du Noir Acide 210 et leurs pKa

Groupe fonctionnel	pKa	Groupe fonctionnel	pKa	Groupe fonctionnel	pKa	Groupe fonctionnel	pKa
SO ₃ H	-3,26	NH ₂	3,53	N=N	0,76	OH	9,91
SO ₃ H	-2,84	NH	7,68	NH ₂	15,96		

Les principales caractéristiques du Noir Acide 210 sont résumées dans le Tableau 23.

Tableau 23: Identification du Noir Acide 210

Aspect physique	
Appellation chimique	: 4-amino-6-[(1E)-2-[4-({4-[(1E)-2(2,4diaminophenyl)diazenyl]phenyl)sulfamoyl]phenyl]diazen-1-yl]-5-hydroxy-3-[(1E)-2-(4-nitrophenyl)diazen-1-yl]naphthalene-2,7-disulfonic acid
Formule chimique	$C_{34}H_{25}[K^+]_2N_{10}[N^+]O_8[O^-]_3S_3$
Masse molaire (g/mol)	938,02
Solubilité	30g/L à 90°C (Venkata Mohan et al., 2007)
Point de fusion	300C°

Le diagramme de spéciations des fonctions du Noir Acide 210 en fonction du pH (Figure 2), implique que la forme prédominante dans le domaine du pH 2,5-10 est la forme moléculaire (forme 4).

Le pH_{pzc} théorique du Noir Acide 210 obtenu par le logiciel Marvin Sketch est de 1,99 (Figure3), ce qui implique la prédominance d'une charge de surface négative à pH supérieur.

Expérimentalement, le colorant a été caractérisé par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier en réflexion totale atténuée (ATR- FTIR), en utilisant un spectromètre Nicolet IS10, par analyse thermique à l'aide d'un appareil Setaram Labsys ATG avec une vitesse de chauffage de 20°C.min⁻¹ sous azote et par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau SHIMADZU 1650 PC.

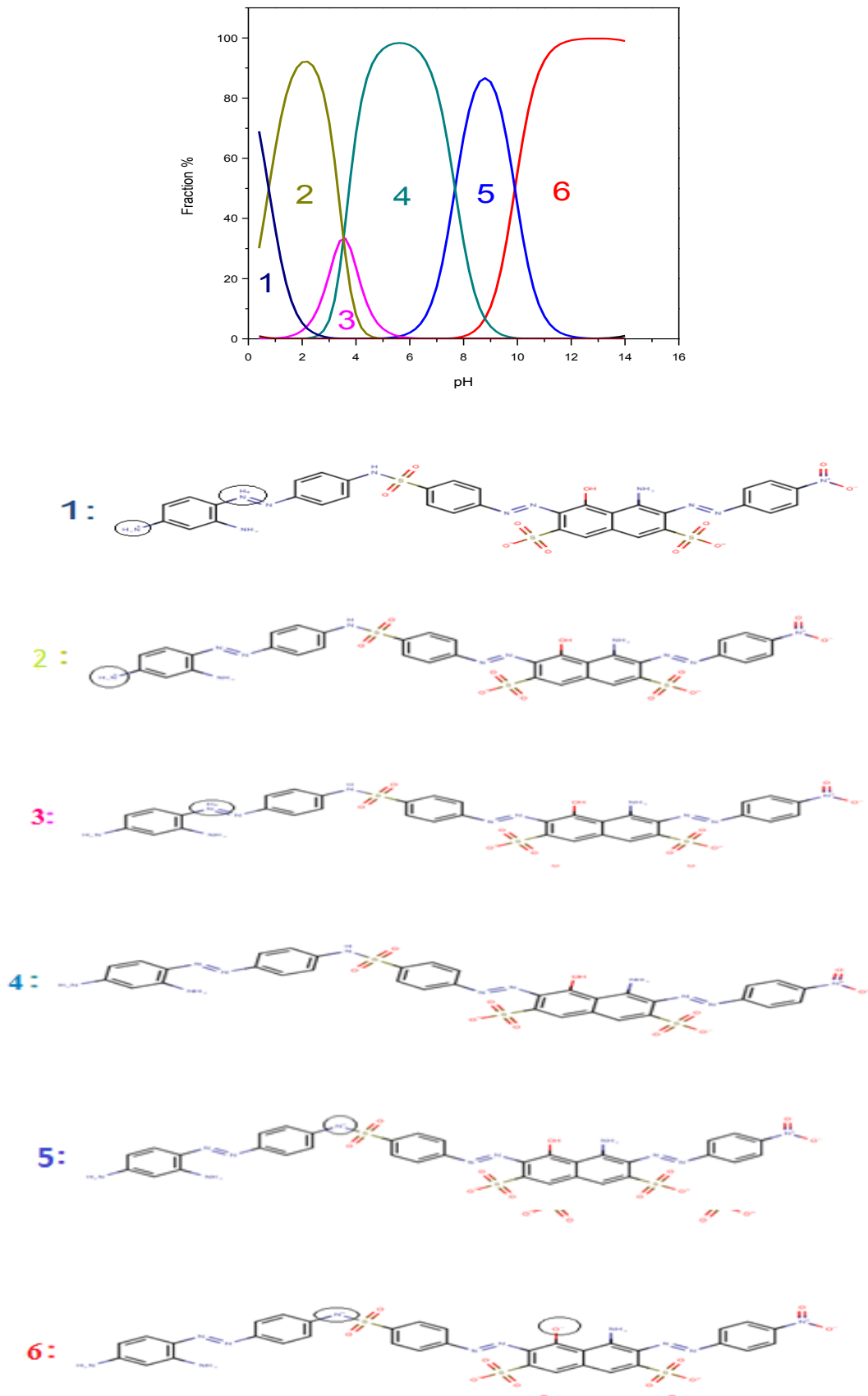


Figure 2: Diagramme de spéciation des fonctions du Noir Acide 210 (Marvin Sketch)

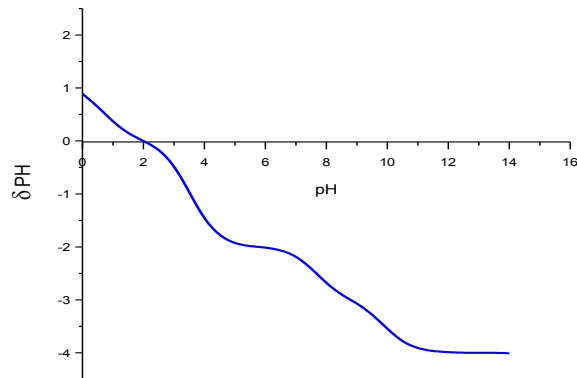


Figure 3: pH_{pzc} du Noir Acide 210 (Marvin Sketch)

Le spectre ATR-FTIR du Noir Acide 210 dans le domaine $4000-500\text{cm}^{-1}$ obtenu à température ambiante avec des pastilles de KBr, est montré dans la Figure 4. La présence des groupements azoïque, sulfonique et nitrosé est confirmée par la présence des bandes observées à 1619cm^{-1} , à $1333,1$ et à 1491cm^{-1} respectivement. L'attribution des principales bandes observées est présentée dans le Tableau 24.

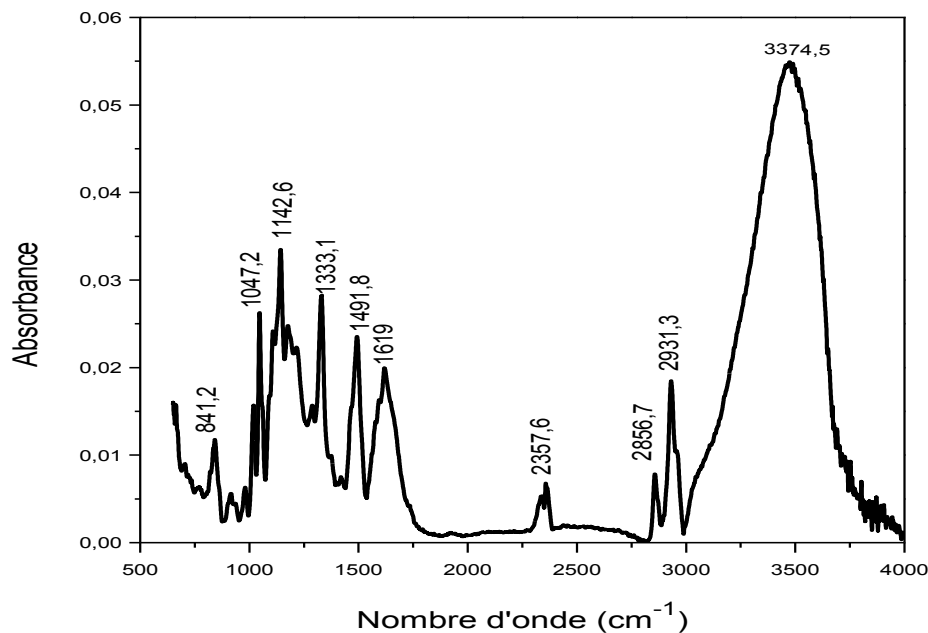


Figure 4: Spectre ATR-FTIR du Noir Acide 210

Tableau 24: Attribution des bandes du spectre ATR-FTIR du Noir Acide 210

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment fonctionnel
3374,5	O-H phénol+ N-H amine
1619	N=N
1491	NO ₂
1333,1, 1142,6 et 1047,2	S=O
841,2	C – H Cycle benzénique

L'évolution de la perte de masse du Noir Acide 210 en fonction de la température est présentée dans la Figure 5. A température inférieure à 150 °C, la perte de masse observée correspond à la perte de l'eau. Elle est accompagnée par le pic endothermique observé dans la courbe ATD à 99°C. Dans le domaine de température étudié, la perte de masse totale est de 15 %. Les deux pics exothermiques observés à 278°C et 487°C et le pic endothermique observé à 770 °C sont attribués à la décomposition du colorant. Le Noir Acide 210 est stable à température inférieure à 200°C.

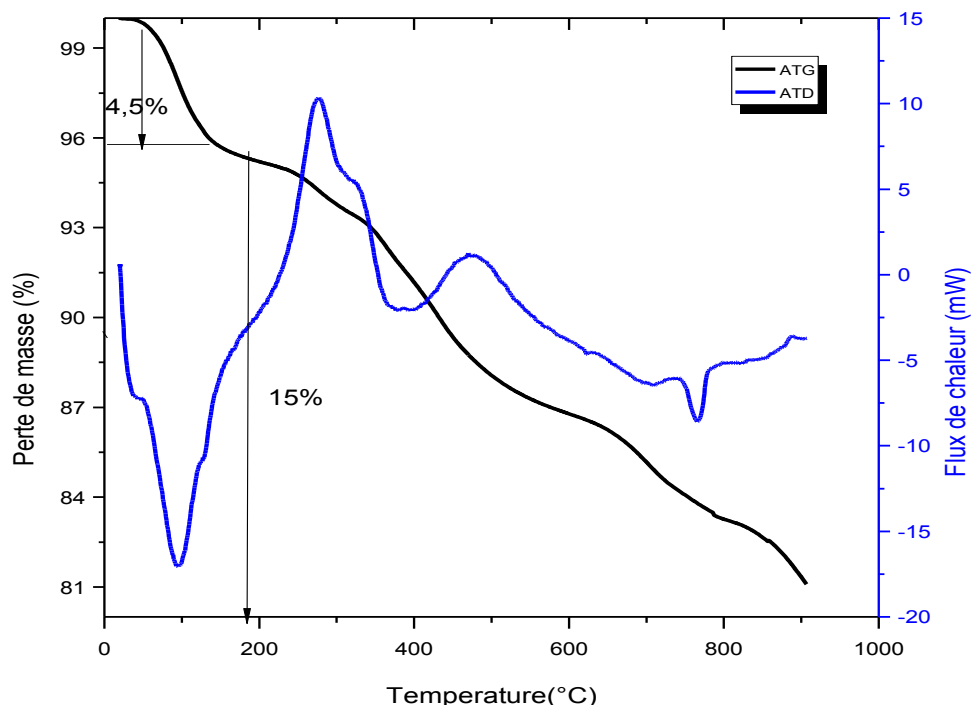
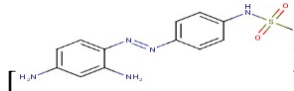
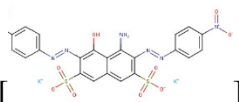


Figure 5: Spectres ATG-ATD du Noir Acide 210.

Les spectres UV-Visible du colorant Noir Acide 210 obtenus à différentes concentrations (Figure 6), montrent la présence de trois bandes intenses à 320 nm, à 462 nm et à 609 nm. Il est difficile d'attribuer précisément les bandes d'un spectre UV-Vis, principalement lorsque le composé a une structure complexe comme celle du Noir Acide 210. Le groupe $-N=N-$ présente une absorption typique de l'ordre de 320 nm due à des transitions $n \rightarrow \pi^*$ (Pavia et al., 1996). Le benzène présente des bandes à 204 et 256 nm et le naphthalène à 286 et 312 nm (Skoog et West., 1980). La présence des substituants des cycles aromatiques, peuvent déplacer les bandes vers des longueurs d'onde plus élevées. Par conséquent, la bande observée dans le spectre du Noir Acide 210 à 320 nm doit être une conséquence à la fois des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Selon la structure chimique du colorant, la bande observée à 462nm est en relation avec la conjugaison du système

] et celle observée à 609nm est en relation avec la conjugaison du système ] qui contient plus de doubles liaisons.

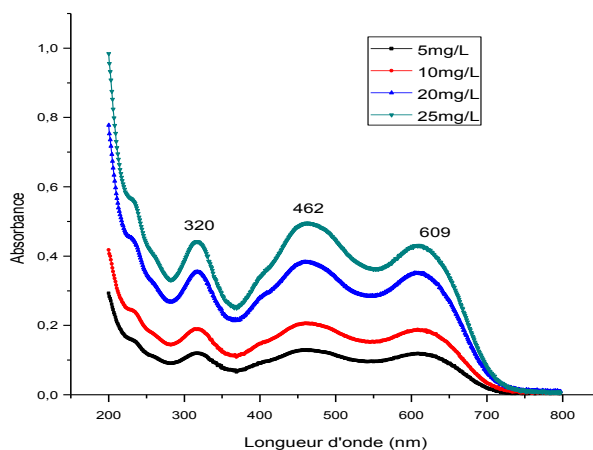


Figure 6: Spectres UV/Visible du Noir Acide 210 à différentes concentration

L'augmentation du pH, implique l'augmentation de l'intensité des deux bandes 462 nm et 609 nm. À $pH > 9$, une augmentation importante de l'intensité de la bande 609 nm est enregistrée. En utilisant les valeurs de pK_a du colorant (Tableau 22), on peut conclure que l'effet du pH sur le spectre d'absorption du colorant est dû à la déprotonation des groupes amines et hydroxyles.

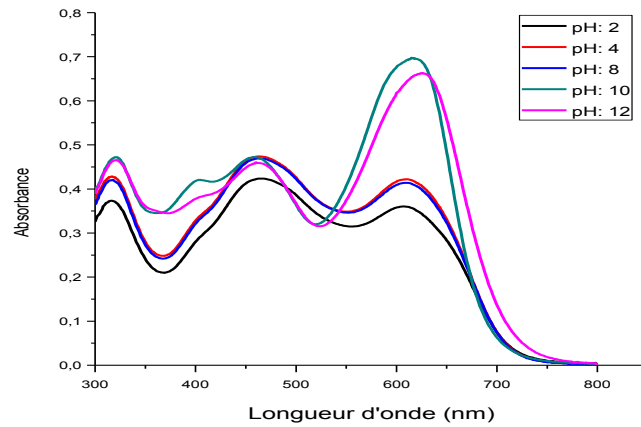
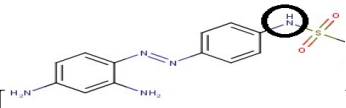


Figure 7: Spectres UV/Visible du Noir Acide 210 à différents pH (C_0 : 25mg/L)

Expérimentalement, le pKa du Noir Acide 210 obtenu en traçant l'évolution des absorbances mesurées à 462 nm et 609 nm en fonction du pH est de 6,5 (Figure 8). Il

correspond à la fonction amine du groupement: ]. Cette valeur est un peu inférieure à la valeur théorique donnée dans le Tableau 22.

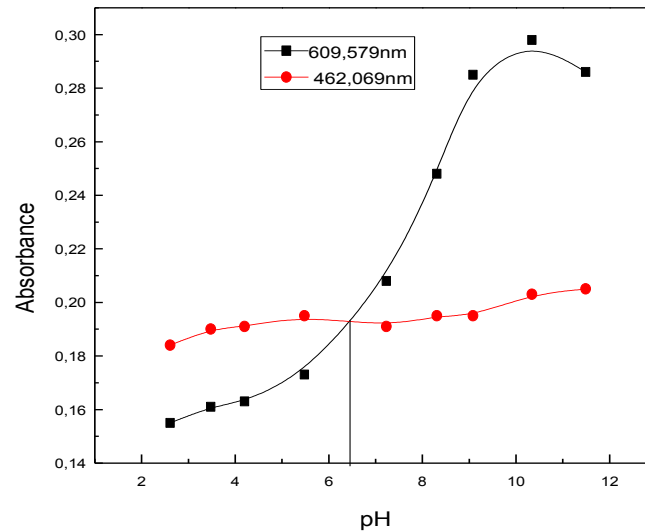


Figure 8: Evolution de l'absorbance d'une solution du Noir Acide 210 ($C_0=10\text{mg/L}$) en fonction du pH.

La droite d'étalonnage du dosage direct du colorant obtenue à 462 nm est illustrée dans la Figure 9.

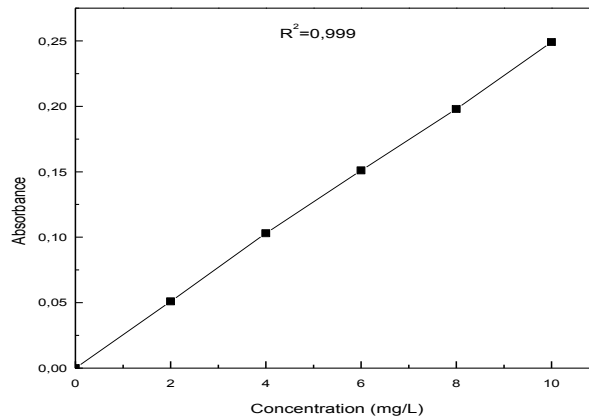


Figure 9: Droite d'étalonnage du dosage du Noir Acide 210

I.4.1. Elimination du Noir Acide 210- Etat de l'art

Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'élimination du Noir Acide 210 des effluents aqueux. La dégradation biologique a été réalisée en utilisant différents bactéries. À une concentration du Noir Acide 210 égale à 100 mg/L, providencia sp. SRS82, a donné un taux d'élimination de 99% au bout de 90 minutes (Agrawal et al., 2014). Les bactéries B. pumilus sp. SRS84, Providencia sp. SRS83, Pseudomonas nitroreducens, Bacillus firmus et Proteus vulgaris ont montré des taux d'élimination du Noir Acide 210 à une concentration de 2000 ppm, égales à 65,8%, 32,3%, 28,4%, 26,7% et 26,1% respectivement (Agrawal et al., 2014). Le Noir Acide 210 a été éliminé par les enzymes à 98 % (Kanth et al., 2009). L'élimination électrochimique sur électrode de diamant dopé au bore en utilisant le phosphate comme électrolyte de support s'est avérée intéressante pour la décoloration du Noir Acide 210. Les espèces oxydantes générées à partir d'ions phosphate étaient capables de dégrader complètement le colorant sans produire de composés organochlorés (Costa et al., 2009). Un pourcentage d'élimination de 95 % du Noir Acide 210 à une concentration de 1 mM, a été obtenu en 180 min en utilisant une décharge électrique de type Corona (Segundo et al., 2019). La coagulation-floculation, en utilisant le sulfate d'aluminium comme coagulant primaire et cinq polymères commerciaux comme adjuvants flocculants, a permis une élimination de 90 % du Noir Acide 210 avec une concentration de 4 g/L (Zahrim et al., 2010). L'électrocoagulation à l'aide d'électrodes de fer et d'aluminium ont permis

l'élimination du Noir Acide à une concentration de 1g/L avec des taux égales à 70,2 % et 67,9 % respectivement (**Mothil et al., 2019**).

L'élimination du Noir Acide 210 par adsorption a été réalisée en utilisant différents solides. Son adsorption sur les déchets de tannerie de cuir a montré une élimination efficace avec une capacité d'adsorption maximales de 156,6 mg/g à 25°C et 138,1 mg/g à 35°C (**Piccin et al., 2012; Piccin et al., 2013**). Des capacités de rétention maximales de 25,3 mg/g et 29,8 mg/g ont été obtenus à l'aide de deux organo-montmorillonite (**Volzone et al., 2013**). La capacité d'adsorption du Noir Acide 210 à une concentration de 8 g/L et à pH: 4,3 sur des membranes à particules sphériques chélatées avec des ions Cr(III) comme ligand, a donné une capacité d'élimination maximale de 885,14 mg/g (**Şenay et al., 2015**). Une capacité d'adsorption maximale de 1108 mg/g a été obtenue après élimination du Noir Acide 210 par le charbon actif préparé par activation chimique des boues d'une usine de traitement des eaux usées de tannerie, en utilisant un chauffage par micro-ondes (**Puchana-Rosero et al., 2016**). L'élimination du Noir Acide 210 à une concentration de 100 mg/L et à pH 3,5 par adsorption sur des sphères creuses de ceria (un adsorbant à base de cérium et de polymère) avec une dose de 30 mg , a donné une capacité maximale d'adsorption de 175,75 mg/g (**Hu et al., 2017**). Une capacité maximale de 26,29 mg/g a été obtenue lors de l'adsorption du Noir Acide sur un charbon synthétisé avec les déchets de poils de bovins (**Mella et al., 2017**).

Conclusion

Le Noir Acide est un colorant anionique triazoïque. Il contient des groupes sulfoniques et amines. Il est utilisé dans différentes industries produisant des revêtements, des céramiques, des plastiques, des encres, des textiles et en particulier du cuir. Il a une forte résistance au lavage. Le Noir Acide 210 est considéré comme un colorant qui présente des problèmes toxicologiques car il produit des amines aromatiques cancérigènes. Le Noir Acide 210 est caractérisé par trois bandes dans le domaine UV/Visible situées à 320nm, 462nm et 609nm. Il est stable à une température inférieure à 200°C.

Références bibliographiques

- Agrawal S., Tipre D., Patel B., Dave S. 2014.** Optimization of triazo Acid Black 210 dye degradation by *Providencia* sp. SRS82 and elucidation of degradation pathway. *Process Biochemistry*, 49, 110–119.
- Akar S.T., Uysal R. 2010.** Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Chemical Engineering Journal*, 162, 591–598.
- Ayed L., Chaieb K., Cheref A., Bakhrouf A. 2010.** Biodegradation and decolorization of triphenylmethane dyes by *Staphylococcus epidermidis*. *Desalination*, 260, 137–146.
- Azmi W., Sani R.K., Banerjee U.C. 1998.** Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 185–191.
- Baccar R., Blánquez P., Bouzid J., Feki M., Attiya H., Sarrà M. 2011.** Decolorization of a tannery dye: From fungal screening to bioreactor application. *Biochemical Engineering Journal*, 56, 184–189.
- Bayramoglu G., Altintas B., M. Yakup Arica. 2009.** Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 152, 339–346.
- Bellebia S., Kacha S., Bouberka Z., Bouyakoub A Z., Derriche Z. 2009.** Color Removal from Acid and Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Adsorption Processes. *Water Environment Research*, 81, 382-393.
- Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., R. Mosrati. 2011.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue Des Sciences de L'eau*, 24, 209-238.
- Ben Mansour H., Latrach Tlemcani L. 2009.** Les colorants naturels sont ils des additifs alimentaires. *Phytotherapie*, 7, 202–210.
- Benkhaya S., El Harfi S., El Harfi A. 2017.** Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3, 311-320.
- Bourrier T. 2006.** Intolérances et allergies aux colorants et additifs. *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique*, 46, 68–79.
- Brites Alves A.M., de Pinho M.N. 2000.** Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. *Desalination*, 130, 147-154.
- Broadbent D. 2001.** Basic Principles of Textile Coloration. *Society of Dyers and Colourists*. 1-579.
- Casas N., Parella T., Vicent T., Caminal G., Sarrà M. 2009.** Metabolites from the biodegradation of triphenylmethane dyes by *Trametes versicolor* or laccase. *Chemosphere*, 75, 1344–1349.
- Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M de L., Páez-Hernández M E., Rodríguez J A., Galán-Vidal C A. 2009.** Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113, 859-871.
- Chaari I., Feki M., Medhioub M., bouzid J., Fakhfakh E., Jamoussi F. 2009.** Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1623–1628.
- Chiffolleau P., Guilon L. 2014.** Production expérimentale d'indigo de *Polygonum tinctorium* Aiton sur le Parc du Luberon (Polygonacées). *Courrier scientifique du Parc naturel régional du Luberon et de la Réserve de biosphère Luberon-Lure*, 12, 28- 39.
- Clarke E.A., Anliker R. 1980.** Organic Dyes and Pigments. *Anthropogenic Compounds, The Handbook of Environmental Chemistry*, 3, 181–215.

- Cognard J., Hieu Phan.T. 1981.** Colorants Anthraquinoniques Stables de Parametre D'ordre Eleve en Solution dans les Cristaux Liquides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 70, 1-19.
- Combes R.D et Haveland-Smith R.B. 1982.** A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation research*, 98, 101-248.
- Costa C.R., Montilla F., Morallón E., Olivi P. 2009.** Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. *Electrochimica Acta*, 54,7048–7055.
- Czajkowski W., Paluszkiwicz J. 2008.** Synthesis of Bifunctional Monochlorotriazine Reactive Dyes Increasing UV-Protection Properties of Cotton Fabrics. *Fibres & textiles in Eastern Europe*, 16, 122-127.
- Daneshvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A. 2003.** Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 3, 153-162.
- De Reguardati S., Barthe W. 2012.** Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques. *Museum national d'histoire naturelle*,1-13.
- Ding Y., Freeman H. S. 2017.** Mordant dye application on cotton: optimisation and combination with natural dyes. *Coloration Technology*, 133, 369–375.
- Eren E. 2009.** Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 88–93
- Eren E., Afsin B. 2007.** Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments*, 73,162-167.
- Fu J., Zhu J., Wang Z., Wang Y., Wang S., Yan R., Xu Q. 2019.** Highly-efficient and selective adsorption of anionic dyes onto hollow polymer microcapsules having a high surface-density of amino groups: Isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 542, 123–135.
- Gomez V., Cuadros R., Ruisanchez I., Callao M.P. 2007.** Matrix effect in second-order data Determination of dyes in a tanning process using vegetable tanning. *Analytic Chimica acta*, 600, 233–239.
- Gürses A., Açıkyıldız M., Güneş K., Gürses M.S. 2016.** Colorants in Health and Environmental Aspects. *Dyes and Pigments*,5, 69–83.
- Hage R., Lienke A. 2006.** Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching. *Angewandte Chemie*, 45, 206 –222.
- Hammami S. 2008.** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.
- Hao O. J., Kim H., Chiang P. C. 2000.** Decolorization of wastewater. *Critical reviews Environmental Science and Technology*, 30, 449-505.
- Holme I. 2002.** Recent developments in colorants for textile applications. *Surface coatings international part B: Coatings Transactions*, 85, 243-264.
- Hu J., Deng W., Chen D. 2017.** Ceria Hollow Spheres As an Adsorbent for Efficient Removal of Acid Dye. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 3570 –3582.
- Jager D., Kupka D., Vaclavikova M., Ivanicova L., Gallios G. 2018.** Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 190, 405–416.
- Jatoi A.W., Ahmed F., Khatri M., Tanwari A., Khatri Z., Lee H., Kim I. S. 2017.** Ultrasonic -assisted dyeing of Nylon-6 nanofibers. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 39, 34–38.
- Jenkins C.L.1978.** Textile dyes are potential hazards. *Journal of Environmental Health*, 40,7–12.

- Kacha S., Ouali M.S., Elmaleh S. 1997.** Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite des sels d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau*, 2, 233-246.
- Kagedal K., Bironaite D., Ollinger K. 1999.** Anthraquinone cytotoxicity and apoptosis in primary cultures of rat hepatocytes. *Free Radical Research*, 31, 419–428.
- Kant R. 2012.** Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4, 22– 26.
- Kanth S.V., Venba R., Jayakumar G.C., Chandrababu N.K. 2009.** Kinetics of leather dyeing pretreated with enzymes: Role of acid protease. *Bioresource Technology*, 100, 2430–2435.
- Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. 2002.** Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research*, 36, 4717 – 4724.
- Kumar A., Choudhury R. 2018.** Eco-friendly dyes and dyeing. *Advanced Materials and Technologies*, 2,145-176.
- Laabd M., El jaouhari A., Chafai H., Aarab N., Bazzaoui M., Albourine A. 2015.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *Journal Mater Environnement Science*, 6, 1049-1059.
- Li M., Li J-T., Sun H-W. 2008.** Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 37–42.
- Liu X., Qiu M., Huang C. 2011.** Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fentonlike system. *Procedia Engineering*, 15, 4835 – 4840.
- Maghri I, Kenz A, Elkouali M, Tanane O, Talbi M. 2012.** Textile dyes removal from industrial wastewater by *Mytilus edulis* shells. *Journal Mater Environnement Science*, 3,121–136.
- Mella, B., Puchana-Rosero, M. J., Costa, D. E. S., Gutterres, M. 2017.** Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 137–145.
- Meloan, S. N., Valentine, L. S., Puchtler, H. 1971.** On the structure of carminic acid and carmine. *Histochemie*, 27, 87–95.
- Mittal A., Mittal J., Kurup L. 2006.** Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 591–602.
- Miyah Y., Lahrichi A., Idrissi M., Anis K.H., R. Kachkoul R., Idrissi N., Lairini S., Nenov V., Zerrouq F. 2017.** Removal of cationic dye "Crystal Violet" in aqueous solution by the local clay. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8, 3570-3582.
- Montesano R. 1976.** Cancérogénicité des composés N-Nitrosés. *Annales de la nutrition et de l'alimentation*, 30, 867-781.
- Moreira R.F.P.M., Peruch M.G., Kuhnen N. C.1997.** Adsorption of textile dyes on alumina. Equilibrium studies and contact time effects. *Brazilian Journal of Chemical*, 15,104-6632.
- Mothil S., Devi V.C., Raam R.S., Senthilkumar K .2019.** Electro-Coagulation of Synthetic Acid Black 210 and Acid Red 1 dye bath effluent using Fe and Al Electrodes in a recirculation cell. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*, 20, 139-143.
- Ozdemir G., Pazarbasi B., Kocyigit A., Omeroglu E.E., Yasa I., Karaboz I. 2008.** Decolorization of Acid Black 210 by *Vibrio harveyi* TEMS1, a newly isolated bioluminescent bacterium from Izmir Bay, *World Journal Microbiol Biotechnol*, 24,1375–1381.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. 1996.** Introduction to Spectroscopy—A Guide for Students of Organic Chemistry, 2nd Ed., Saunders College Publishing, Orlando.

- Pavithra K.G., Kumar P.S., Jaikumar V., SundarRajan P. 2019.** Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1–19.
- Pérez-Ibarbia L., Majdanski T, Schubert S., Windhab N., Schubert U. S. 2016.** Safety and regulatory review of dyes commonly used as excipients in pharmaceutical and nutraceutical applications. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93, 264–273.
- Piccin J.S., Feris L. A., Cooper M., Gutterres M. 2013.** Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, 873–882.
- Piccin J.S., Gomes C.S., Feris L.A., Gutterres M. 2012.** Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal*, 183, 30–38.
- Piccin J.S., Gutterres M., Schwaab M., Dotto G.L. 2017.** Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. *Adsorption Science & Technology*, 35, 300–316.
- Pode R., Popovici E., Vasile A., Coheci L., Dvininov E. 2009.** sorption and photocatalytic degradation of azoic dyes on TiO₂-pillared montmorillonitic clay. *Revue Roumaine de Chimie*, 54, 313–321.
- Poznyak T., Colindres P., Chairez I. 2007.** Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 51, 81-86.
- Przystaś W., Zabłocka-Godlewska E., Grabińska-Sota E. 2012.** Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products. *Water Air Soil Pollution*, 223, 1581–1592.
- Puchana-Rosero M.J., Adebayo M.A., Lima E.C., Machado F.M., Thue P.S., Vaghetti, J.C.P. Gutterres M. 2016.** Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 105–115.
- Purkait M. K., DasGupta S., De S. 2005.** Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal of Environmental Management*, 76, 135–142.
- Robinson T., McMullan G, Marchant R., Nigam P .2001.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- Rovina K., Siddiquee, S., Shaarani, S. M. 2017.** A Review of Extraction and Analytical Methods for the Determination of Tartrazine (E 102) in Foodstuffs. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47, 309–324.
- Saini R.D. 2017.** Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water. *International Journal of Chemical Engineering Research*, 9, 121-136.
- Salleh M.A.M., Mahmoud D.K ., Karim W. A., Idris A. 2011.** Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280, 1–13.
- Sbai G., Loukili M. 2015.** La décoloration des rejets liquides de textile (noir de soufre) par voie électrochimique. *Afrique science*, 11,102 – 111.
- Şenay R.H., Gokalp S.M., Türker E., Feyzioglu E., Aslan A., Akgol S. 2015.** A new morphological approach for removing acid dye from leather waste water: Preparation and characterization of metal-chelated spherical particulated membranes (SPM s). *Journal of Environmental Management*, 151, 295-302.

- Segundo C.T., Sánchez J.V., Palacios.E.M., Díaz A. G., Romero P.G.R., Valencia H.M.2019.** Comparative study of the degradation process of Azo textile dyes AB52 and AB210 in water using a type-Corona electric discharge. *Desalination and Water Treatment*, 170, 361–368.
- Shertate R.S., Thorat P. 2014.** Biotransformation of textile dyes: a bioremedial aspect of marine environment. *American Journal of Environmental Sciences*, 10, 489-499.
- Shindy H A. 2017.** Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review. *Dyes and Pigments*, 145, 505–513.
- Siddamurthi S., Gutti G., Jana S., Kumar A., Sing S.K. 2020.** Anthraquinone: a promising scaffold for the discovery and development of therapeutic agents in cancer therapy. *Future Med. Chem*, 1211, 1037–1069.
- Singh A L., Chaudhary S., Kayastha A M., Yadav A. 2015.** Decolorization and degradation of textile effluent with the help of *Enterobacter asburiae*. *Indian Journal of Biotechnology*, 14, 101-106.
- Skoog D.A., West D.M. 1980.** Principles of Instrumental Analysis, 2nd ed., Holt Saunders International Editions, Philadelphia.
- Slokar Y M ., Le Marechal A M. 1998.** Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- Srinivasan S V., Rema T., Chitra K., Sri Balakameswari K., Suthanthararajan R.2009.** Decolourisation of leather dye by ozonation. *Desalination*, 235, 88-92.
- Turabik M. 2008.** Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 52–64.
- Van der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C. 2003.** Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental Science & Technology*, 37, 3733-3738.
- Venkata mohan S.,Chandrasekhara rao N., Sarma P.N. 2007.** simulated acid azo dye wastewater treatment using suspended growth configured sequencing batch reactor (sbr) under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment. *Applied ecology and environmental research*, 7, 25-34.
- Volzone C., Gallegos N., Cantera C ., Greco A. 2013.** Uptake of acid black 210 dye by organo-montmorillonite clay minerals. *European Journal of Chemistry*, 4, 366-369.
- Wainwright M. 2011.** Dyes for the medical industry. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* Woodhead Publishing Limited. UK.
- Wang S. 2008.** A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76, 714 -720.
- Wawrzkiwicz M. 2013.** Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 217, 414–425.
- Weisz A., Ridge C. D., Mazzola E. P., Ito Y. 2015.** Preparative separation and identification of novel subsidiary colors of the color additive D&C Red No. 33 (Acid Red 33) using spiral high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1380, 120–129.
- Xin J., Zhang X., Liang J., Xia L., Yin J., Nie Y., Wu K., Tian J. 2013.** In Vivo Gastric Cancer Targeting and Imaging Using Novel Symmetric Cyanine Dye-Conjugated GX1 Peptide Probes, 24,11-34.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. 2014.** Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.

Yang X. M., Li J.S., Li Q.Q., Huang G.X., Yan L.J. 2011. Evaluation of the potential toxicity of anthraquinone derivatives in Chinese herbal medicines by the resonance light scattering spectrum. *Asian Journal of Chemistry*, 23, 3631–3634.

Yusuf M., Shabbir M., Mohammad F. 2017. Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects. *Natural Products and Bioprospecting*, 7, 123–145.

Zahrim A Y., Tizaoui C., Hilal N. 2010. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 624–630.

Zheng H., Pan Y., Xiang X. 2007. Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 457–464.

Chapitre II
Elimination du Noir Acide
210 par Adsorption

Chapitre II.1

Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Bentonite

II.1. Les argiles

Les minéraux argileux se trouvent dans différents compartiments de l'environnement tels que les roches, les sols, les sédiments et l'eau (Dos Anjos et al., 2014). Ils possèdent une structure en feuillet avec des espaces inter foliaires fixes ou variables (Ataman et al., 1967). Les argiles sont des phyllosilicates (du grec "phyllon": feuille, et du latin "silic": silex) (Maisanaba, 2015). Ces matériaux sont constitués de proportions variables de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O), ce qui donne des minéraux de structures relativement similaires mais avec des propriétés physiques et chimiques différentes. Lorsque le feuillet octaédrique est garni de cations trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}), la structure est dénommée dioctaédrique, et quand le feuillet tétraédrique est garni de cation divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}), la structure est appelée trioctaédrique (Tardyaet al., 2001). La Figure 10, montre la structure d'un feuillet phyllosilicate.

Les minéraux argileux ont des charges sur leur surface. Une charge de nature variable est généralement située sur les bords des particules et une charge permanente est située dans l'espace interfoliaire qui provient de la substitution de Si^{4+} ou Al^{3+} par des cations de valence plus faible (Coppin et al., 2002). Des substitutions d'ions Al^{3+} par des ions bivalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) dans la couche octaédrique ou d'ions Si^{4+} par des ions trivalents (Al^{3+}) dans la couche tétraédrique, conduisent à une charge négative des feuillets (Serratos et al., 1984). Cette charge structurale est compensée par la présence de contre ions, souvent alcalins (Na^+ ou K^+) ou alcalino-terreux (Ca^{2+}), dont la nature varie selon le type d'argile et pour certains d'entre elles selon les conditions physico-chimiques du milieu environnant (Renault et al., 2009).

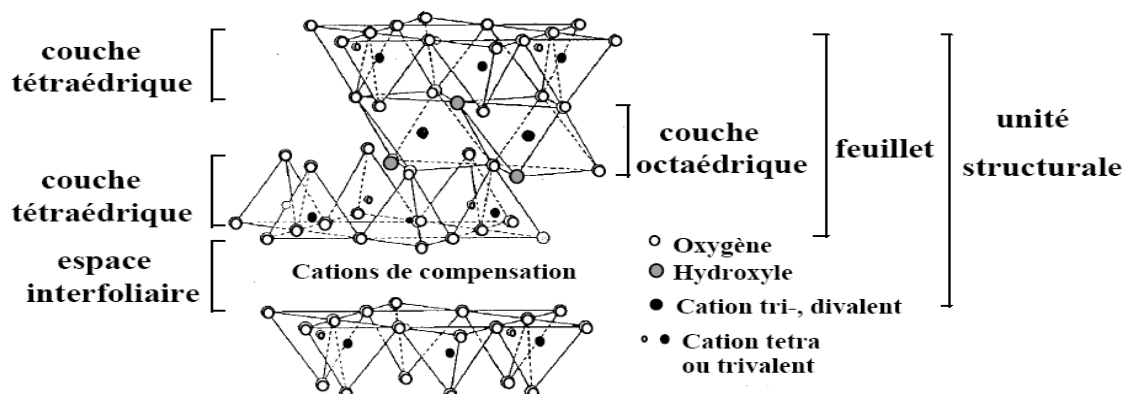


Figure 10: Schéma d'un feuillet phyllosilicate (Luckham et Rossi., 1999)

II.1.1. Classification des argiles

La classification des argiles regroupe les minéraux en fonction de la proportion de couches tétraédriques et octaédrique, ainsi que des cavités inter couches qui peuvent se produire entre des unités structurales successives (Ndlovu et al., 2014).

Selon le nombre et la proportion de feuillet dans une structure fondamentale d'une couche, et les substitutions de cations existantes dans les octaèdres et les tétraèdres ainsi que la charge résultante des couches, les minéraux argileux cristallins sont classés en sept groupes.

1. Groupe serpentine et la kaolinite: minéraux à deux couches T-O. Le feuillet est neutre et l'espace inter foliaire est vide. La Figure 11, représente la structure de la kaolinite

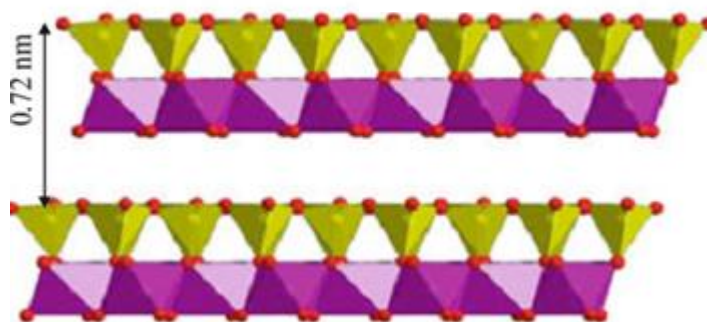


Figure 11: Structure cristalline de la kaolinite (Bergaya et al., 2012)

2. Groupe des micas: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. La charge de couche de trois-feuille est inférieur ou égale à 2. La Figure 12, représente la structure de mica.

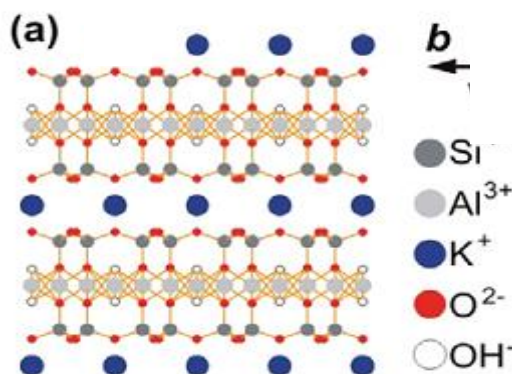


Figure 12: Structure de mica (Seifarth et al., 2011)

3. Groupe de vermiculite: Le feuillet est constitué de l'alternance, T:O:T avec un rapport de 2: 1. La charge de la couche de trois-feuille égale 1,2 à 1,8. La Figure 13 présente la structure de la vermiculite.

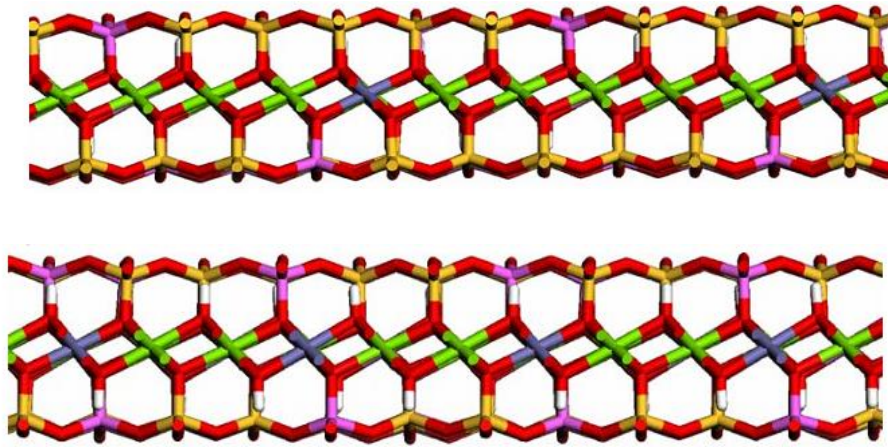


Figure 13: Structure de la vermiculite (Kulhánková et al., 2008)

4. Groupe des smectites: des argiles naturelles à trois couches T-O-T, avec différentes substitutions dans les couches, et des teneurs variables en Na, Ca, Al, Fe, Mg (Figure 14); ce qui produit différents niveaux de charge variables de 0,2 à 0,6 charge par unité avec une moyenne de 0,33. La typologie structurale des smectites repose principalement sur le type d'occupation octaédrique et sur la localisation de la charge. La charge de la couche de trois feuilles varie de 0,5 à 1,2. Les smectites communes sont la montmorillonite et la saponite (Konta. et al 1994). La Figure14 présente la structure des smectites.

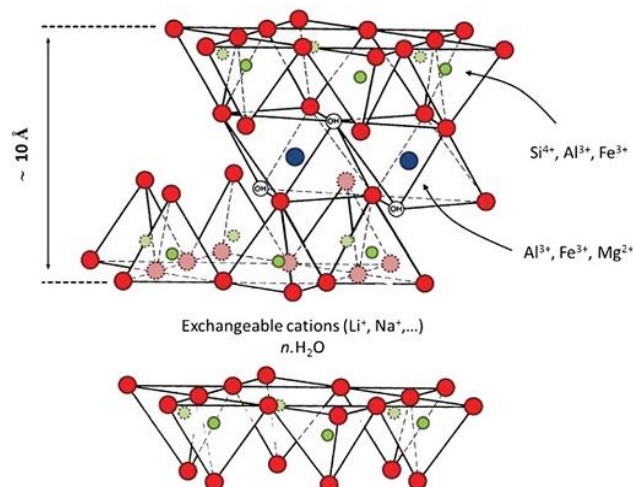


Figure 14: Structure des minéraux argileux smectites (Bailey et al., 2015)

5. Groupe de pyrophyllite et le talc: Dans ces minéraux, l'unité structurale se compose de 3 feuilles de type 1:2, c'est-à-dire de groupes d'hydroxyde de magnésium à coordination octaédrique (couche de brucite) pris entre 2 couches de silice liées par tétraèdre. Le talc représente l'élément terminal trioctaédrique en magnésium de formule: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, tandis que la pyrophyllite est l'élément terminal alumineux dioctaédrique de formule: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. La Figure 15 représente la structure du talc.

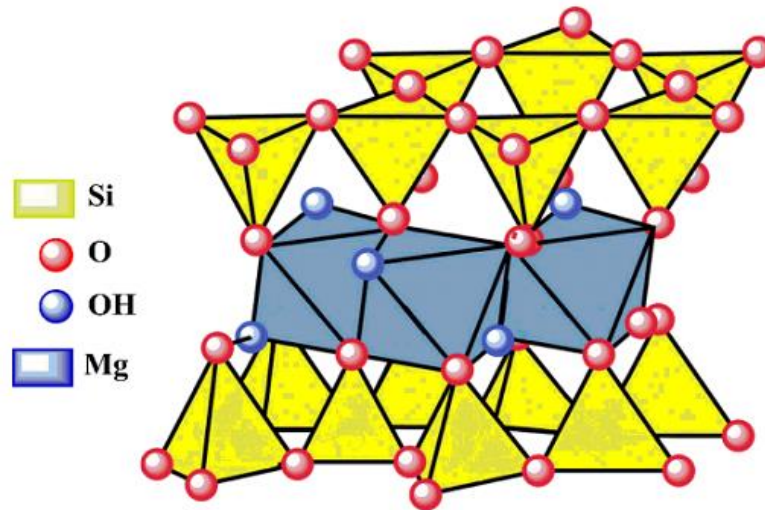


Figure 15: Structure du talc (Fiume et al., 2015)

6. Groupe des chlorites: Composés à trois couches T:O:T, porteuses d'une charge nette négative, le déficit de la charge est substitué avec une seule couche octaédrique portant une charge positive dans l'espace intercouche. La Figure 16 présente la structure de la chlorite.

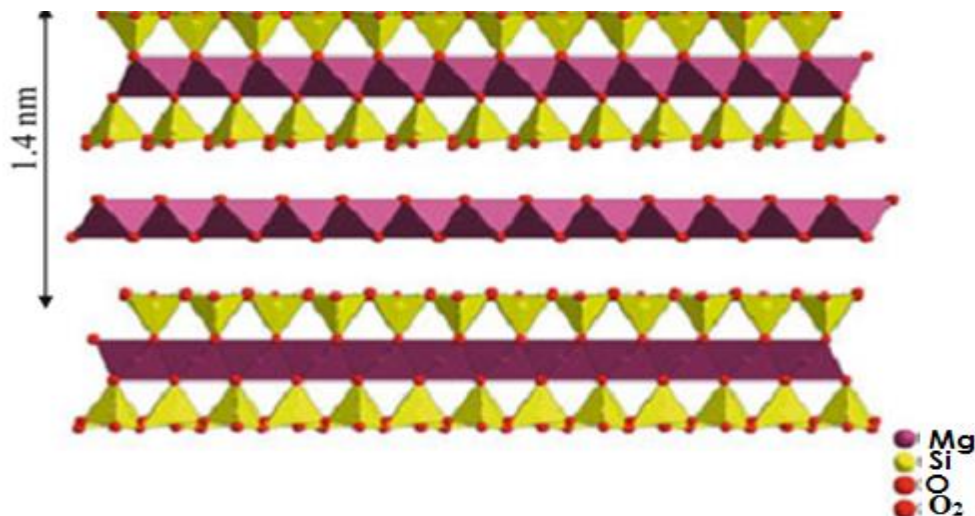


Figure 16: Structure de la chlorite (Bergaya et al., 2012)

7. Groupe palygorskite et sépiolite: se sont des argiles avec une structure de couches fibreuses (Konta 1995). La Figure 17 représente la structure de la sépiolite.

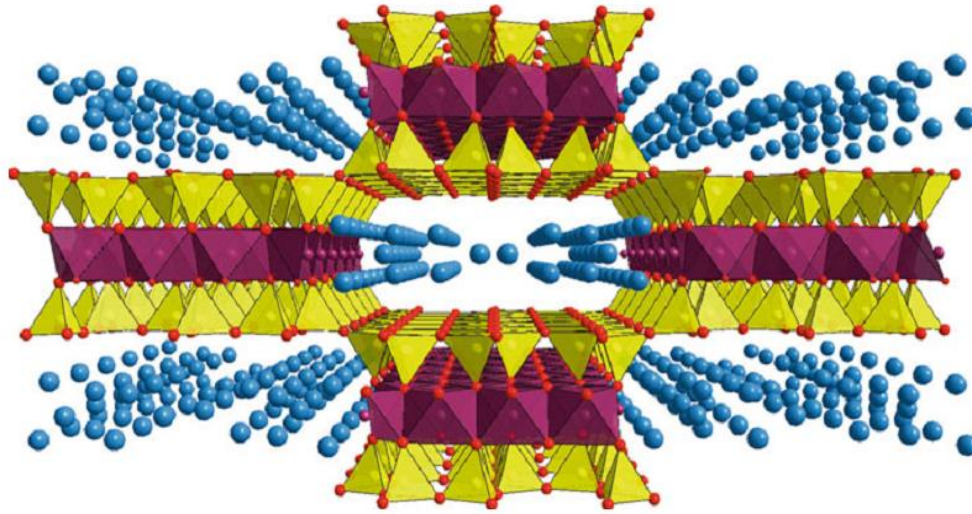


Figure 17: Structure de la sépiolite (Bergaya et al., 2012)

Tableau 25: Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1 (pédro.,1994).

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1:1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Anigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2:1	SMECTITES		
	0,4 à 1,2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _{y+}	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _{y+}
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _{x+}	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _{x+}
	1,2 à 1,8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{xy}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ^{-y}
	MICAS		
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ k ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂

II.1.2. Propriétés des argiles

Les propriétés physiques et chimiques des minéraux argileux dépendent de leurs structures et de leurs compositions (**Maisanaba et al., 2015**), qui sont très différentes, même s'ils sont composés des feuillets octaédriques et tétraédriques comme blocs de construction de base. La disposition et la composition de ces feuillets expliquent la plupart des différences dans leurs propriétés physico- chimiques (**Murray., 2007**).

Le gonflement des argiles correspond à l'augmentation de leur espace interfoliaire d'une façon qui permet l'entrée de l'eau ou d'autres substances polaires (**Balaban et al., 2015**). La charge moyenne des couches permet aux molécules d'eau de pénétrer dans l'espace interfoliaire et hydrater les cations entre les couches, ce qui entraîne un gonflement dans la structure de l'argile (**Reinholdt et al., 2013**). Les minéraux argileux peuvent être classés en argiles non gonflantes et gonflantes (**Ndlovu et al., 2014**). L'exemple typique des argiles gonflantes est les smectites (**Bergaya et al., 2012**). La kaolinite est une argile non gonflante mais peut facilement se disperser et migrer (**Aksu et al., 2015**).

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme le nombre de charges cationiques retenues par une masse fixe de l'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent/g ou en milliéquivalent/100 g (**Bergaya et al., 2012**). Dans les minéraux argileux, la capacité d'échange cationique diffère en fonction des différents types d'argiles et de leurs cations compensateurs (**Gasmi et al., 2000**). Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis. Lorsque les différents feuillets sont neutres, les espaces seront vides et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des phyllosilicate de type 1:1, ou par des liaisons de Van der Wals dans le cas des minéraux de type 2:1. Lorsque les espaces sont occupés par des cations, dès que les feuillets présentent un déficit de charge, à la suite de substitutions iso morphiques, ces cations compensent le déficit de charges et neutralisent la charge des feuillets et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est de nature ionique (**Pédro., 1994**). Ces cations peuvent être hydratés ou non. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ et Li^+ . L'échange cationique est une réaction prédominante des minéraux argileux (**Bergaya et al., 2013**). Les argiles sont caractérisées par des capacités d'échange différentes (Tableau 26). La capacité d'échange cationique de la kaolinite est très faible (3,3meq/100g). La vermiculite a une capacité d'échange très élevée (120-150 meq/100g) en raison de la substitution de Mg^{2+} et Fe^{2+} par Al^{3+} dans les feuillets octaédriques et, à

un degré plus élevé, de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les feuillets tétraédriques. (Yang et al 2015).

Tableau 26: Capacités d'échange cationique (C.E.C) de quelques argiles

Argile	C.E.C. Meq/100g	Référence
Vermiculite	120-150	Yang et al., 2015
Montmorillonite	90-150	Worden et morad., 2003
Kaolinite	3,3	Aksu et al., 2015
Palygorskite	20-30	Bergaya et al., 2012

Dans les minéraux argileux, une surface spécifique importante est particulièrement appréciée. Certains minéraux argileux, tels que le talc, la pyrophyllite, la kaolinite, l'illite et la chlorite, ont seulement une surface externe. Les minéraux argileux gonflants, en particulier les smectites et dans une certaine mesure également les vermiculites, possèdent une surface interne sensiblement supérieure à la surface externe (**Konta 1995**). La surface spécifique des smectites peut atteindre $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Maison et al., 2009**). Le Tableau 27 présente les surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.

Tableau 27: Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux

Argile	Surface spécifique (m^2/g)	Référence
Montmorillonite et vermiculite	10 -150	Bergaya et al.,2012
Illite et sepiolite	>150	Bergaya et al.,2012
Na- bentonite	<40	Kaufhold et al., 2010
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$-bentonite	50 à 130	Kaufhold et al., 2010
Laponite	400	Bergaya et al.,2012
Kaolinite (Espagne)	12	Del Hoyo et al., 2008
Kaolinite (UK)	11,7	Coppin et al., 2002

II.1.3. Utilisation des argiles dans l'élimination des colorants

Parmi les nombreuses technologies d'élimination courantes, l'utilisation d'argiles en tant qu'agents naturels pour l'adsorption et la fixation des contaminants est d'un intérêt particulier, en raison de la facilité de traitement et du coût relativement faible impliqué.

Plusieurs études ont examiné le comportement d'adsorption des colorants sur les minéraux argileux. La vermiculite a été utilisée dans l'adsorption des colorants cationiques Bleu de Méthylène et Vert Brillant en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré une faible sélectivité de l'argile vers ces colorants (**Saehr et al., 1978**).

Les données de rayons-X de l'adsorption du colorant Rhodamine 6G (colorant cationique) sur la montmorillonite ont indiqué que le colorant est adsorbé dans les espaces interfoliaires (**Graue et al., 1889**). Des pourcentages d'éliminations de 95,95% et 68,35% à pH: 5 et à une température de 35°C ont été obtenus par la montmorillonite lors de l'élimination du Bleu de Méthyle (colorant anionique) et du Vert de Méthyle (colorant cationique), respectivement (**Sharma et al., 2015**). L'élimination du Bleu de Méthylène (colorant cationique) et du Crystal Violet (colorant cationique) par la palygorskite et la sepiolite ont donné des taux d'élimination de 99,18 %, 99,31 %, 99,50 % et 99,43 %, respectivement (**Shariatmadari et al., 1999**).

Des capacités d'adsorption maximales par la kaolinite de 20,49 mg/g, 16 mg/g, 52 mg/g et 10 mg/g ont été obtenues dans l'élimination des colorants basiques respectivement, Bleu de Méthylène (**Ghosh et Bhattacharyya., 2002**), Jaune Basique 28 (**Tehrani-Bagha et al., 2005**), Vert de Malachite (**Tehrani-Bagha et al., 2005**) et Rhodamine B (**Rao et al., 2020**). Elle a été aussi appliquée dans l'élimination des colorants acides. Des capacités d'élimination de 20,82 mg/g, 19,08 mg/g, 10,19 mg/g et 2,5 mg/g ont été obtenues lors de l'élimination des colorants Jaune Bezanyl, Rouge Bezanyl, Vert Nylomine (**Benguella et Yacouta-Nour., 2009**) et Rouge Réactif 120 (**Abidi et al., 2017**).

Des capacités maximales de 41 mg/g et 1500 mg/g ont été obtenues par la Palygorskite et la montmorillonite respectivement, lors de l'élimination du colorant cationique Rhodamine B (**Rao et al., 2020**). L'utilisation de phyllosilicate de magnésium pour l'élimination du Rouge Réactif 120 (colorant anionique diazoïque) a donné une capacité maximale d'adsorption de 229,9 mg/g (**Kim et la., 2018**). L'élimination du Jaune Basique 28 et du Marron Acide 75 par les smectites a donné des capacités maximales de 76,92 mg/g et de 8,33 mg/g, respectivement (**Chaari et al., 2019**).

II.2. La bentonite et son utilisation dans le traitement des eaux

La bentonite est un minéral composé principalement de montmorillonite, formée à partir de l'altération de roches volcaniques siliceuses (Patel et al., 2007). La montmorillonite est un phyllosilicate de type 2:1. Sa structure cristalline présente une alumine octaédrique entre deux couches tétraédriques de silice (Figure 18). La substitution isomorphe de Al^{3+} ou Si^{4+} dans la couche tétraédrique et de Mg^{2+} ou Al^{3+} dans la couche octaédrique, entraîne une charge de surface négative nette sur l'argile équilibrée électriquement par des cations échangeables (typiquement Na^+ et Ca^{2+}). Les cations qui sont situés dans les intercouches sont hydratés de manière variable, ce qui entraîne le gonflement de l'argile (Aksu et al., 2015). Les couches parallèles de ces structures sont maintenues ensemble par de faibles forces électrostatiques et peuvent se dilater par pénétration d'espèces polaires entre les couches de l'argile (Bouberka et al., 2005).

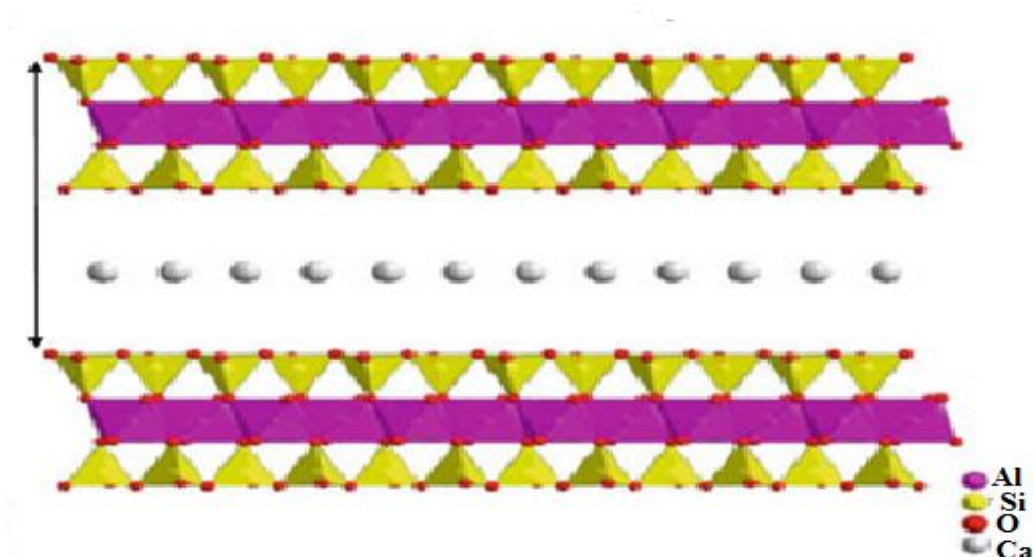


Figure 18: Structure de la montmorillonite (Bergaya et al., 2012)

La bentonite possède une large application chimique et industrielle. On l'utilise dans de nombreuses applications telles que la production de l'huile, du pétrole, des produits cosmétiques, du ciment, de la céramique, du papier, des détergents, des médicaments et de la peinture (Erdoğan Alver et Alver., 2012). En raison de leur grande capacité de gonflement, les Na-bentonites sont utilisées comme barrières à l'eau.

La bentonite est utilisée pour empêcher l'écoulement de l'eau à travers les structures en terre comme les barrages, pour empêcher l'infiltration de l'eau des étangs et des fossés d'irrigation, pour contenir des produits chimiques dans les décharges et les retenues de

déchets toxiques et pour empêcher l'eau de pénétrer dans les sous-sols des maisons (Murray., 1999).

La bentonite a été largement utilisée dans le traitement des eaux. Elle a été utilisée pour éliminer les substances métalliques (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) dans les eaux usées, avec des taux d'élimination qui dépassent 99% (Vhahangwele et Muger., 2015). Certains chercheurs l'ont utilisée également pour éliminer les colorants. Une capacité d'élimination de 7,71 mg/g a été obtenue dans le cas de l'élimination du colorant cationique Vert de Malachite par une bentonite naturelle du Pakistan (Tahir et Rauf., 2006). Des capacités d'élimination de 28,51 mg/L, 28,2 mg/L et 14,35 mg/g ont été obtenues respectivement dans le cas de l'élimination des colorants cationiques: Jaune Bezany, Rouge Bezanyl et Vert Nylomine par une bentonite naturelle de l'Algérie (Benguella et Yacouta-Nour., 2009). Le Rouge Congo a été éliminé avec une capacité maximale de 158,7 mg/g à l'aide d'une bentonite naturelle de Turquie (Bulut et al., 2008). Un pourcentage d'élimination de 80 à 90% a été obtenu dans le cas du Rouge Basique par utilisation d'une bentonite naturelle de l'Australie (Hu et al., 2006). Des capacités d'adsorption de 256,4 mg/g et 333,3 mg/g ont été obtenus dans le cas de l'élimination du Jaune Basique 28 et du Rouge Basique 46 par une bentonite naturelle de Turquie (Turabik., 2008).

II.2.1. Caractérisation de la bentonite utilisée

La bentonite utilisée dans cette étude est une bentonite commerciale de marque Biochem, Chemopharma. Elle se présente sous forme d'une poudre de fine granulométrie (Figure 19). Les caractéristiques données par le fournisseur sont reportées dans le Tableau 28.

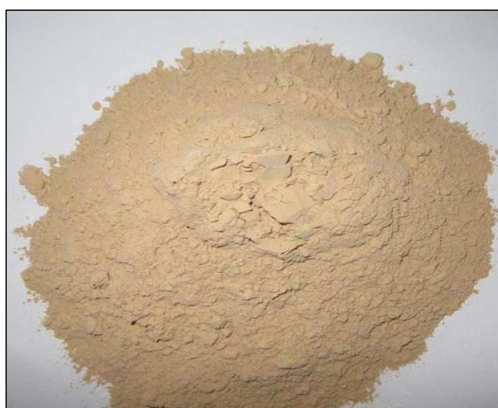


Figure 19: Bentonite commerciale utilisée

Tableau 28: Caractéristiques de la bentonite utilisée

pH (2% suspension)	9-10,5
Teneur en humidité (105°C)	15%
Force du gel	12*vol
Teneur en arsenic	0,0008%
Teneur en métaux lourds (Pb)	0,0001%

Expérimentalement, la bentonite a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR), par analyse thermogravimétrique (ATD/ATG), par analyse BET et par analyse physico-chimique (pH_{pzc}).

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée dans les conditions ambiantes de température à l'aide d'un diffractomètre X X'PERT PANALYTICAL (Laboratoire de cristallographie du département de physique à l'Université de Constantine), équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les spectres ont été enregistrés à $2\theta = 0,02$ avec un temps de 20 seconde et une tension de 45 KV et 40 mA.

Le spectre DRX obtenu (Figure 20), montre la présence des pics caractéristique de la montmorillonite (2θ : 34,92 (2,56Å), 2θ : 19,9 (4,45Å) et 2θ : 6,39 (13,83Å)) (Zhirong et al., 2011). Le pic observé à 2θ : 26,6 (3,34Å) correspond au quartz (Saeed et al., 2020) et celui observé à 2θ : 68,2 (1,37 Å) correspond à la dolomite (Caglar et al., 2009).

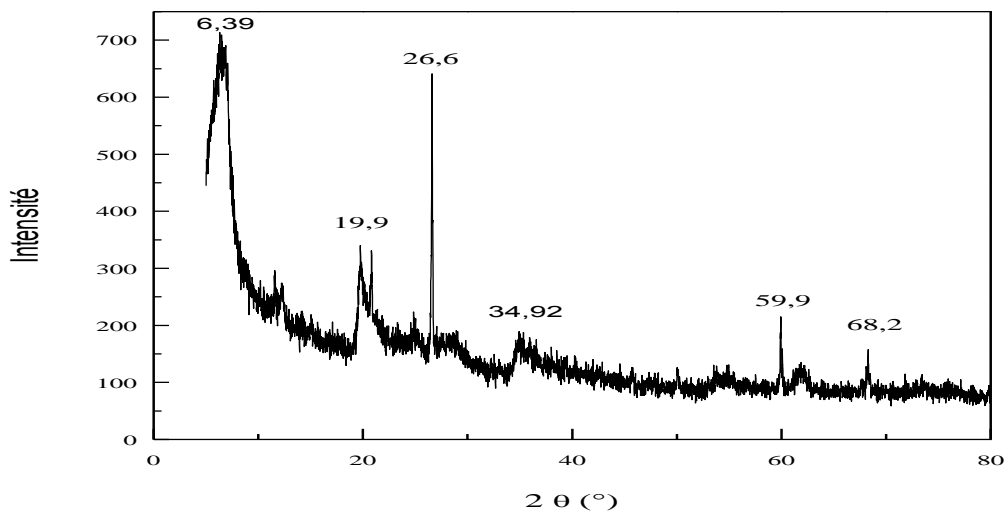


Figure 20: Spectre de diffraction X de la bentonite commerciale utilisée

Dans le spectre ATR-FTIR de la bentonite utilisée (Figure 21), la bande observée à $3632,7\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'étirement -OH . Les bandes observées à $3420,76\text{ cm}^{-1}$ et à $1635,49\text{ cm}^{-1}$ sont relatives à la vibration des molécules d'eau adsorbées dans l'espace inter-feuillets. Les bandes situées à 1033 cm^{-1} , à $660,7\text{ cm}^{-1}$ et à $902,06\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à l'élongation de la liaison SiO et de la déformation de la liaison Al-Al-OH (Jeddi et al., 2016; Mukasa-Tebandeke et al., 2015; Zhironget al., 2011). La bande située à 797 cm^{-1} indique la présence du quartz dans l'échantillon et confirme le résultat de la diffraction des rayons X.

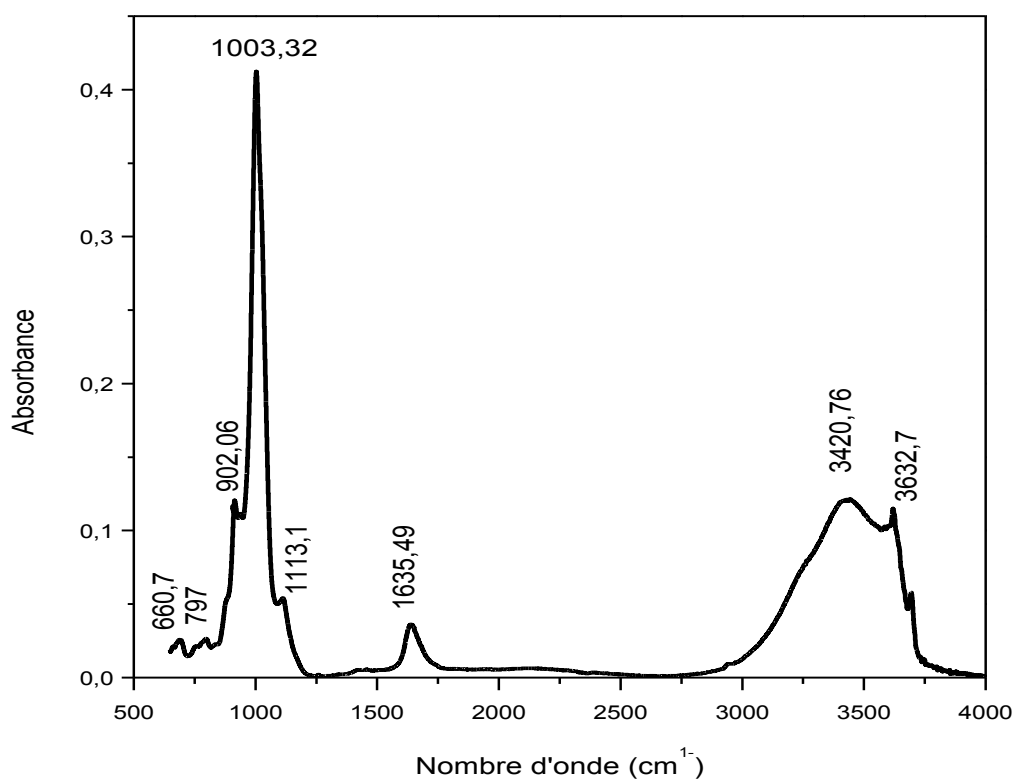


Figure 21: Spectre ATR-FTIR de la bentonite utilisée

L'évolution de la perte de masse de la bentonite utilisée en fonction de la température est présentée dans la Figure 22. Deux étapes principales de la perte de masse sont observées. La première étape ($20\text{--}200\text{ °C}$) correspond à la perte de l'eau physisorbée accompagnés du pic endothermique enregistré dans la courbe ATD à 114 °C . La deuxième étape ($450\text{--}600\text{ °C}$) est attribuée à la déshydroxylation de l'argile accompagnée du pic endothermique observé à 511 °C (Ayri et al., 2005; Caglar et al., 2009; Saeed et al., 2020). La perte totale de masse ne dépasse pas 10%.

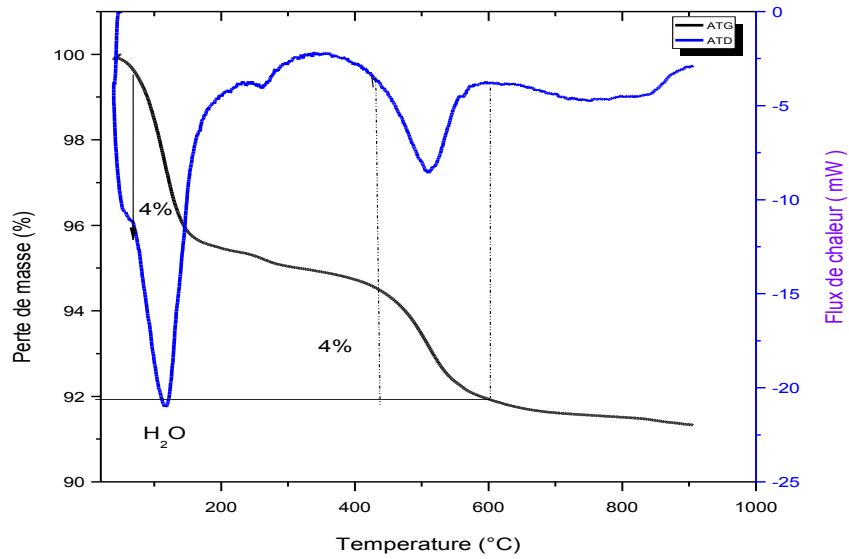


Figure 22: Spectre ATG -ATD de la bentonite commerciale utilisée.

La surface spécifique de la bentonite a été évaluée à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N_2 à $77^\circ C$. L'analyse BET a été réalisée à l'aide d'un appareil de type ASAP 2020, Micromeritics. Les isothermes obtenues sont présentées dans la Figure 23.

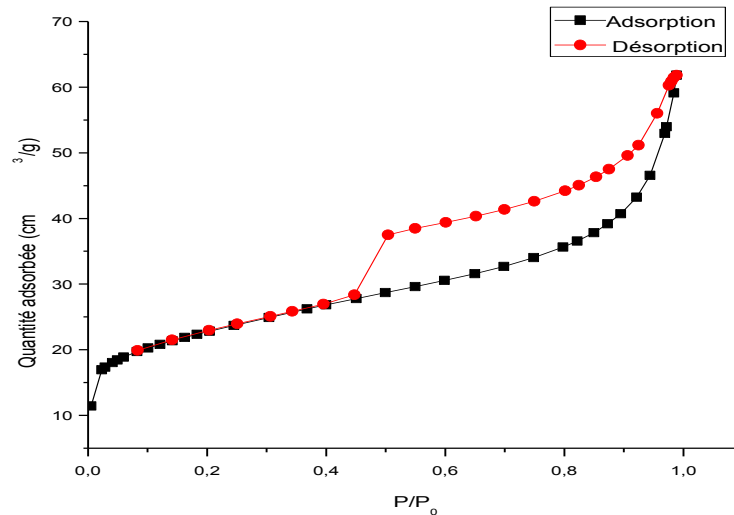


Figure 23: Isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K par la bentonite utilisée

Selon la classification IUPAC (Figure24), les isothermes d'adsorption désorption de N_2 de la bentonite utilisée présentent une combinaison d'isothermes de type II et de type IV. Ce comportement d'adsorption présente une combinaison de structure microporeuse-méso poreuse. L'hystérisis formé est de type H3 (Figure 25).

Les matériaux qui donnent lieu à l'hystérésis H3 ont des pores en forme de fente. Leurs isothermes ne montrent aucune adsorption limitante à P/P_0 élevé (ALothman., 2012).

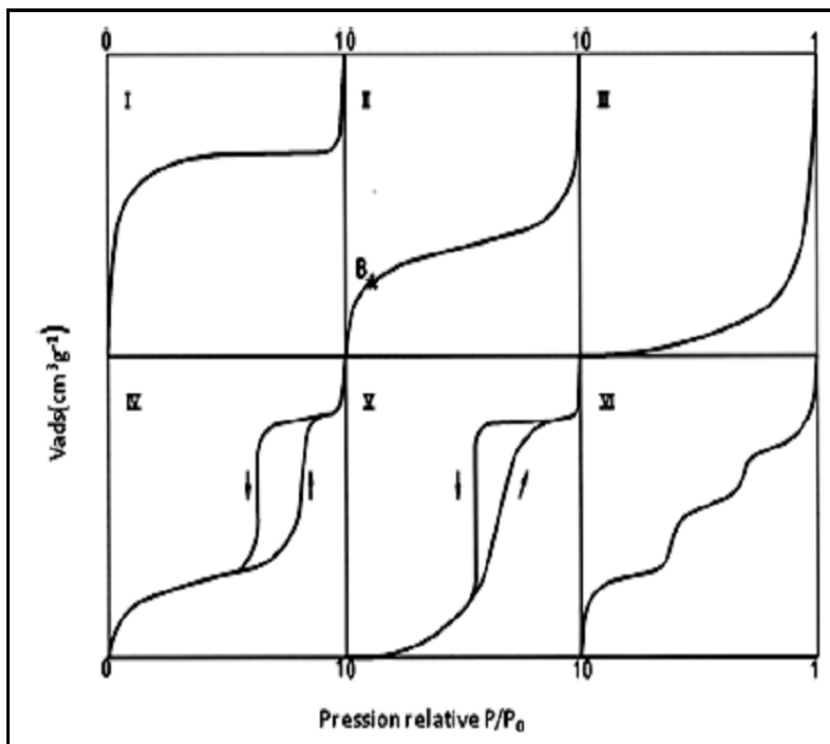


Figure 24: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (Brunauer et al., 1938)

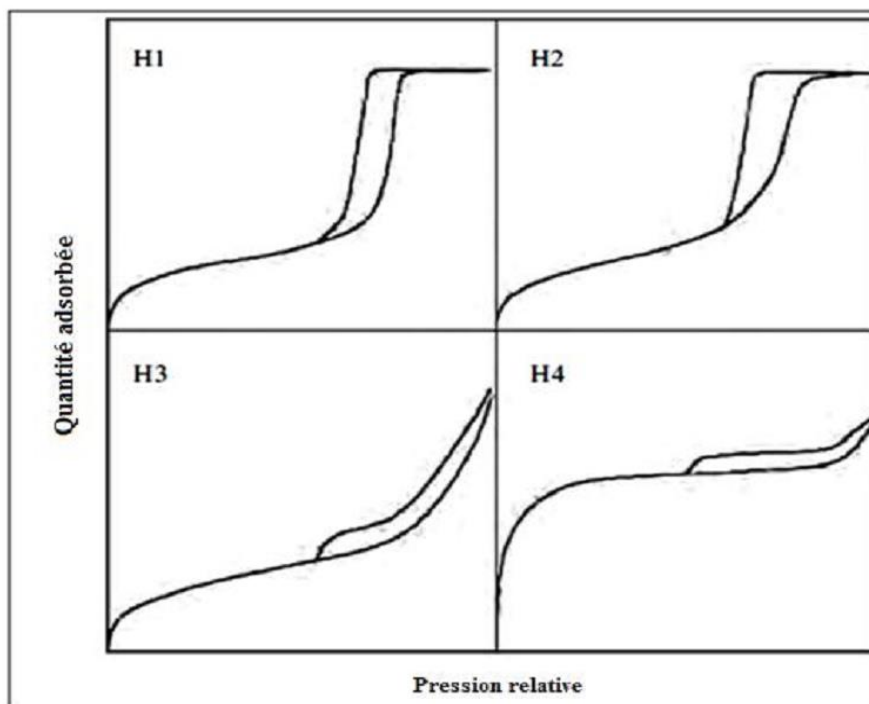


Figure 25: Classification des boucles d'hystérésis d'adsorption-désorption (Sing et al., 1985)

La surface spécifique de la bentonite commerciale utilisée est de 72 m²/g. La même valeur a été rapportée pour une bentonite naturelle (Turabik., 2008). Des valeurs supérieures et d'autres inférieures ont été rapportées dans la littérature (Tableau 29).

Tableau 29: Valeurs des surfaces spécifiques de certaines bentonite

Type de bentonite	Surface spécifique (m ² /g)	Référence
Bentonite k10	57,3	Shahwan et al., 2010
Bentonite naturelle (Egypte)	27,1	Emam., 2013
Na-Bentonite commerciale (ENOF)	110	Bouberka et al., 2005
Bentonite naturelle (Ethiopie)	26,73	Dessalegne et al., 2018
Bentonite brute naturelle (Algérie)	84	Gomri et al., 2016
Na-Bentonite naturelle (Algérie)	87	
Bentonite naturelle (Indonésie)	91,62	Putra et al., 2009
Bentonite naturelle (Turquie)	72,5	Turabik., 2008

Dans notre étude, nous avons déterminé le point de charge zéro (pH_{pzc}) des solides utilisés en utilisant la méthode d'équilibre drift; qui consiste à suivre l'évolution du pH des suspensions des solides dans une solution de NaCl (0,01 M) à différents pH (2-12). Les suspensions ont été maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final a été alors déterminé. Le pH_{pzc} correspond au point où la courbe pH_{final}: *f* (pH_{initial}) intercepte la ligne pH_{final}: *f*(pH_{final}). La bentonite utilisée dans la présente étude est caractérisée par un pH_{PZC} égal à 1,57 (Figure 26). Cette valeur est inférieure à celles rapportées pour d'autres bentonites (Tableau 30).

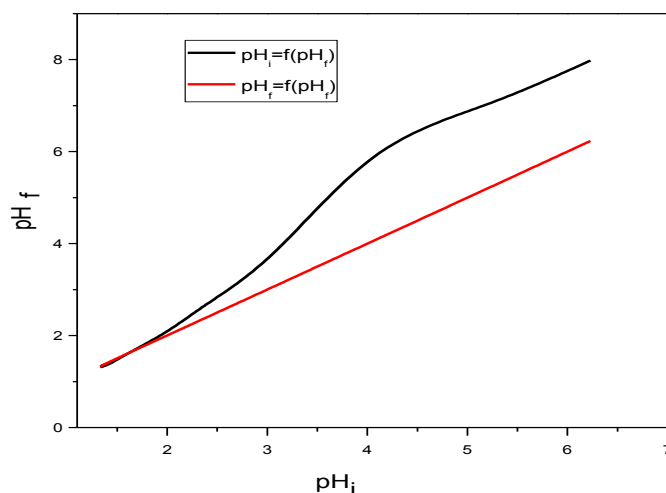


Figure 26: pH_{PZC} de la bentonite utilisée

Tableau 30: Valeurs de pH_{PZC} de certaines bentonite

Type de bentonite	pH_{PZC}	Référence
Bentonite MX-80 purifiée	3	Kosmulski., 2009
Bentonite naturelle (Espagne)	<2	Kosmulski., 2009
Bentonite K10 (Aldrich 28152)	2,8	Shahwan et al., 2010
Bentonite naturelle (Arabie Saoudite)	3	Mekhamer., 2010
Bentonite naturelle (Pakistan)	3,84	Putra et al., 2009
Bentonite commerciale (Argilometaliki 7632)	2,5	Dimirkou et al., 2002

II.3. Caractérisation de l'élimination du Noir Acide 210 par adsorption sur la bentonite

L'adsorption est un phénomène d'interface. Le terme "adsorption" désigne l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases. La substance qui s'accumule à l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel se produit l'adsorption est l'adsorbant. Ce procédé offre une alternative intéressante pour le traitement des eaux polluées, surtout si l'adsorbant est peu coûteux et ne nécessite pas d'étape de prétraitement supplémentaire avant son application (Dąbrowski., 2001). L'adsorption d'un polluant dépend de nombreux facteurs, tels que le pH de la solution, la température et la concentration initiale. Ainsi, les effets de ces paramètres doivent être pris en compte.

Les essais d'adsorption du Noir Acide 210 ont été réalisées en batch dans des béchers de 250 mL. Afin de pouvoir étudier les effets des différents paramètres résumés dans le Tableau 31, les solutions mélanges sont préparées par la combinaison de la solution du colorant et une dose de la bentonite. Le pH initial des mélanges est ajusté à l'aide des solutions de NaOH (0,1M; 1M) et HCl (0,1M). Les mesures de pH sont réalisées en utilisant un pH mètre pH M210 équipé d'une électrode de verre combinée. Le surnageant est séparé par centrifugation. La concentration résiduelle du colorant est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SCHIMADZU 1650 PC.

Tableau 31: Essais d'adsorption du Noir Acide 210 sur la bentonite

Essais	Conditions opératoires
Effet du pH	10 mg/L ≤ Concentration initiale du colorant ≤ 50 mg; temps de contact: 60 minutes.
Effet de la vitesse d'agitation	Concentration initiale du colorant: 10 mg/L et 50mg/L. temps de contact: 60 minutes.
Effet du temps	Concentration initiale du colorant 10 mg/L et 50mg/L; pH optimal
Effet de la température	Concentration initiale du colorant 10 mg/L et 50mg/L; pH optimal
Effet de la concentration initiale	pH optimal; temps d'équilibre
Effet des ions compétiteurs	Concentration initiale du colorant: 10 mg/L et 50mg/L; temps de contact: 60 minutes; pH optimal

Des expériences d'adsorption assistée par ultrasons en mode batch ont été aussi menées. Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. Dans la présente étude, 1L de solution du colorant Noir Acide 210 avec une concentration et un pH préfixés a été introduit dans un bain avec une dose appropriée de la bentonite. La solution mélange obtenue a été soniquée en utilisant un réacteur à ultrasons à bain de 1,5 L (Cup Horn) fonctionnant à une fréquence d'ultrasons de 20 kHz (Figure 27). Une seringue à microfiltre a été utilisée pour les prélèvements. La concentration du Noir Acide a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Varian Cru 50.



Figure 27: Dispositif à ultrasons (Cup Horn (20kHz, 88wat) utilisé

II.3.1. Effet du pH, de la vitesse d'agitation et de la température

Généralement, le pH affecte la charge de surface de l'adsorbant et la spéciation de l'adsorbat. L'évolution de l'élimination du colorant Noir Acide 210 par la bentonite (Figure 28), indique que son adsorption dépend fortement du pH de la solution. Une diminution de la capacité d'adsorption est observée quand le pH augmente. Le pourcentage d'élimination est élevé à pH très acide. Ce qui peut être expliqué par l'augmentation des attractions électrostatiques entre les anions du colorant chargés négativement et les sites d'adsorption chargés positivement de l'argile. Le pH de charge zéro de la bentonite utilisée déterminé est $pH_{pzc}:1,57$. Par conséquent, à des valeurs de pH très acides, la surface des particules de la bentonite est chargée positivement ce qui rend l'attraction du colorant anionique plus élevée. Quand le pH augmente, la surface devient de moins en moins protonée, entraînant une répulsion entre le Noir Acide 210 et la surface de la bentonite. La diminution importante de l'élimination enregistrée à pH basique peut aussi avoir une relation avec la compétition des ions OH^- ; ce qui a été enregistré dans le cas de l'élimination du Jaune Supranol (colorant anionique diazoïque) (Kacha et al.,1997) et dans le cas du Rouge Amaranth (colorant anionique mono azoïque) par la bentonite (Dotto et al.,2016). L'élimination du Rouge Congo (colorant anionique diazoïque) par la bentonite diminue de 30,23% à 5,33% avec l'augmentation du pH de 4 à 12 (Oussalah et al 2019). La même constatation a été faite dans le cas de l'élimination du colorant anionique Acide Marron75 par une smectite naturelle; l'adsorption était

élevée en milieu acide (86%) et diminuait avec l'augmentation du pH de la solution (Chari et al., 2019).

La quantité adsorbée du Noir Acide 210 augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale. Ceci peut être expliqué par une augmentation du gradient de masse entre les phases aqueuse et solide, qui agit comme une force motrice pour le transfert des molécules du colorant de la solution vers la surface de la bentonite (Dbik et al., 2020). Les quantités éliminées se rapprochent avec l'augmentation de la concentration; ce qui peut être expliqué par la saturation des sites d'adsorption de la bentonite.

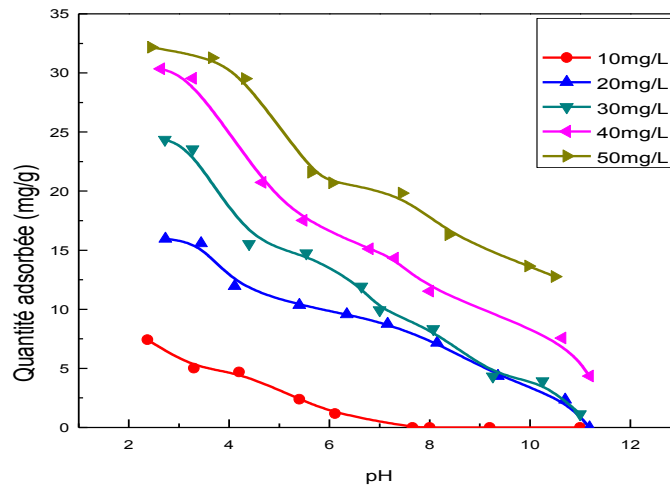


Figure 28: Effet du pH sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L; t: 60 min)

L'agitation est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Elle peut influencer la distribution du soluté dans la solution et la formation de la couche limite externe. L'augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 300 tr/min n'a pas d'effet sur la quantité adsorbée du Noir Acide 210 (Figure 29).

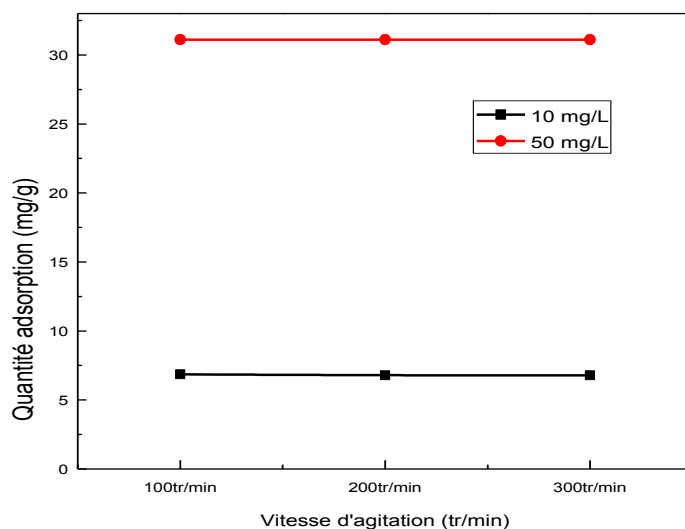


Figure 29: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L; pH: 3, t: 60 min)

L'augmentation de la température implique une légère augmentation de la capacité d'adsorption (**Figure 30**), qui peut être due à un effet de gonflement qui se produit au sein de la structure interne de la bentonite, ce qui permet la pénétration d'une quantité plus élevée du colorant (**Dbik et al., 2020**).

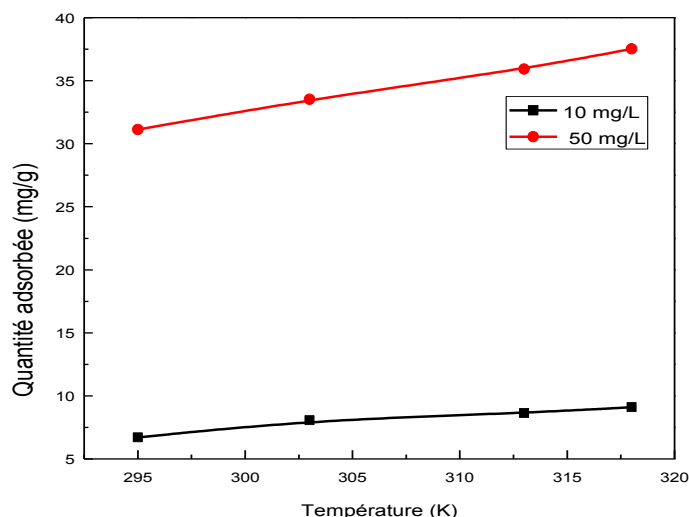


Figure 30: Effet de la température sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L, pH: 3, t: 60 min)

Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'élimination d'autres colorants anioniques et azoïques et même cationiques par adsorption sur les argiles. Une augmentation de l'élimination du Rouge Congo par la bentonite, par la kaolinite et par la montmorillonite

avec l'augmentation de la température a été observée (Lian et al., 2009; Bhattacharyya et al., 2013 et Dbik at al.,2019). Il a été également rapporté que la capacité d'adsorption de la sépiolite pour le colorant Bleu Acide 62 à 55 °C est supérieure à celle enregistrée à 25°C (Alkan et al., 2005). À des températures élevées, l'élimination du Rouge Basique 46 qui est un colorant azoïque et celle du Jaune Basique 28 qui est un colorant cationique, par la bentonite a augmenté (Turabik 2008). Une augmentation de la quantité du Crystal Violet qui est un colorant cationique, éliminée par la bentonite a été aussi constatée avec l'augmentation de la température (Jian-min et al., 2010).

En définissant le rapport de distribution (K_d), on peut calculer les paramètres thermodynamiques en utilisant les relations:

$$K_d = \frac{C_{adseq}}{C_{soleq}}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R}\right) \frac{1}{T}$$

C_{adseq} : concentration adsorbée à l'équilibre (mg. L⁻¹); C_{soleq} : concentration en solution à l'équilibre (mg.L⁻¹)

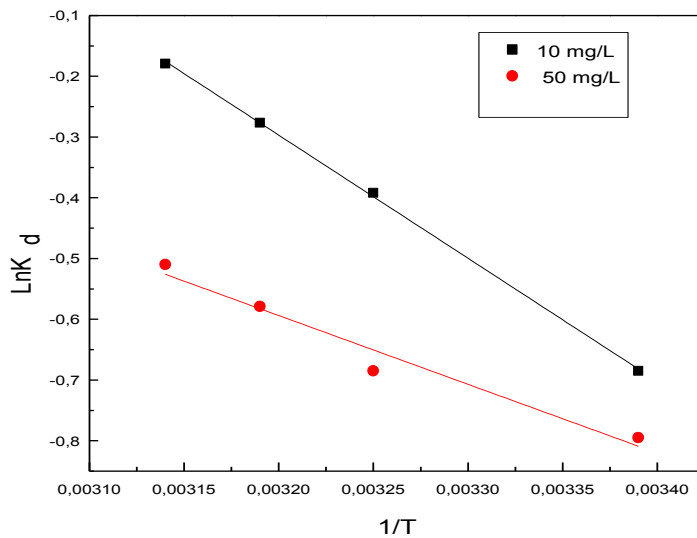


Figure 31: Evolution de K_d en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L; pH: 3; t: 60 min)

Les paramètres thermodynamiques calculés sont résumés dans le Tableau 32. D'après les valeurs positives de l'énergie libre (ΔG), le processus d'adsorption du Noir Acide 210 sur la bentonite est non spontané. Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie (ΔH) confirment la caractère endothermique du processus d'adsorption. Les

valeurs positives de la variation de l'entropie (ΔS) suggèrent l'augmentation du désordre à l'interface bentonite/solution avec des changements se produisant dans la structure de la bentonite par l'adsorption du Noir Acide 210. Le caractère aléatoire accru à l'interface solide/liquide lors de l'adsorption a été aussi enregistré dans le cas de l'élimination du Marron Acide 75 par une smectite naturelle (Chaari et al., 2019).

Tableau 32: Paramètres thermodynamique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite

Concentration du colorant	$\Delta H(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S (J.mol^{-1})$	$\Delta G (J.mol^{-1})$	
			T: 295	1660
10 mg/L	16,84	51,43	T: 308	999,56
			T: 318	485,26
			T: 295	1981,9
50 mg/L	9,41	25,18	T: 308	1654,56
			T: 318	1402,76

II.3.2. Etude cinétique

L'évolution de l'adsorption du Noir Acide 210 par la bentonite en fonction du temps est montrée dans la Figure 32. Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une heure. L'augmentation de la concentration n'a pas d'effet sur l'évolution de la cinétique d'élimination du colorant. Le même temps d'équilibre a été enregistré dans le cas de l'adsorption du Rouge Congo par la bentonite (Saeed et al., 2020).

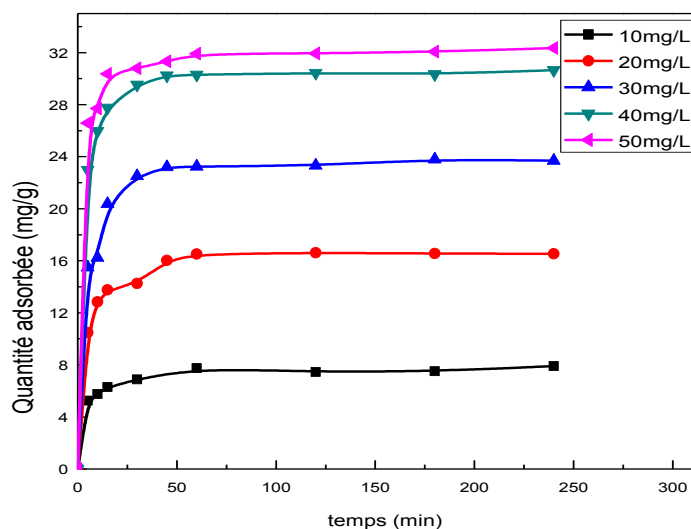


Figure 32: Effet du temps sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

Pour obtenir des informations sur le mécanisme d'adsorption, plusieurs types de modèles cinétiques ont été appliqués pour analyser les données expérimentales: le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre, le modèle d'Elovich et les modèles de diffusion.

L'équation de pseudo-premier ordre est représentée par l'équation:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

k_1 est la constante de vitessrbées **du colorant** à l'instant t et à l'équilibre, respectivement.

L'évolution de $\ln (q_e - q_t)$ par rapport à t représente des droites avec k_1 comme pente et $\ln q_e$ comme intercepte.

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation est montrée dans la Figure 33. Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo premier ordre ne parait pas applicable quel que soit la concentration du colorant utilisée.

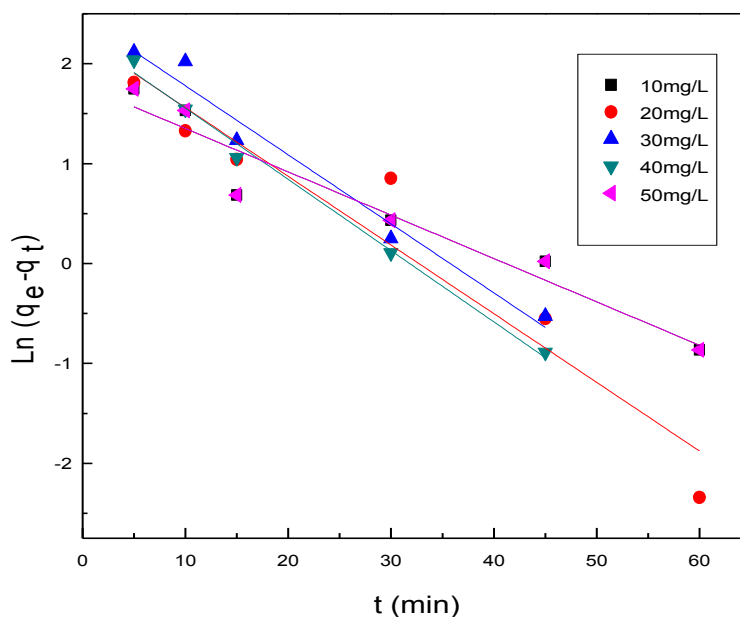


Figure 33: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

L'équation de pseudo-second ordre dans une expression linéaire a la forme suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t)$$

k_2 est la constante de vitesse de l'équation de pseudo-second ordre. q_t ($mg.g^{-1}$) et q_e ($mg.g^{-1}$) sont respectivement les quantités adsorbées à l'instant t et à l'équilibre.

La représentation des données expérimentales de l'élimination du Noir Acide 210 en utilisant cette équation est montrée dans la Figure 34. Les droites obtenues aux différentes concentrations, indiquent que ce modèle est bien vérifié. Dans le modèle pseudo deuxième ordre, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Il suppose par ailleurs, une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées (Ho et McKay, 1998).

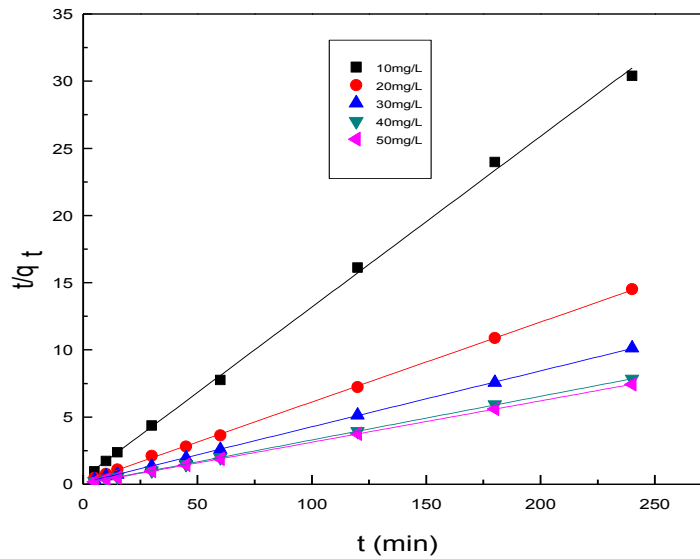


Figure 34: Cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

Le modèle cinétique d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée, mais il ne donne aucun mécanisme d'interaction précis entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il peut être exprimé par la relation:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\alpha\beta} \ln(t)$$

α : taux d'adsorption initial (mg/g min), β : constante reliée à la surface extérieure et l'énergie d'activation de chimisorption (g/mg).

Le taux d'adsorption initial et la constante d'Elovich sont liés respectivement à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation impliquée dans la chimisorption (Brito et al., 2018).

La représentation des données expérimentales en utilisant cette équation est montrée dans la Figure 35. Les droites obtenues, montrent que la rétention du Noir Acide 210 sur la bentonite peut être représentée par la cinétique d'Elovich.

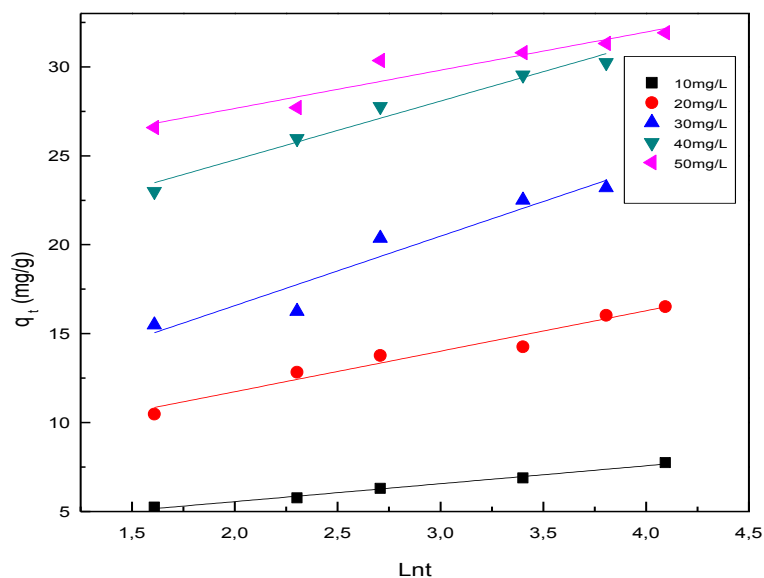


Figure 35: Cinétique d'Elovich de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

Les paramètres des modèles cinétiques appliqués sont résumés dans le Tableau 33. D'après les coefficients de corrélation calculés (R^2), la cinétique de fixation du Noir Acide 210 sur la bentonite suit les modèles utilisés selon l'ordre: pseudo second ordre > Elovich > pseudo-premier ordre. Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre peut être exclu car les capacités d'adsorption calculées par ce modèle sont largement différentes des capacités expérimentales. L'adéquation du modèle du pseudo- deuxième ordre suggère que la chimisorption pourrait être l'étape limitante de la vitesse du processus d'adsorption (Crini et al., 2007). L'adsorption du Rouge Congo qui est un colorant, diazoïque sur Ca-bentonite a été aussi bien décrite par le modèle pseudo deuxième ordre (Lian et al., 2009).

Tableau 33: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du Noir Acide 210 par la bentonite

Modèle Concentration	pseudo-premier ordre	pseudo-deuxième ordre	Elovich
10mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 1,51	q_e (mg.g ⁻¹):7,74	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 3,54
	K_1 : 0,010	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,04	β (g.mg ⁻¹): 1
	R: 0,960	R ² : 0,998	R ² :0,989
20mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 9,46	q_e (mg.g ⁻¹):16,80	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 7,18
	K_1 (min ⁻¹):0,068	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,02	β (g.mg ⁻¹): 2,27
	R ² : 0,911	R ² : 0,999	R ² : 0,95
30mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 11,81	q_e (mg.g ⁻¹): 24,02	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 8,77
	K_1 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,06	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,01	β (g.mg ⁻¹): 3,9
	R ² : 0,965	R ² : 0,999	R ² : 0,896
40mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 9,66	q_e (mg.g ⁻¹): 30,76	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 18,16
	K_1 (min ⁻¹): 0,07	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,018	β (g.mg ⁻¹): 3,30
	R ² :0,99	R ² : 0,999	R ² : 0,961
50mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 3	q_e (mg.g ⁻¹): 32,44	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 23,36
	K_1 (min ⁻¹): 0,01	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,018	β (g.mg ⁻¹): 2,14
	R ² : 0,711	R ² : 0,999	R ² : 0,894

La cinétique d'élimination du colorant par la bentonite est modélisée aussi par différents modèles de diffusion.

L'équation de diffusion intraparticulaire est décrite par l'équation:

$$q_t = k_{d1}t^{1/2} + C$$

K_{d1} : constante de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

Le modèle de diffusion intraparticulaire paraît applicable à faible concentration au données expérimentales de la cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite utilisée (Figure 36). Ce résultat montre qu'à faible concentration, la diffusion à l'intérieur des particules de la bentonite est beaucoup plus lente que le mouvement du colorant de la solution vers sa surface externe. Par conséquent, les molécules du colorant arrivent à la surface de la bentonite plus rapidement qu'elles ne peuvent diffuser dans ses particules. À l'inverse, quand la concentration du colorant augmente, les molécules du colorant diffusent mieux à l'intérieur des particules de la bentonite.

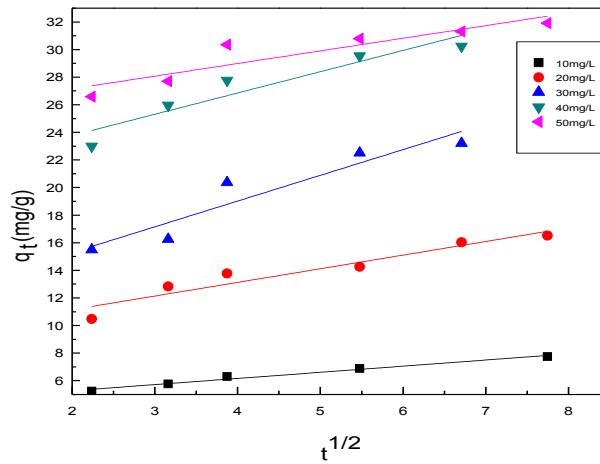


Figure 36: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

L'équation du modèle de transfert de masse par film de diffusion est sous la forme:

$$\ln(1 - q_t/q_e) = -K_{d2} t + C$$

k_{d2} : Constante de film diffusion.

Les données cinétiques obtenues à partir de cette équation sont illustrées dans la Figure 37, qui montre que la cinétique d'adsorption du Noir Acide 210 par la bentonite utilisée ne peut être décrite par ce modèle.

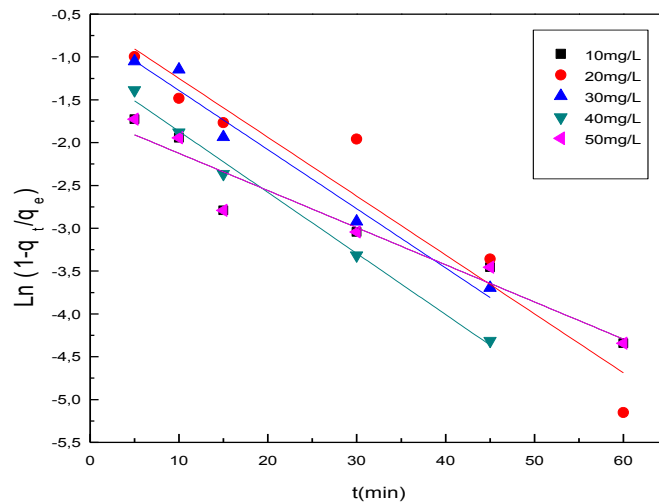


Figure 37: Cinétique de Film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

L'équation du modèle de diffusion interparticulaire est sous la forme:

$$\text{Ln} (1-(q_t/q_e)^2) = -k_{d3}t$$

K_{d3} est la constante de diffusion interparticulaire.

Les données cinétiques obtenues à partir de cette équation sont illustrées dans la Figure38. Elles montrent que la cinétique d'adsorption du Noir Acide 210 par la bentonite utilisée ne peut être aussi décrite par ce modèle.

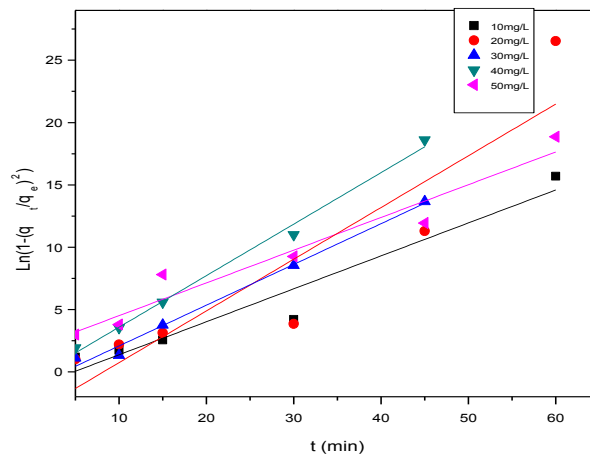


Figure 38: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5g/L, pH: 3)

D'après les coefficients de corrélation calculés, la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 (Tableau 34) par la bentonite est aussi limitée par sa diffusion vers la surface de la bentonite. À une concentration de 10 mg/L, le modèle de diffusion intraparticulaire est plus adapté. Ce résultat est en accord avec ce qui a été obtenu concernant la cinétique d'adsorption du Rouge Congo à une concentration de 100 mg/L, par la bentonite qui a été bien décrite par ce modèle (Lian et al., 2009). Alors que, pour des concentrations plus élevées, les modèles de diffusion externe décrivent mieux la cinétique.

Tableau 34: Paramètres des modèles de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite

Modèle Concentration	diffusion intra particulaire	Film de diffusion	diffusion interparticulaire
10mg/L	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 0,44 C: 4,38 R ² :0,977	K_{d2} (min ⁻¹): 0,05 R ² :0,978	K_{d3} (min ⁻¹): 0,26 R ² :0,92
20mg/L	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 0,98 C : 9,17 R ² :0,899	K_{d2} (min ⁻¹): 0,06 R ² :0,911	K_{d3} (min ⁻¹): 0,41 R ² :0,80
30mg/L	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 1,86 C : 11,56 R ² : 0,858	K_{d2} (min ⁻¹): 0,06 R ² : 0,965	K_{d3} (min ⁻¹): 0,32 R ² : 0,987
40mg/L	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 1,54 C :20,68 R ² : 0,863	K_{d2} (min ⁻¹): 0,07 R ² : 0,99	K_{d3} (min ⁻¹): 0,41 R ² : 0,991
50mg/L	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 0,91 C: 25,32 R ² : 0,80	K_{d2} (min ⁻¹): 0,04 R ² : 0,918	K_{d3} (min ⁻¹): 0,26 R ² : 0,931

La quantité adsorbée du Noir Acide 210 par la bentonite en fonction du temps augmente avec l'augmentation de la température (Figure 39). Ce résultat a été aussi obtenu dans le cas de l'élimination du Bleu de Méthyle qui est un colorant anionique par la montmorillonite où le pourcentage d'élimination a augmenté de 67,60 % à 18 °C à 95,95 % à 35 °C (Sharma et al., 2015).

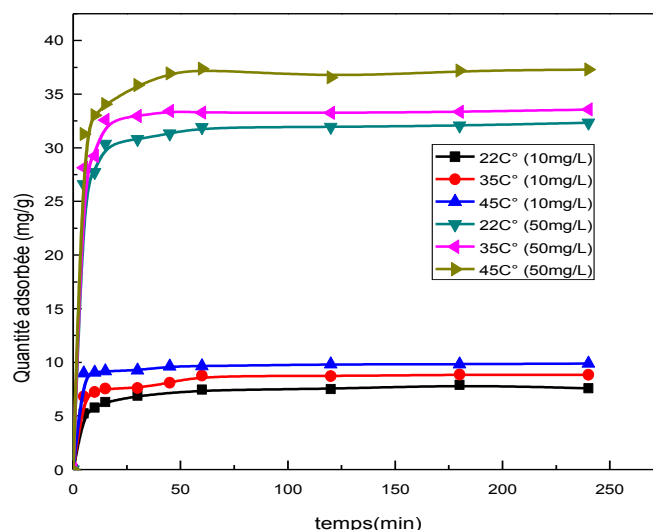


Figure 39: Effet de la température sur la cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0, 5g/L, pH=3)

L'étude de la cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 à différentes températures a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation E_a . A partir de la droite d'Arrhenius, les paramètres thermodynamiques d'activation sont également calculés (Tableau 37).

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* ;$$

$$\Delta H^* = E_a - RT ;$$

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T}$$

K : constante de vitesse, E_a : énergie d'activation, A : constante, ΔH^* : enthalpie d'activation, ΔG^* : énergie libre d'activation, ΔS^* : entropie d'activation.

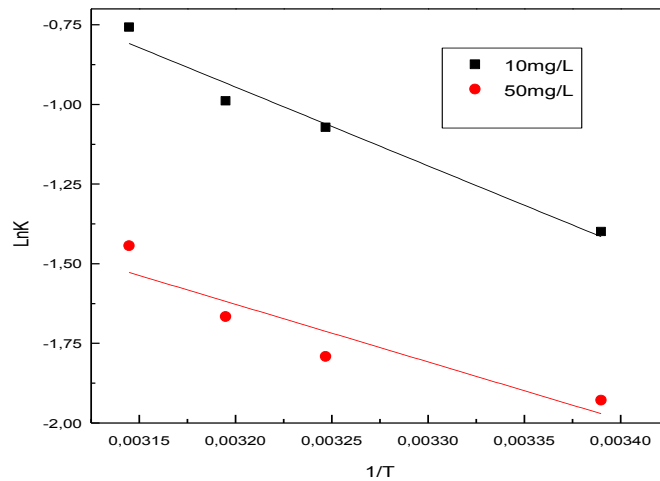


Figure 40: Droites d'Arrhenius de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L, pH: 3)

Les valeurs calculées de l'énergie d'activation (20,56 et 19,91 KJ. mol⁻¹) sont caractéristiques d'une adsorption physique (5–40 KJ. mol⁻¹), qui est caractérisée par de faibles liaisons intraparticulaires de van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas des résultats obtenues dans l'élimination du Bleu Acide 193 par Na-bentonite avec une énergie d'activation de 12,6 KJ.mol⁻¹ (Özcan et al., 2004). Une énergie d'activation de 9,486 kJ/mol a été calculée dans le cas de l'élimination du Bleu de Méthyle qui est un colorant anionique et du Vert de Méthyle qui est un colorant cationique par une montmorillonite (Sharma et al., 2015). L'énergie d'activation de l'élimination du Bleu Brillant FCF (colorant anionique) par la bentonite est de 36,92 kJ/mol (Hernández - Hernández et al., 2013) et celle de l'élimination du Bleu Acide 129 (colorant anionique) par Mg-bentonite est de 3,55 KJ. mol⁻¹(Hussain et al 2016).

Tableau 35: Paramètres thermodynamiques d'activation de l'adsorption du Noir Acide 210 sur la bentonite

Concentration	T(C°)	E _a (Kj. Mol ⁻¹)	R ²	A	ΔG* (Kj.mol ⁻¹)	ΔH* (Kj.mol ⁻¹)	ΔS* (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
10mg/L	22	20,56	0,956	18,95	3,43	2,45	-3,31
	35				2,74	2,51	-0,74
	40				2,57	2,56	-7,52
	45				2	2	-1,91
50mg/L	22	19,91	0,907	16,73	4,72	2,45	-7,71
	35				4,51	2,51	-6,57
	40				4,26	2,56	-5,53
	45				3,75	2	-3,68

Les résultats de la décoloration du Noir Acide 210 sous ultrasons (Figure 41), montrent que la combinaison bentonite/ultrason est plus efficace. Il est possible que les ultrasons aient augmenté un peu la surface de la bentonite, et aient également amélioré le transfert de masse de la solution à la surface de la bentonite par un processus de cavitation, qui à son tour a augmenté l'adsorption du colorant sur la bentonite (Li et al., 2008). L'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement avec le système bentonite/ultrason. Lorsque les ondes de pression se propagent à travers un liquide, elles cèdent à la formation, à la croissance et à l'effondrement de microbulles qui améliorent le transfert de masse d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant solide. De plus, dans le processus d'adsorption, l'irradiation par ultrasons peut améliorer le transfert de masse en augmentant l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant par la voie de convection. En conséquence, le processus d'adsorption assisté par ultrasons peut conduire à l'apparition d'un équilibre plus rapide du processus d'adsorption (Deb et al., 2019).

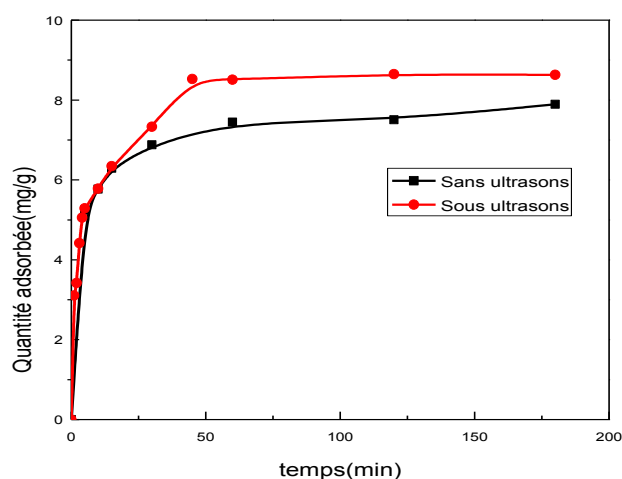


Figure 41: Cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=3$)

La constante de vitesse de l'adsorption du Noir Acide 210 par la bentonite sous ultrasons, calculée par l'équation du modèle de pseudo deuxième ordre (Tableau 36) est supérieure à celle obtenue dans le cas de la bentonite seule. Selon les coefficients de corrélation des modèles de diffusion, la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite sous ultrason ne peut être décrite par ces modèles.

Tableau 36: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite sous ultrason (C_0 : 10mg/L)

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-deuxième ordre	Elovich
Paramètres	q_e (mg.g ⁻¹): 4,63	q_e (mg.g ⁻¹): 8,84	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 2,87
	K_1 : 0,066	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,031	β (g.mg ⁻¹): 1,37
	R: 0,927	R^2 : 0,999	R^2 : 0,967
	Diffusion intra particulaire	Diffusion interparticulaire	Film de diffusion
	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 0,87	K_{d2} (min ⁻¹): 0,26	K_{d3} (min ⁻¹): 0,074
	C: 2,78 R^2 : 0,934	R^2 : 0,764	R^2 : 0,902

II.3.3. Etude d'équilibre

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, la quantité adsorbée par unité de masse, tracée en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté et à température constante, représente l'isotherme d'adsorption. L'isotherme expérimentale de l'adsorption du Noir Acide 210 obtenue dans le domaine de concentrations étudié est présentée dans la Figure 42. Elle est de type L, sans un vrai plateau de saturation. Ce type d'isotherme se caractérise par la diminution du rapport entre la concentration dans la solution et celle adsorbée lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave: ce qui suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

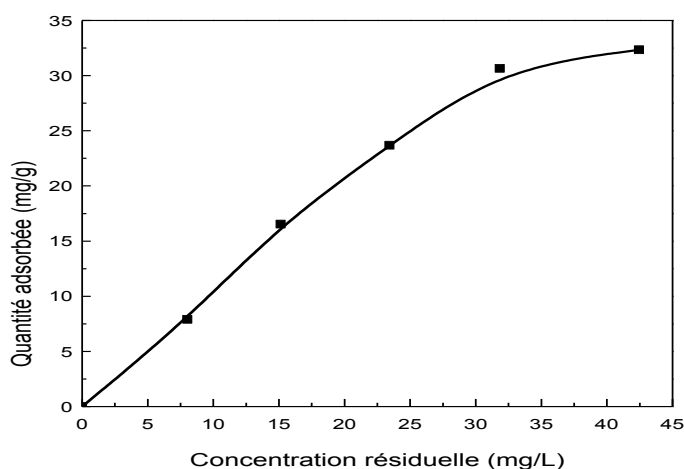


Figure 42: Isotherme expérimentale de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L, pH: 3, t: 60 min)

Les équations de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont utilisées pour décrire les résultats expérimentaux.

Dans le modèle de Langmuir, le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée (q_{max}). Il décrit une adsorption monomoléculaire. Il ne prend pas en compte les empilements moléculaires et les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. Tous les sites d'adsorption sont supposés être identiques. Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents (**Langmuir., 1918**).

L'équation de Langmuir est:

$$q_{max} = \frac{k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$$

Sous forme linéaire l'équation est:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} k_L} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}}$$

q est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg.g⁻¹).

Les paramètres q_{max} (mg.g⁻¹) et C_{eq} (mg/L) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et la concentration résiduelle dans la solution à l'équilibre.

La modélisation des données expérimentales selon l'équation de Langmuir est illustrée dans la Figure 43, qui ne montre pas une répartition linéaire.

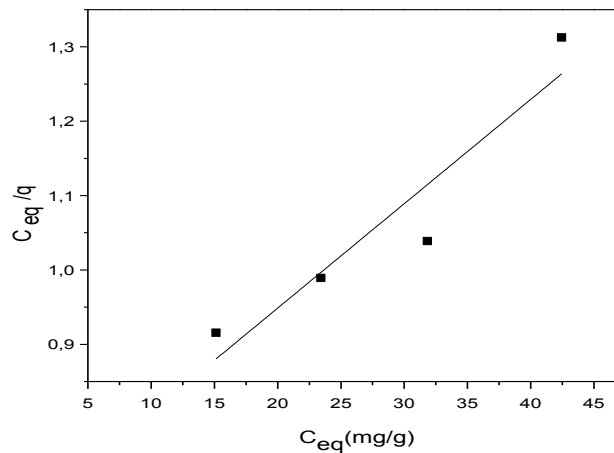


Figure 43: Isotherme de Langmuir de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L, pH: 3, t: 60 min)

L'expression de Freundlich est une équation empirique basée sur la sorption sur une surface hétérogène qui suggère que les sites d'adsorption ne sont pas équivalents. Elle est aussi utilisée pour la description de l'adsorption multicouche avec une interaction entre les molécules adsorbées (Bhaumik et al., 2011). Elle indique qu'à température constante, la quantité d'adsorbat liée par unité de poids d'adsorbant, est une fonction logarithmique de la concentration résiduelle dans la phase fluide à l'équilibre. Aux faibles concentrations de soluté, la quantité adsorbée augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration de la solution (Proctor et Toro-Vazquez., 2009). Cette isotherme est exprimée par la relation:

$$q=K_F C_{eq}^{1/n}$$

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n.

$$\ln q = \ln K_F + (1/n) \ln C_{eq}$$

K_F et n sont deux constantes. K_F est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

L'application du modèle de Freundlich aux données expérimentales de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite, montre une bonne linéarité (Figure 44).

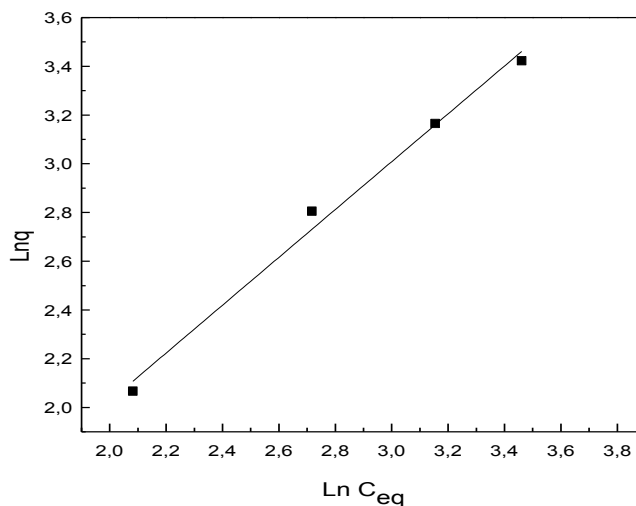


Figure 44: Isotherme de Freundlich de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L, pH: 3, t: 60 min)

L'isotherme de temkin suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du recouvrement de surface et que l'adsorption est caractérisée par

une distribution uniforme des énergies de liaison (Temkin et al., 1940). Le modèle est exprimé par l'équation:

$$q = q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln K_T + q_{\max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln C_{eq}$$

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption ($J.mol^{-1}$), K_T : constantes de Temkin, R : constante des gaz parfaits ($8,314J.K/mol$), T : température absolue (K).

L'application de l'équation de Temkin aux données expérimentales de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (Figure 45) montre une certaine linéarité.

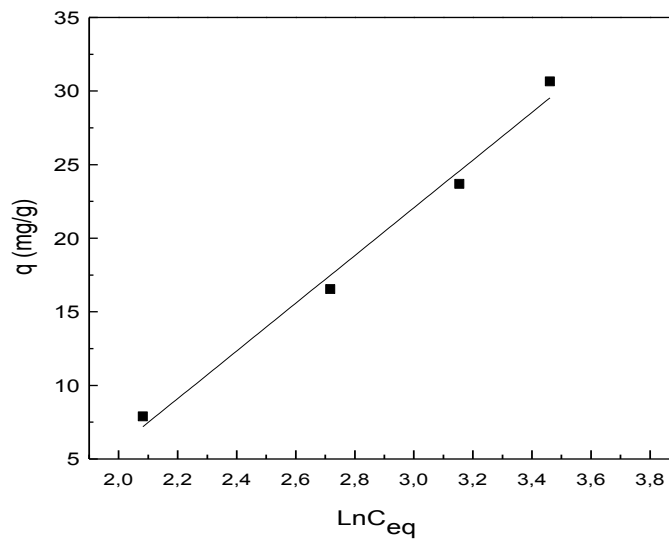


Figure 45: Isotherme de Temkin de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite (dose de la bentonite: 0,5 g/L, pH: 3, t: 60 min)

Les paramètres calculés des trois modèles sont présentés dans le Tableau 37. La comparaison des valeurs des coefficients de corrélation, révèle que l'isotherme de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite peut être décrite par les équations utilisées selon l'ordre: Freundlich \approx Temkin $>$ Langumir. Cet ordre montre l'intervention de l'adsorption physique et de l'adsorption chimique dans le processus d'élimination.

Tableau 37: Paramètres des isothermes de la fixation du Noir Acide 210 sur la bentonite

Modèle	Équation linéaire	Paramètres	
Langmuir	$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$	q_{max} (mg/g)	71,42
		K_L (L.mg ⁻¹)	0,99
		R²	0,842
Freundlich	$\ln q = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \ln K_F$	n	0,98
		K_F (mg.g ⁻¹)	0,063
		R²	0,987
Temkin	$q = q_{max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln K_T + q_{max} \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln C_{eq}$	ΔQ (J/mol)	40,23
		K_T (L.mg ⁻¹)	1,34
		R²	0,982

La capacité d'adsorption de la bentonite utilisée dans la présente étude calculée par l'équation de Langumir est de 71,42 mg/g (Tableau 38). Cette valeur est supérieure à celles enregistrées dans le cas de l'élimination d'autres colorants anioniques par la bentonite. Ceci est dû à la différence des structures chimiques de ces colorants par rapport à celle du Noir Acide 210 qui est triazoïques, avec des groupes sulfoniques et amines; ce qui favorise son élimination avec plus d'affinité pour la bentonite.

Tableau 38: Capacités d'adsorption maximales de différents colorants anioniques par la bentonite

Colorant	Capacité maximale Q_{max} (mg/g)	Référence
Jaune Bezanyl	40,50	(Benguella et Yacouta-Nour., 2009)
Rouge Bezanyl	39,11	
Vert Nylomine	23,58	
Bleu Brillant FCF	6,16	(Hernández -Hernández et al., 2013)
Acide Blue 129	4,887	(Hussain et al., 2016)
Méthyl Orange	34,34	(Eren 2010)
Noir Acide 210	71,42	Cette étude

II.3.4. Effet des ions étrangers

La présence des ions compétiteurs est un facteur très important dans les études de traitement des eaux. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la présence de certains ions lors de l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite. A une concentration du colorant de 10mg/L et une concentration des ions sulfate, chlorure, bicarbonate, citrate, oxalate et tartrate de 25mg/L, une diminution de la quantité adsorbée du Noir Acide 210 est observée (Figure 46). Cette diminution révèle que les ions compétiteurs peuvent interférer dans l'interaction électrostatique entre les ions SO_3^- de la molécule du colorant et la charge positive de la surface de la bentonite.

À une concentration de 50mg/L du Noir Acide 210 et une concentration des ions compétiteurs de 100 mg/L (Figure 47), une diminution de l'élimination du Noir Acide 210 est toujours enregistrée dans le cas des ions chlorure, sulfate et bicarbonate. Cependant, en présence des ions tartrate et citrate, une légère augmentation est observée. Ce résultat montre que l'effet de ces derniers dépend de la concentration du colorant. Aucun effet n'est enregistré en présence des ions oxalate. L'effet de certains ions inorganiques a été aussi enregistré dans le cas de l'élimination des colorants par adsorption sur différents adsorbants. Ainsi, l'élimination du Méthyle Orange (colorant azoïque) à une concentration égale à 6,5mg/L par la bentonite en présence des ions Cl^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} à des concentrations variant de 0,02 M à 0,1 M, à pH 4, a aussi diminué (**Eren., 2010**). Par ailleurs, l'élimination des deux colorants anioniques Rouge Réactif 239 (RR-239) et Bleu Réactif 250 (RB-250) par une zéolite modifiée a diminué en présence des ions Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} (**Alver et al., 2012**). Dans le cas de l'adsorption du colorant acide Rouge Congo sur la chitosan, la présence des ions chlorure a entraîné une diminution du pourcentage d'élimination de 14,4 % (**Chatterjee et al., 2007**).

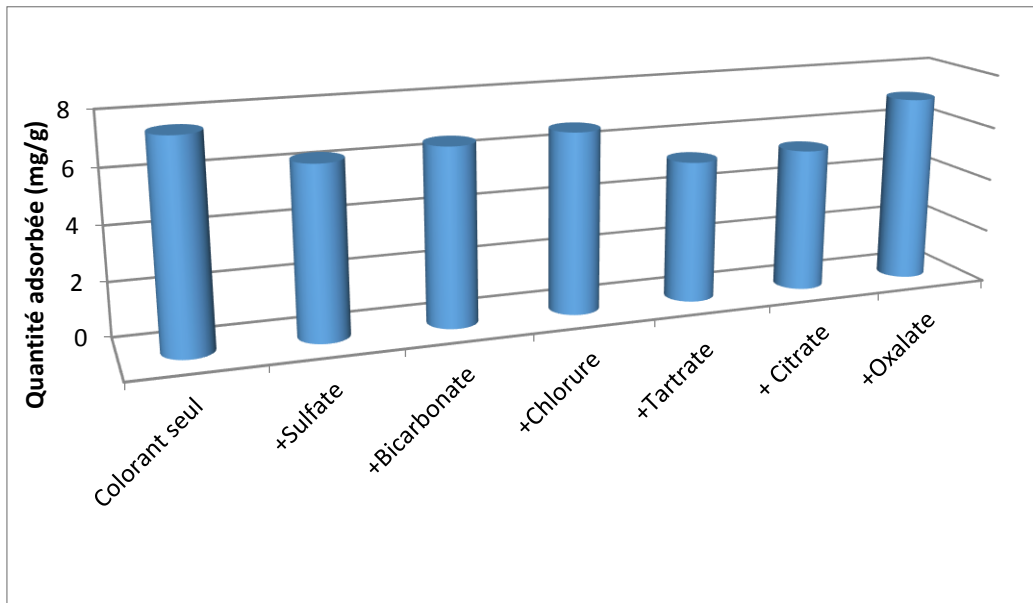


Figure 46: Effets des ions compétiteurs sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite ($C_0=10$ mg/L; $C_{\text{anions}}=25$ mg/L; dose de la bentonite=0,5 g/L; pH: 3)

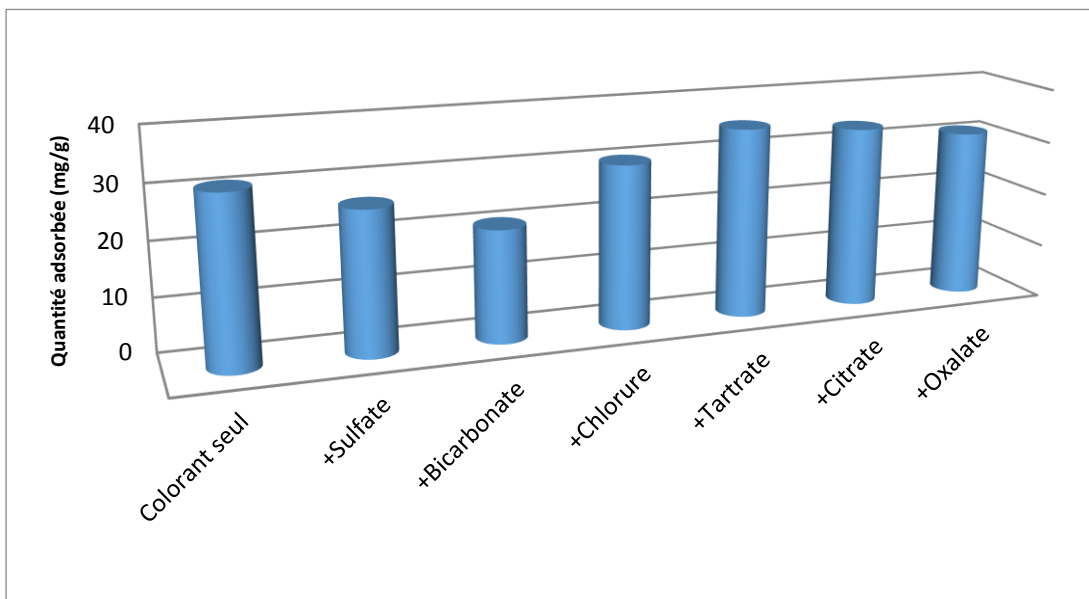


Figure 47: Effets des ions compétiteurs sur l'élimination du Noir Acide 210 par la bentonite ($C_0=50$ mg/L; $C_{\text{anions}}=100$ mg/L, dose de la bentonite=0,5 g/L; pH: 3)

Chapitre II.2

Elimination du Noir Acide 210 par Adsorption sur la Calcite

II.2.1. Les carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est connu comme le minéral inorganique le moins cher et le plus abondant au monde (Wang et al. 2007). Il est le principal constituant des squelettes et des coquilles de divers organismes marins. Il joue un rôle crucial dans le cycle du carbone et la formation de roches sédimentaires (Zou et al., 2019). Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, telles que le ciment, le papier, la peinture, les cosmétiques, le caoutchouc et les pigments (Xiang et al., 2004). Il représente 7% de la croûte terrestre, sous forme de marbre ou de calcaire (Tai et chen., 1998). Dans la nature, le carbonate de calcium existe sous forme de différents polymorphes cristallins tels que la calcite, l'aragonite et la vaterite (Berger et al. 2009). Ces trois polymorphes ont des propriétés caractéristiques différentes. La vaterite et l'aragonite sont instables thermodynamiquement et peuvent être stabilisées cinétiquement ou biochimiquement (Spanos et Koutsoukos., 1998). La vaterite métastable, se transforme facilement en calcite stable lorsqu'elle est conservée dans sa solution pendant plusieurs heures (Nancollas et al. 1981). Bien qu'elles soient rares dans la nature, dans le système biologique, la vaterite et l'aragonite peuvent nucléer et croître de manière stable, et leur réseau cristallin peut se maintenir régulièrement avec des acides aminés dans un microenvironnement formé par des macromolécules organiques (Shen et al. 2007). Tous les carbonates à faible stabilité sont utiles car leur morphologie et leur structure cristalline peuvent produire une liaison minérale, ce qui en fait des composants importants pour une utilisation dans des ciments et des revêtements spécialisés (Loeppert et Suarez., 1996). Cristallographiquement, en plus des trois formes précédentes (Figure 48), deux pseudopolymorphes définis par cristallographie sont connus: la monohydrocalcite, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et la forme hexahydratée, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (l'ikaite minérale) (Nebel et Epple., 2008). Le Tableau 38, résume les données cristallographiques et physiques des différentes phases cristallines du carbonate de calcium. Le polymorphe calcite ayant différentes structures cristallines, est la phase la plus importante dans les applications industrielles en raison de sa stabilité thermodynamique. La calcite scalénoédrique est appliquée dans l'industrie de la peinture et du papier, la calcite rhomboédrique ultrafine est utilisée dans l'industrie du plastique et des mastics (Gorna et al. 2008). La calcite est l'un des composants les plus courants et les plus importants des roches sédimentaires (Luo et al., 2017). Elle a une symétrie rhomboédrique du réseau cristallin, le maillage de l'unité de surface de la calcite est rectangulaire, les cations divalents sont coordonnés octaédralement par des atomes d'oxygène (Geissbühler et al., 2004). Elle se considère

comme une source principale du CO₂ atmosphérique (Smyth et Ahrens., 1997). Elle à une capacité à incorporer des traces de diverses impuretés (Paquette et Reeder 1995).

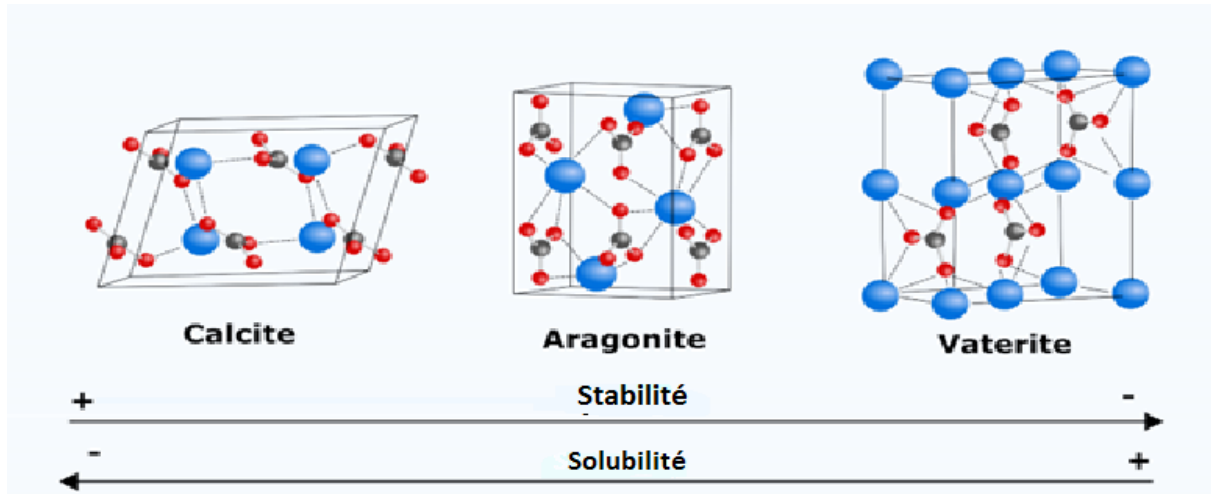


Figure 48: Structure des trois polymorphes de CaCO₃ (Conci., 2020)

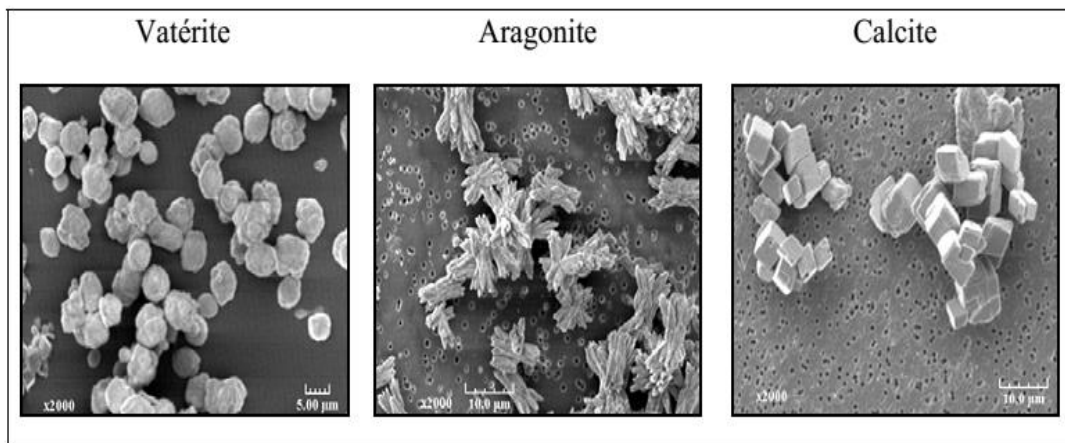
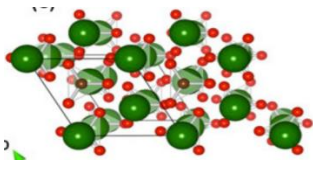
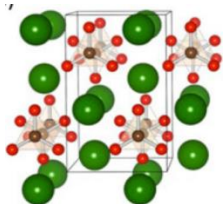
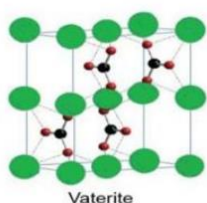
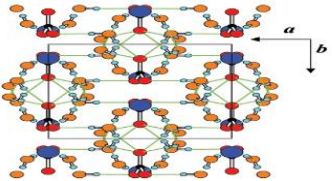
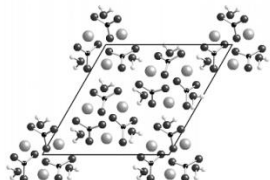


Figure 49: Photographies MEB des polymorphes du carbonate de calcium (Dandeu., 2006)

Les formes morphologiques et les phases du carbonate de calcium sont liées aux conditions de synthèse, telles que la concentration des réactifs, la température, le temps de vieillissement et la nature des additifs. De nombreux auteurs ont montré que la transformation des autres polymorphes en calcite peut prendre des heures ou plus (Weiss et al., 2014). La calcite est thermodynamiquement la phase la plus stable à la température et à la pression atmosphérique (101,325 kPa), elle a une structure cristalline rhomboédrique. L'aragonite est la phase stable à haute température, généralement sous une morphologie d'une forme d'aiguille. La vaterite est la phase stable à basse température que l'on trouve souvent sous forme d'agrégats sphériques (Prah et al., 2011).

Tableau 39: Les différentes phases de carbonate de calcium

Phase cristalline	Formule chimique	Structure	Système cristalline	Réfernece
Calcite	CaCO ₃		Trigonal	Soldati et al., 2016
Aragonite	CaCO ₃		Orthorhombique	Soldati et al., 2016
Vaterite	CaCO ₃		Hexagonal	Mailafiya et al., 2019
Ikaite	CaCO ₃ .6H ₂ O		Monoclinique	Lennie., 2005
Monohydr ocalcite	CaCO ₃ .H ₂ O		Hexagonal	SwainSon., 2008

II.2.2. La calcite et son utilisation dans le traitement des eaux

Dans le traitement des eaux, la calcite a été utilisée dans l'adsorption des métaux lourds tels que Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ et Ni²⁺ (Ma et al., 2012), Cr³⁺ (Merabat 2016) et Cr (VI) (Fúger et al., 2019). Elle a été aussi utilisée pour l'adsorption du sélénium (Puhakka et al., 2019). Une bentonite mélangée avec le carbonate de calcium

a été utilisée pour la dégradation du Bleu de Méthylène et du Rouge du Congo (Zhang et al.,2017). Récemment, le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ a été appliquée dans l'adsorption d'un colorant cationique le Vert de Malachite (Bathla et al., 2019).

II.2.2.1. Caractérisation de la calcite utilisée

La calcite utilisée dans cette étude est une calcite commerciale de marque LABOSI. Elle se présente sous la forme d'une poudre très fine (Figure 50). Les taux de présence des éléments minéraux dans la calcite utilisée donnés par le fournisseur sont reportés dans le Tableau 40.



Figure 50: Calcite commerciale utilisée

Tableau 40: Taux des éléments minéraux dans la calcite commerciale utilisée

Chlorures	0,005%
Sulfates	0,005%
Azote total	0,001%
Fer	0,002%
Plomb	0,0005%
Magnésium	0,005%
Baryum	0,005%
Aluminium	0,002%

L'analyse par diffraction X de la calcite utilisée confirme la présence des pics caractéristiques de la calcite à $2\theta = 23, 2\theta = 29,34, 2\theta = 39$ et $2\theta = 47$ (Figure 51), qui correspondent à $d_{hkl} 3,863\text{\AA}, 2,976\text{\AA}, 2,496\text{\AA}, 2,307\text{\AA}$ et $1,931\text{\AA}$ respectivement.

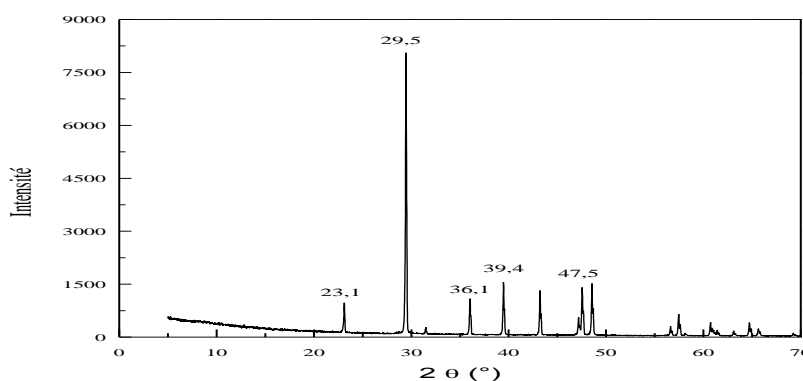


Figure 51: Spectre de diffraction X de la calcite utilisée

Le spectre ATR-FTIR de la calcite est illustré dans la Figure 52. Il présente les trois bandes caractéristiques de CO_3^{2-} : $1396,7\text{cm}^{-1}$, $871,3\text{cm}^{-1}$ et 713cm^{-1} , qui caractérisent les carbonates appartenant au système rhomboédrique (Maglione et carn 1975; Galván-Ruiz et al., 2009).

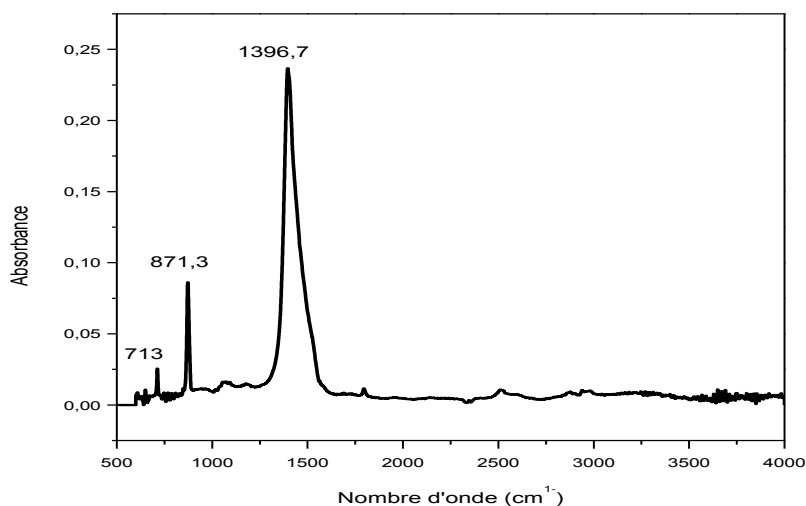


Figure 52: Spectre ATR-FTIR de la calcite utilisée

L'évolution de la perte de masse de la calcite en fonction de la température est présentée dans la Figure 53. La perte de masse de 5% observée à température inférieure à 800°C est attribuée à la décomposition de CaCO_3 et la formation de CaO (Al Omari et al., 2016). Le pic endothermique enregistré à 792°C correspond au départ du dioxyde de carbone (Baumer et al., 1993). Le petit pic endothermique observé à température 50°C correspond à l'eau faiblement liée qui est perdue dans le domaine de température $50\text{-}100^{\circ}\text{C}$.

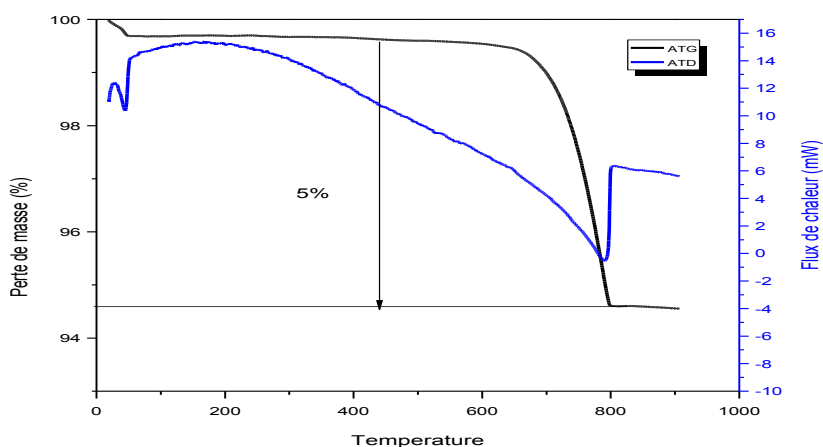


Figure 53: Spectre ATG/ATD de la calcite commerciale utilisée

Les isothermes d'adsorption désorption de N₂ de la calcite utilisée sont présentées dans la Figure 54. La surface spécifique de la calcite utilisée dans la présente étude est de 0,66 m²/g. La même valeur a été rapportée par **Filippov et al., 2019**. Les valeurs de la surface spécifique de la calcite données dans la littérature sont présentées dans le Tableau 41.

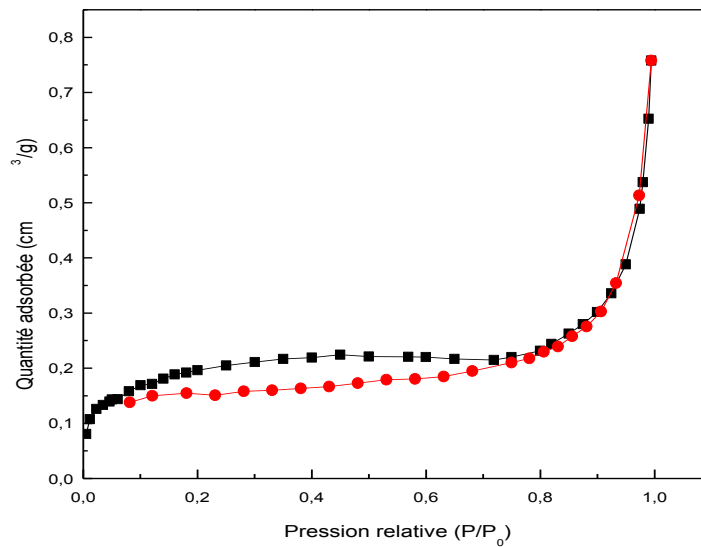


Figure 54: Isothermes d'adsorption – désorption de N₂ à 77 K de la calcite utilisée

Tableau 41: Valeurs des surfaces spécifiques de certaines calcite

Type de calcite	Surface spécifique m ² /g	Référence
Calcite commerciale (omya)	8,5	Eriksson et al., 2008
Calcite commerciale (AR)	0,23	Plant et House., 2002
Calcite naturelle (Madagascar)	0,6	Filippov et al., 2019
Calcite commerciale (LABOSI)	0,66	Cette étude

Le pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) de la calcite utilisée exprimé en unités de pH est 8,5 (Figure55). Cette valeur est en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature. La même valeur a été aussi mesurée pour une autre calcite (**Eriksson et al., 2008**). Les valeurs pH_{PZC} de quelques calcite sont présentées dans le Tableau 42.

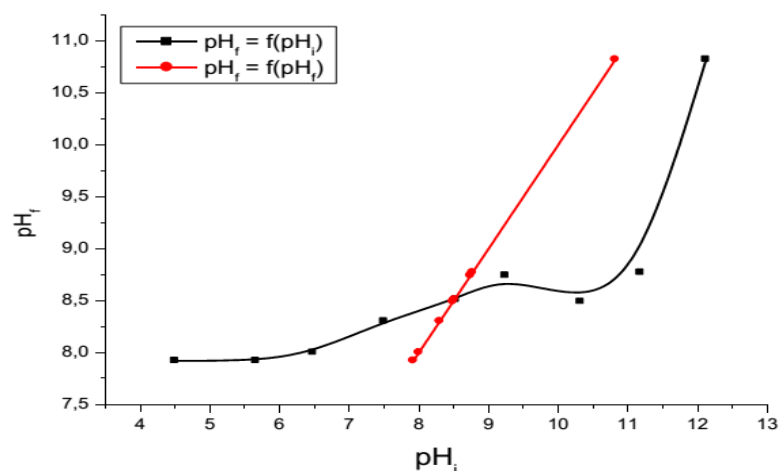


Figure 55: pH_{PZC} de la calcite utilisée

Tableau 42: Valeurs de pH_{PZC} de certaines calcite

Type de calcite	pH_{PZC}	Référence
Calcite commerciale (omya)	8,5 (Omya)	(Eriksson et al., 2008)
Calcite synthétique	8,5	(Yuan et al., 2008)
Calcite naturelle (Maroc)	9,21	(Miyah et al., 2015)
Calcite naturelle (Islande)	8 à 9,5	(Somasundaran et Agar.,1967)
Calcite naturelle (USA)	7,5 à 8,5	(Loeppert et Suarez., 1996)
Calcite commerciale (LABOSI)	8,5	Cette étude

II.2.3. Caractérisation de l'élimination du Noir Acide 210 par adsorption sur la calcite

Les essais d'élimination du Noir Acide 210 par la calcite ont été réalisés de la même manière que ceux décrits dans le cas de la bentonite. Les paramètres étudiés et les conditions opératoires sont résumés dans le (Tableau 43).

Tableau 43: Essais d'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite

Essais	Conditions opératoires
Effet du pH	10 mg/L ≤ Concentration initiale du colorant ≤ 50 mg/L temps de contact: 60 minutes.
Effet de la vitesse d'agitation	Concentration initiale du colorant: 10 mg/L et 50mg/L. temps de contact: 60 minutes.
Effet du temps	10 mg/L ≤ Concentration initiale du colorant ≤ 50 mg/L; pH optimal
Effet de la température	Concentration initiale du colorant 10 mg/L et 50mg/L; pH optimal
Effet de la concentration initiale	pH optimal; temps d'équilibre
Effet des ions compétiteurs	Concentration initiale du colorant: 10 mg/L et 50mg/L; temps de contact: 60 minutes; pH optimal

II.2.3.1. Effet du pH, de la vitesse d'agitation et de la température

L'évolution de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite est illustrée dans la Figure 56. Le taux d'élimination du Noir Acide 210 est important dans le domaine de pH 3-7. Il diminue quand le pH augmente; ce qui peut être dû au fait que la surface de la calcite est chargée négativement à pH > 8,5; elle devient susceptible de repousser les anions du colorant. Par contre, pour des valeurs de pH < 8,5, la surface de la calcite est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption du colorant anionique. L'élimination du Noir Acide à une concentration de 100 mg/L, par les sphères creuses de ceria (un adsorbant synthétisée à base de cérium et de polymère) avec une dose de 30 mg a été importante à pH < 6,5 (Hu et al., 2017). La même évolution a été obtenue dans le cas de l'élimination du colorant Vert Acide 25 qui est un colorant anionique à une concentration de 100 mg/L par la chitosan avec une dose de 100 mg/L. L'adsorption a été optimale dans le domaine de pH: 2-5, puis l'élimination a diminué significativement lorsque le pH a augmenté (Gibbs et al., 2003). L'adsorption des colorants anioniques azoïques sur l'alumine en fonction du pH a été aussi caractérisée par un plateau dans le domaine du pH 1-5 (Tikhomirova et al., 2018).

L'augmentation de la concentration du Noir Acide 210, implique la diminution du domaine de pH du maximum d'adsorption.

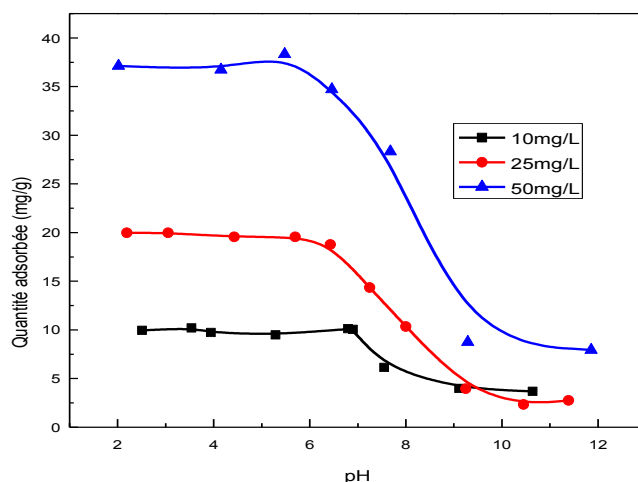


Figure 56: Effet du pH sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, t: 60 min)

La quantité du Noir Acide 210 adsorbée à l'équilibre est indépendante de la vitesse d'agitation (Figure 57). La différence entre les quantités adsorbées à 100 tpm et à 300 tpm est insignifiante.

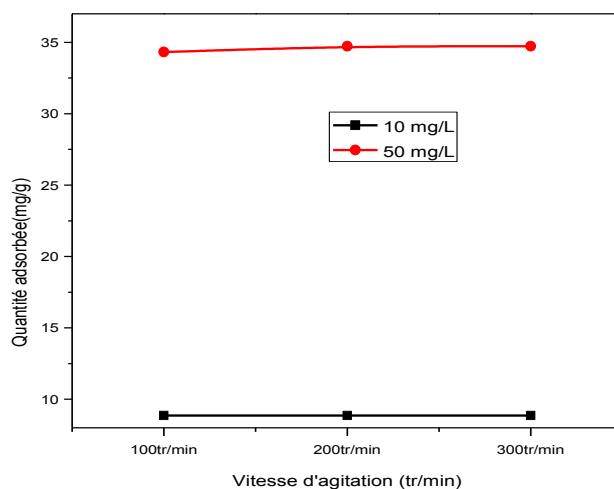


Figure 57: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6; t: 60 min)

L'augmentation de la température implique une légère augmentation de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (Figure 58), suggérant un processus endothermique; ce qui peut avoir une relation avec l'activation des molécules du Noir Acide 210 et l'accélération de leur dispersion (Hu et al., 2017). Le même résultat a été obtenu dans le cas de l'adsorption du colorant cationique Bleu de Méthylène à une concentration égale à 20 mg/L sur la calcite avec une dose de 1 g/L (Miyah et al., 2015).

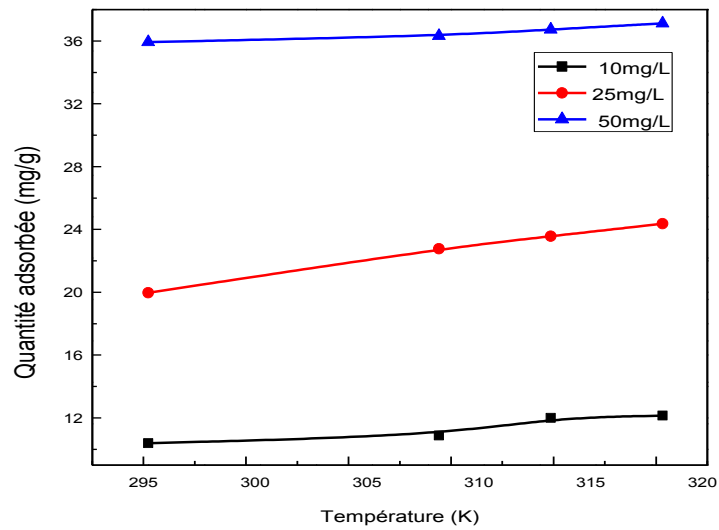


Figure 58: Effet de la température sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6, t: 60 min)

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ est représentée dans la Figure 59 et les paramètres thermodynamiques calculées sont illustrés dans le Tableau 44. Les résultats montrent que les valeurs positives de ΔS_0 , indiquent que le caractère aléatoire augmente à l'interface solide-liquide pendant l'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite. Les valeurs de ΔG diminuent avec l'augmentation de la température, suggérant que le processus d'adsorption est plus favorable à des températures plus élevées.

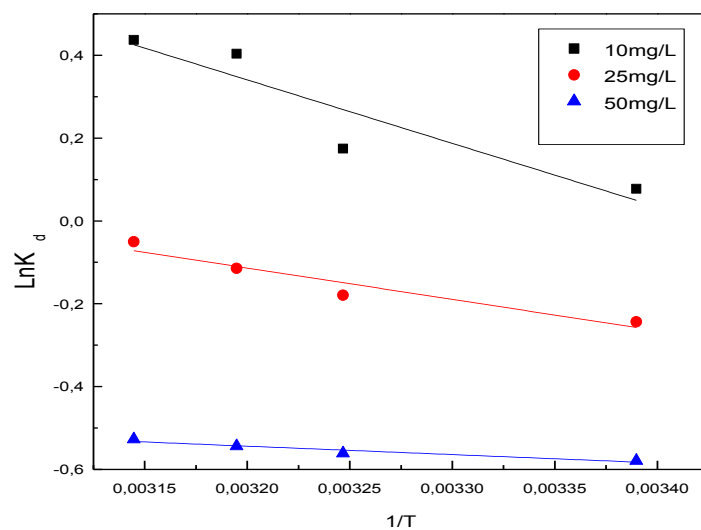


Figure 59: Evolution de K_d en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite : 0,5 g/L, pH: 6; t: 60 min)

Tableau 44: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite

Paramètres Concentrations	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)			
			T: 295K	T: 303K	T: 313K	T : 318K
10 mg/L	12,745	43,61	-119,4	-468,28	-904,38	-1122,43
25 mg/L	6,292	18,76	0,757	0,607	0,420	0,326
50 mg/L	2,010	1,90	1,447	1,422	1,412	1,403

II.2.3.2. Etude Cinétique

La capacité d'élimination du Noir Acide 210 augmente rapidement avec le temps durant les 30 premières minutes, puis ralentit pour se stabiliser et atteindre l'équilibre. Le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration (Figure 60). Cette évolution est identique à celle obtenue dans le cas de l'élimination d'autres colorants acides par le charbon actif (Gómez et al., 2007).

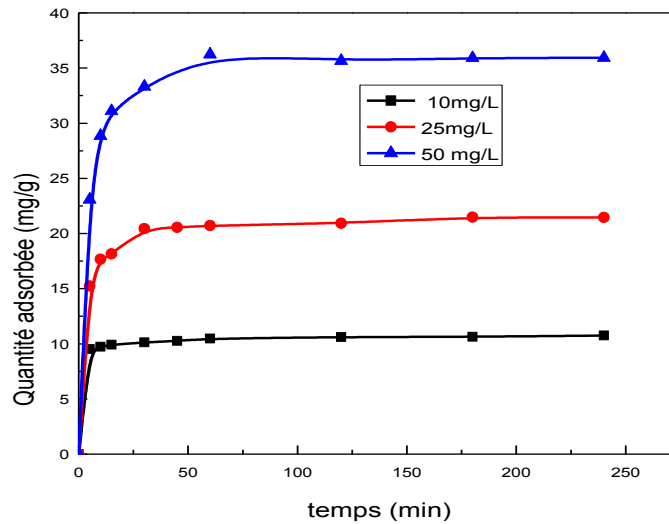


Figure 60: Effet du temps de contact sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

Le modèle pseudo premier ordre ne paraît pas applicable pour représenter les données cinétiques expérimentales pour toutes les concentrations étudiées.

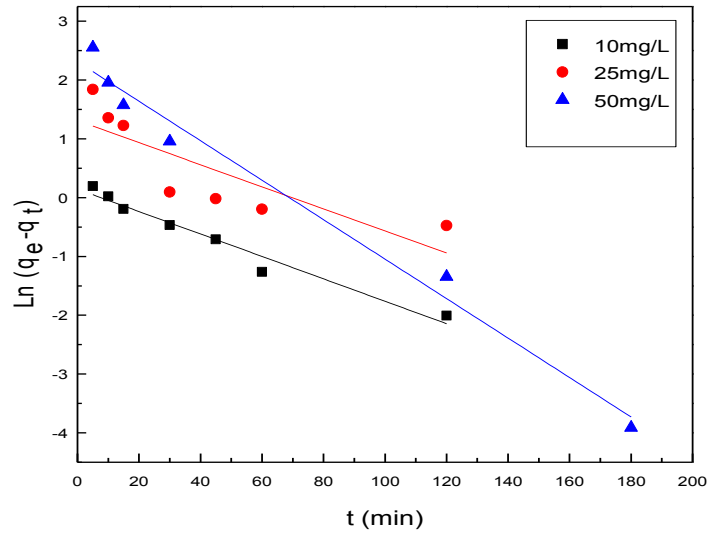


Figure 61: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

Le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit bien les données cinétiques expérimentales pour toutes les concentrations du Noir Acide 210 étudiées Figure 62.

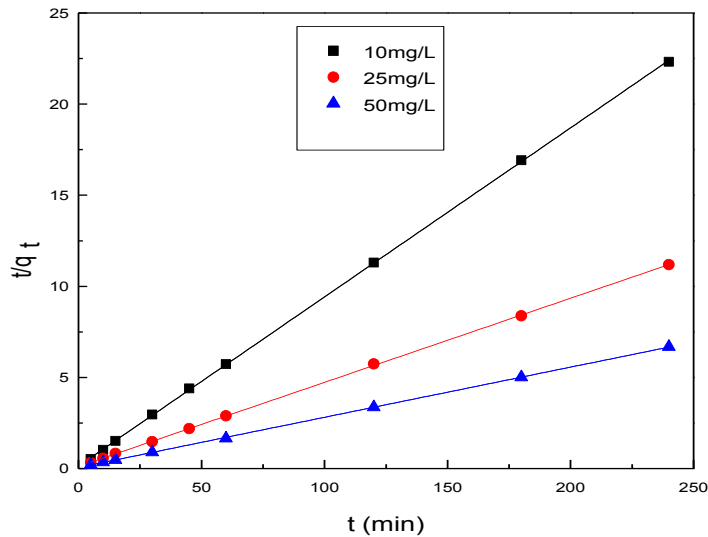


Figure 62: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

La Figure 63 montre la représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite. Ce modèle est applicable dans le cas de la

concentration du Noir Acide égale à 10 mg/L. Quand la concentration augmente, il devient moins adapté.

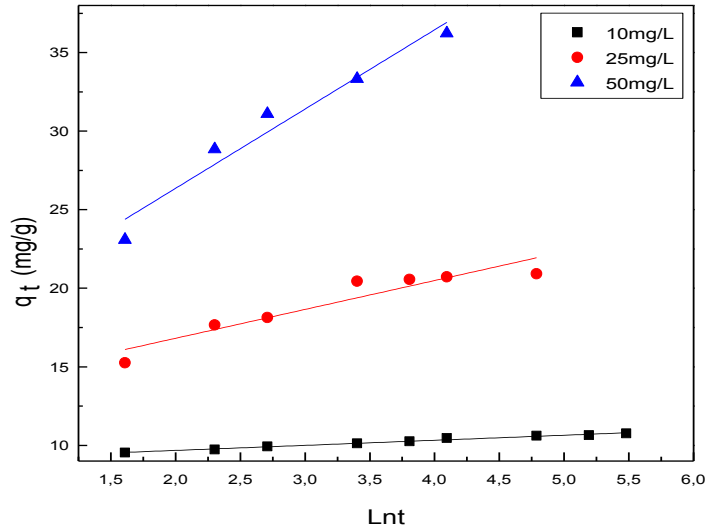


Figure 63: Cinétique d'Elovich de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

La représentation des données expérimentales en utilisant l'équation du modèle de film de diffusion (Figure 64), montre que ce modèle ne décrit pas la cinétique d'adsorption du Noir Acide 210.

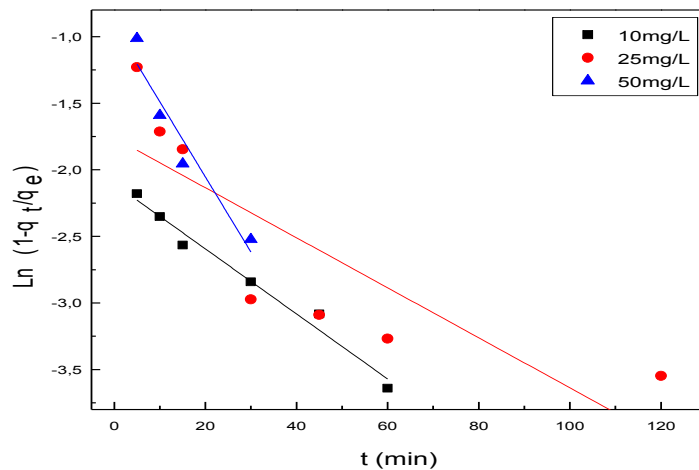


Figure 64: Cinétique de film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

Le modèle de diffusion intraparticulaire n'est adapté aux données expérimentales de la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la calcite qu'à la concentration de 10 mg/L (Figure 65). La droite obtenue ne passe pas par l'origine, ce qui indique que le mécanisme du processus d'adsorption est complexe.

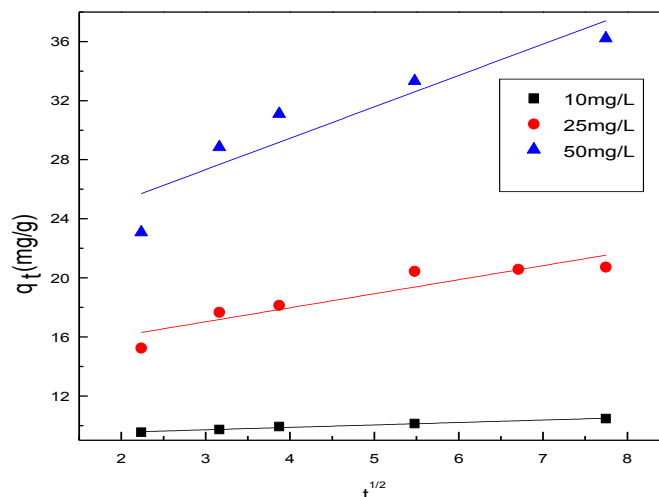


Figure 65: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

Le modèle de diffusion interparticulaire (Figure 66) ne montre pas une bonne linéarité. Par conséquent, la diffusion externe du colorant entre les particules de la calcite ne représente pas une étape limitante dans le processus de l'adsorption.

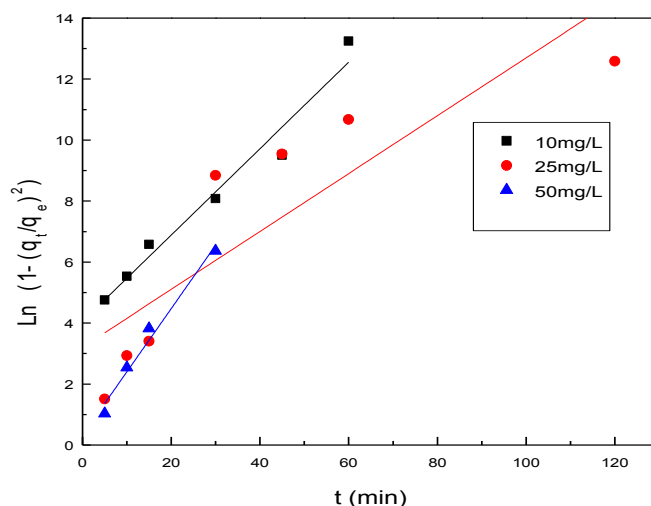


Figure 66: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

Tableau 45: Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du Noir Acide 210 par la calcite

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-deuxième ordre	Elovich	Diffusion intra particulaire	Film de diffusion	Diffusion interparticulaire
C= 10mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 1,15	q_e (mg.g ⁻¹): 10,77	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 9,03	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 0,16	K_{d2} (min ⁻¹): 2,10	K_{d3} (min ⁻¹): 4,05
	K_1 (min ⁻¹):0,019	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,09	β (g.mg ⁻¹): 0,32			
	R^2 : 0,960	R^2 : 0,999	R^2 : 0,981			
C= 25mg/L	q_e (mg.g ⁻¹): 3,71	q_e (mg.g ⁻¹): 20,63	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 13,14	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 0,060	K_{d2} (min ⁻¹): 0,018	K_{d3} (min ⁻¹): 0,094
	K_1 (min ⁻¹): 0,018	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,29	β (g.mg ⁻¹): 1,83			
	R^2 : 0,633	R^2 : 0,999	R^2 : 0,864			
C= 50mg/L	q_e (mg.g ⁻¹):10,08	q_e (mg.g ⁻¹):36,33	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 16,27	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 2,12	K_{d2} (min ⁻¹): 0,92	K_{d3} (min ⁻¹): 0,32
	K_1 (min ⁻¹): 0,03	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹):0,14	β (g.mg ⁻¹): 5,04			
	R^2 : 0,978	R^2 :0,999	R^2 : 0,939			

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la quantité du Noir Acide 210 éliminée en fonction du temps et provoque un ralentissement de l'adsorption initiale (Figure 67). Le mêmes résultat a été observé dans le cas de l'adsorption du Noir Acide 210 sur les déchets de tannage au chrome (Piccin et al., 2013).

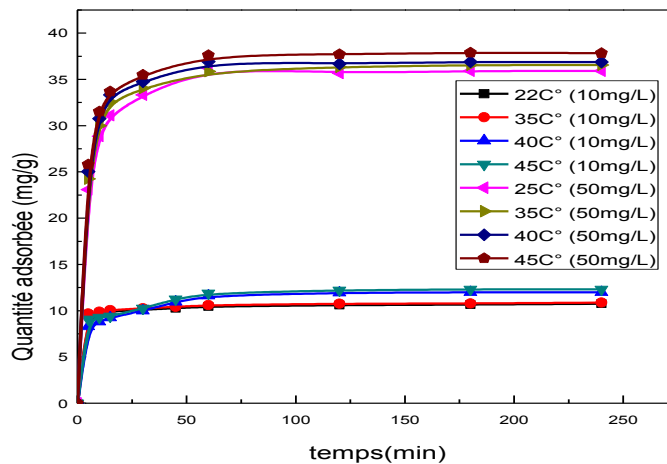


Figure 67: Effet de la température sur la cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6).

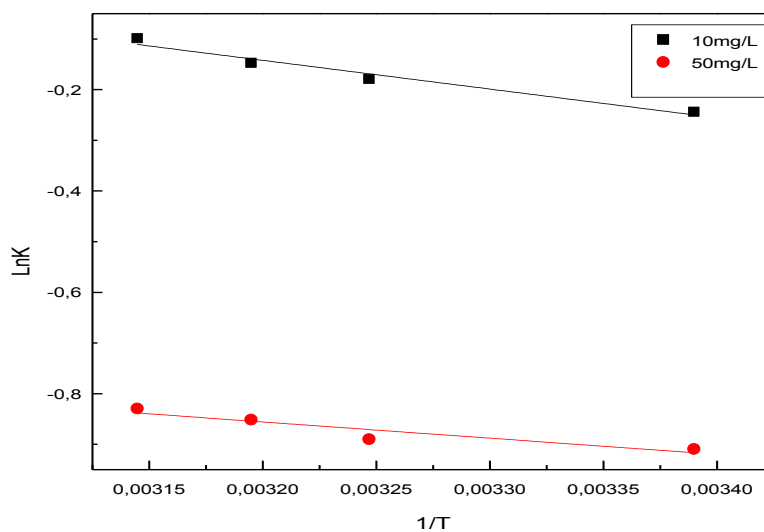


Figure 68: Droites d'Arrhenius de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite
(dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6)

Les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des droites d'Arrhenius (Figure 68, Tableau 46) pour les concentrations du Noir Acide 210 de 10 mg/L et 50 mg/L sont $11,75 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et $2,67 \text{ KJ.mol}^{-1}$ respectivement. Elles indiquent que l'adsorption du Noir Acide par la calcite est physique (Nollet et al., 2003). Ce résultat est en accord avec ce qui a été obtenu dans le cas de l'élimination du Rouge Acide 57 (colorant anionique) et du Bleu Acide 294 (colorant anionique) par une bentonite modifiée (Özcan et Özcan., 2004) et dans le cas de l'adsorption du Méthyle Orange (colorant anionique) par une zéolite synthétique (Mekatel et al., 2015) où les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des droites d'Arrhenius ont aussi indiqué que l'adsorption est de type physique.

Tableau 46: Paramètres thermodynamiques d'activation de l'adsorption du Noir Acide 210 sur la calcite

Concentration	T(C°)	E _a (Kj. Mol ⁻¹)	R ²	A	ΔG* (Kj.mol ⁻¹)	ΔH* (Kj.mol ⁻¹)	ΔS* (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
10 mg/L	22°C	11,753	0,946	11,83	960,47	9,30	28,27
	35°C				917,88	9,19	26,86
	40°C				381,93	9,15	28,01
	45°C				91,01	9,11	28,36
50 mg/L	22°C	2,657	0,890	0,45	2,45	0,20	-7,52
	35°C				2,14	0,35	-5,90
	40°C				2,30	0,34	-6
	45°C				2,33	0,34	-6,25

La cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous irradiation ultrasoniques, est plus rapide (Figure 69). La combinaison calcite/ultrason, a augmenté la capacité de l'adsorption du Noir Acide 210 de 10,7 mg/g à 14,7 mg/g.

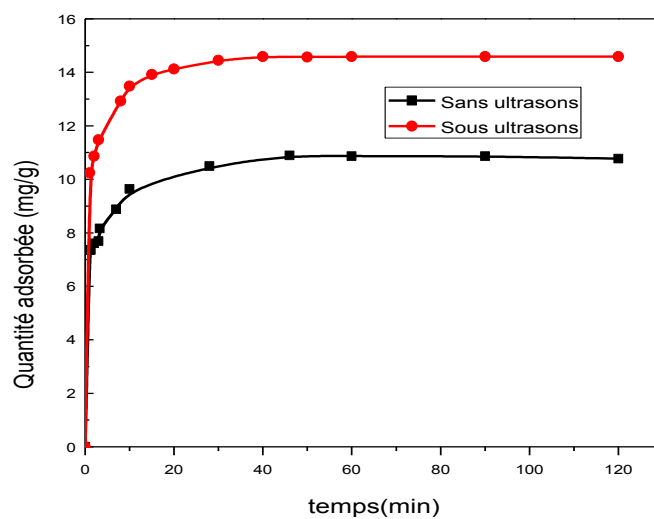


Figure 69: Cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite(C₀=10mg/L, dose de la calcite: 0,5g/L, pH=6)

Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo premier ordre ne parait pas applicable.

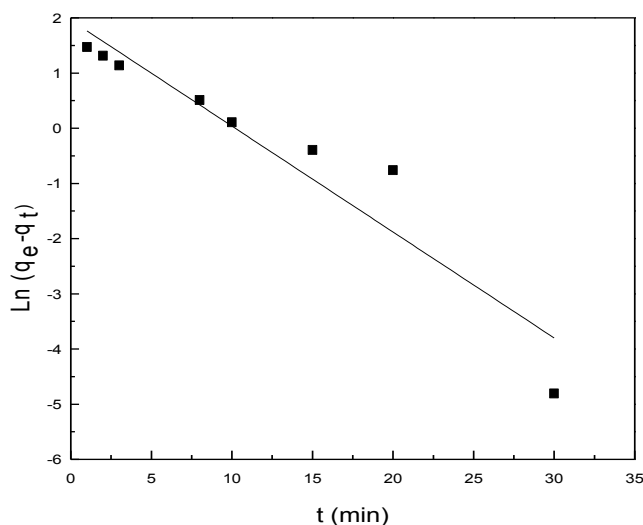


Figure 70: Cinétique de pseudo-premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose de la calcite: $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$)

La représentation des données expérimentales en utilisant l'équation du pseudo deuxième ordre montre une quasi parfaite linéarité entre t/q_t et t (Figure 71), indiquant que ce modèle est bien vérifié.

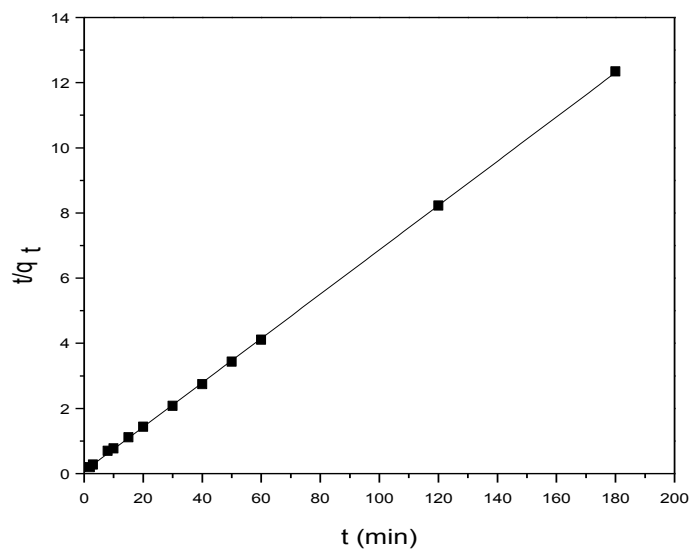


Figure 71: Cinétique de pseudo-deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose de la calcite: $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$)

L'adsorption assistée par ultrasons du Noir Acide 210 par la calcite peut être représentée par la cinétique d'Elovich (Figure 73).

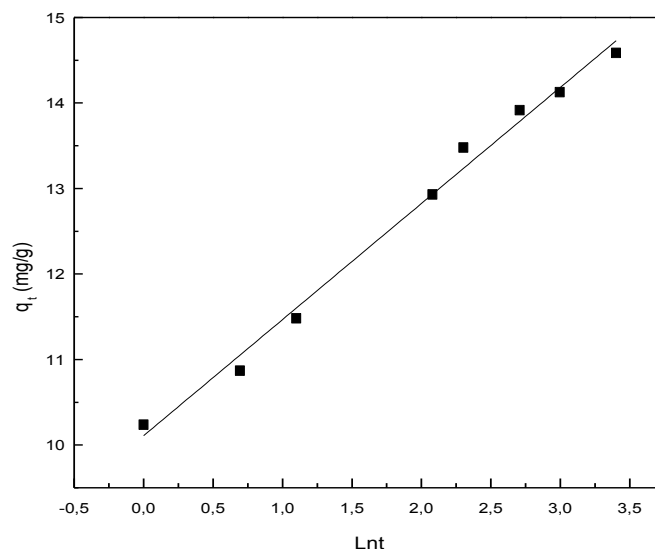


Figure 72: Cinétique d'Elovich de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose de la calcite: $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$)

La représentation des données expérimentales en utilisant l'équation de diffusion intra particulaire (Figure73), ne montre pas une bonne linéarité.

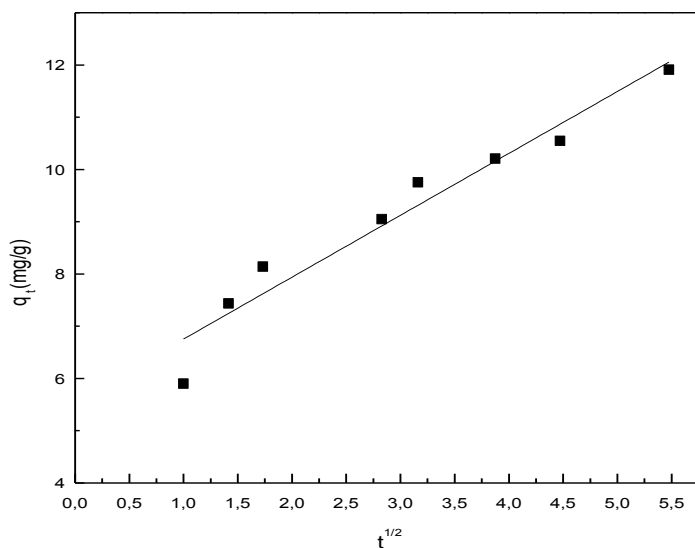


Figure 73: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose de la calcite: $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$)

Le modèle de film de diffusion parait moins adapté à la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 (Figure 74).

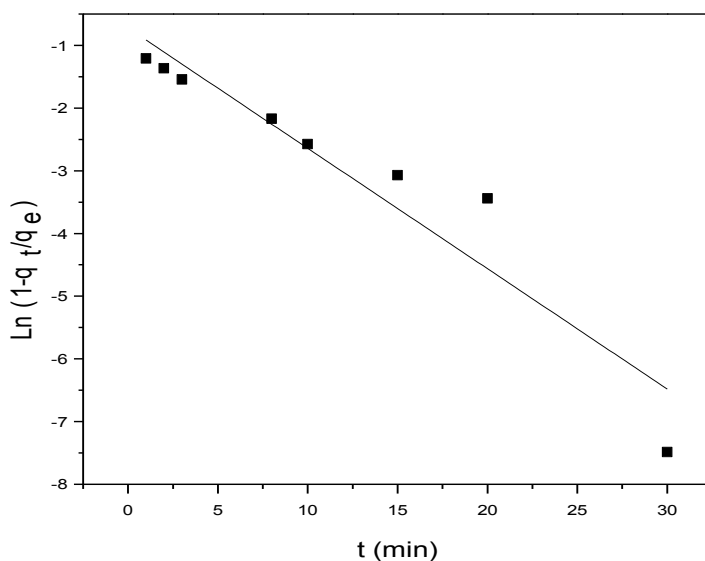


Figure 74: Cinétique de film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose de la calcite: $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$)

La représentation des données expérimentales en utilisant l'équation de diffusion inter particulaire (Figure75) ne montre pas une bonne linéarité.

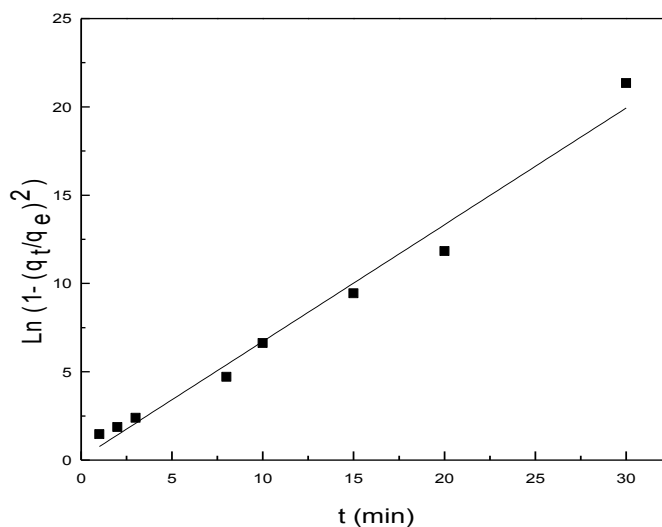


Figure 75: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrason ($C_0=10\text{mg/L}$, dose de la calcite: $0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=6$)

Les paramètres des six modèles cinétiques utilisés sont résumés dans le Tableau 47. D'après les coefficients de corrélation calculés, les modèles cinétiques du pseudo-deuxième ordre et d'Elovich conviennent bien pour décrire l'adsorption du Noir Acide 210 par la calcite. Le même résultat a été obtenu dans le cas de l'élimination du colorant anionique Rouge Remazol RB-133 par CeO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃ (Ibrahim et al., 2018).

Tableau 47: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite sous ultrasons

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-deuxième ordre	Elovich
Paramètre	q_e (mg.g ⁻¹): 5,32	q_e (mg.g ⁻¹):14,7	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹): 10,10
	K_1 (min ⁻¹):0,19	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,06	β (g.mg ⁻¹): 1,35
	R :0,888	R ² : 0,999	R ² :0,989
	Diffusion intra particulaire	Film de diffusion	Diffusion interparticulaire
	K_{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}): 1,18	K_{d2} (min ⁻¹): 0,19	K_{d3} (min ⁻¹): 0,66
	R ² : 0,937	R ² :0,888	R ² :0,978

II.2.3.3. Etude d'équilibre

La capacité d'adsorption du Noir Acide par la calcite augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale (Figure 76). Dans les conditions expérimentales utilisées, une évolution linéaire est enregistrée à des concentrations inférieures à 100 mg/L et une certaine stabilité est enregistrée à des concentrations supérieures, impliquant une saturation des sites actifs de la calcite pour l'élimination du colorant. L'adsorption peut également être expliquée sur la base d'une interaction électrostatique entre la molécule ionique du colorant est la calcite chargée positivement à pH égale à 6. L'équation de Freundlich décrit mieux l'isotherme expérimentale (Figure 78). Cette équation a bien décrit aussi l'adsorption du colorant Noir Réactif 5 qui est un colorant anionique diazoïque sur la chitosan réticulée (Kim et Cho., 2005).

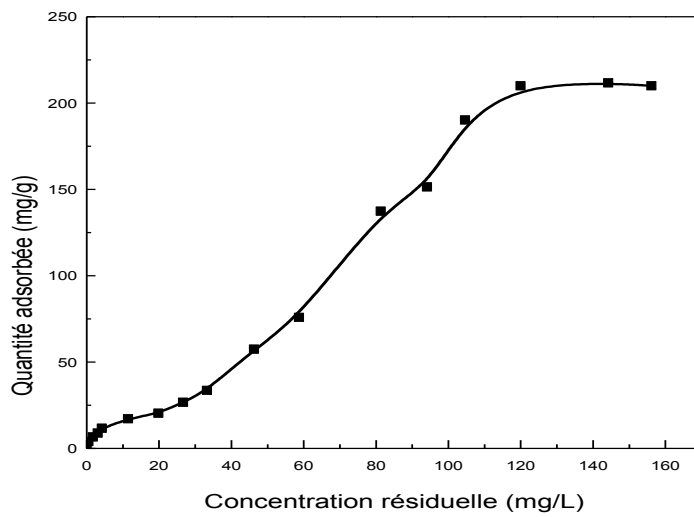


Figure 76: Isotherme expérimentale de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6, t: 60 min)

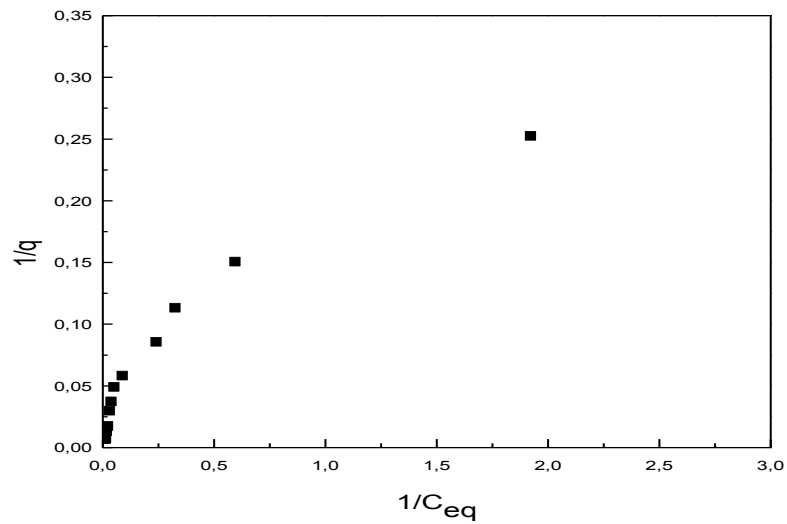


Figure 77: Isotherme de Langmuir de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6, t: 60 min)

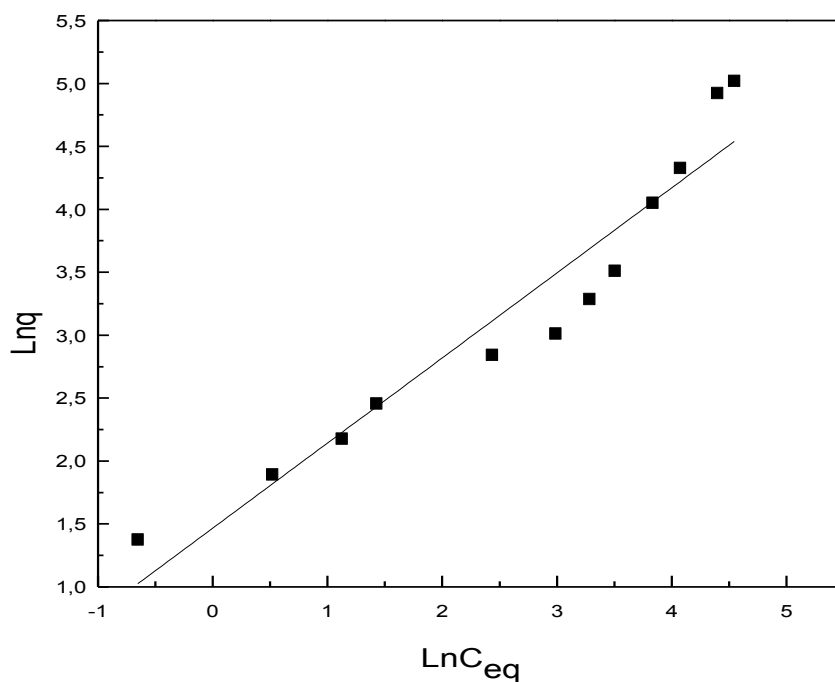


Figure 78: Isotherme de Freundlich de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6, t: 60 min)

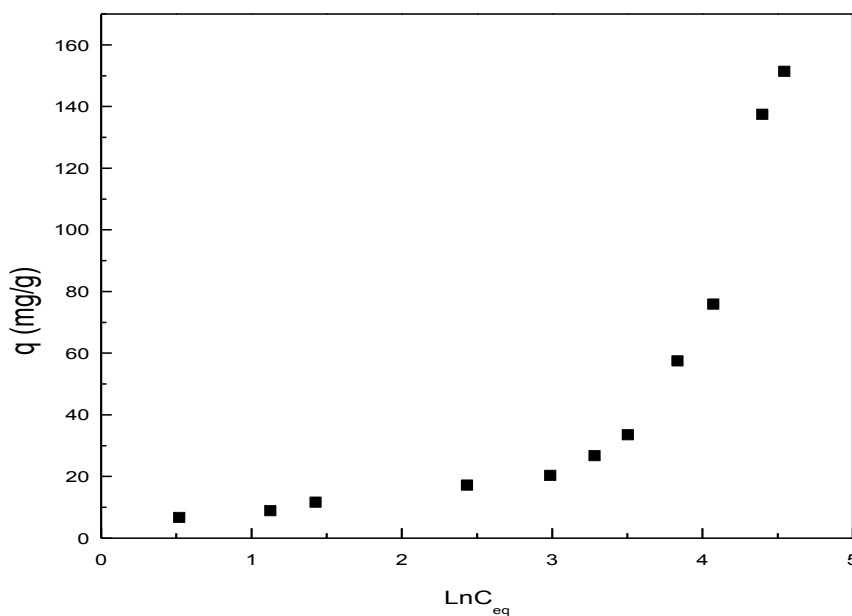


Figure 79: Isotherme de Temkin de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite (dose de la calcite: 0,5 g/L, pH: 6, t: 60 min)

La constante de Freundlich (n) est supérieure à l'unité (Tableau 48), impliquant une affinité d'adsorption plus élevée à des faibles concentrations. La capacité d'adsorption de la calcite calculée par l'équation de Langmuir est de 210,07 mg/g. Cette valeur est supérieure à celles enregistrée pour le Rouge Congo (118 mg/g) (Zhang, et al., 2017),

Tableau 48: Paramètres des isothermes de la fixation du Noir Acide 210 sur la calcite

Modèle	Paramètre	
Langmuir	$q_{max}(mg/g)$	210,07
	$K_L (L/mg)$	0,26
	R^2	0,868
Freundlich	n	1,47
	$K_F (mg/g)$	4,23
	R^2	0,915
Temkin	$\Delta Q (J. mol^{-1})$	75,11
	$K_T (L. mg^{-1})$	11,78
	R^2	0,54 1

II.2.3.4. Effet des ions étrangers

À une concentration de 10 mg/L (Figures 80), l'adsorption du Noir Acide 210 par la calcite augmente en présence des anions étrangers selon l'ordre: oxalate>sulfate>chlorure>tartrate>citrate> bicarbonate. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'adsorption des colorants cationiques Vert de Malachite, Bleu de Méthylène et Jaune Basique 28 par la kaolinite où une augmentation de la quantité adsorbée des colorants a été enregistrée en présence des ions sulfate, bicarbonate et carbonate (Tehrani-Bagha et al., 2011). Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation du degré de dissociation des molécules du colorant en présence de ces anions (Crini et Badot., 2008).

A une concentration du Noir Acide 210 de 50 mg/L, l'élimination diminue en présence des anions étudiés (100 mg/L), selon l'ordre (Figure 81): chlorure>sulfate >citrate >tartrate> bicarbonate. Cette diminution peut être expliquée par la neutralisation de la charge superficielle de la calcite en présence de ces anions, impliquant une compétition entre les anions et le colorant pour l'adsorption superficielle. Avec l'augmentation de la force ionique, la capacité d'adsorption diminue en raison du tamisage des charges de

surface (Nandi et al., 2009). L'élimination du Rouge Congo (colorant anionique) par la chitosan a aussi diminué en présence du chlorure de sodium et du sulfate de sodium (Chatterjee et al., 2007). Le même résultat a été aussi observé dans le cas de l'adsorption du Rouge Acide 14 (colorant anionique) sur des échantillons de sols en présence des ions chlorure (Qu et al., 2008).

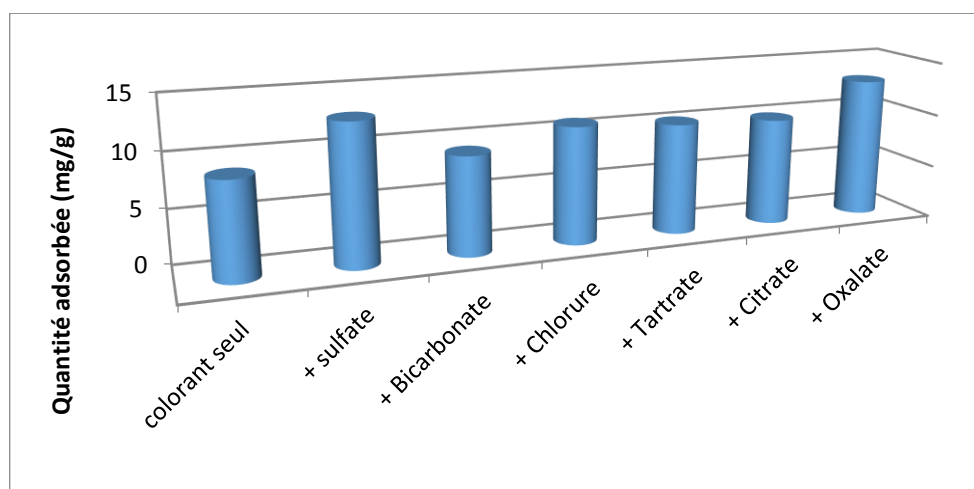


Figure 80: Effets des ions sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_{\text{anions}}=25\text{mg/L}$; dose de la calcite = $0,5\text{g/L}$; $\text{pH}=6$)

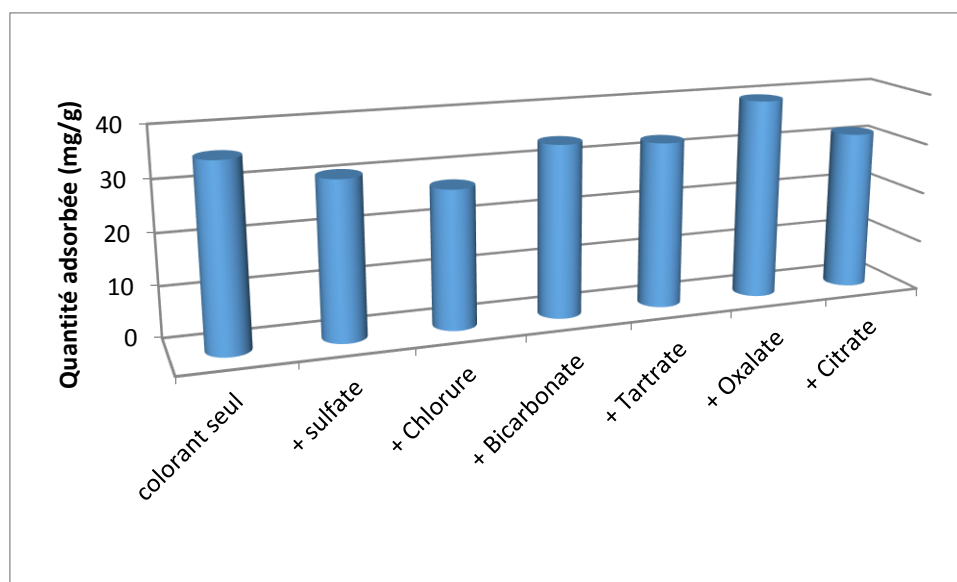


Figure 81: Effets des ions sur l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite. ($C_0=50\text{mg/L}$; $C_{\text{anions}}=100\text{mg/L}$; dose de la calcite = $0,5\text{g/L}$; $\text{pH}=6$)

Conclusion

Les résultats des essais d'élimination du Noir Acide 210 par adsorption, montrent qu'il s'adsorbe bien sur la bentonite à des pH très acide et sur la calcite dans le domaine de pH: 3-7. Dans les deux cas, l'adsorption du Noir Acide 210 augmente avec l'augmentation de la température. Les cinétiques d'adsorption suivent le modèle pseudo second ordre. L'isotherme expérimentale suit le modèle de Freundlich dans le cas de la calcite et le modèle de Langmuir dans le cas de la bentonite. La capacité maximale d'élimination du Noir Acide 210 par la calcite est supérieure 3 fois à celle obtenue par la bentonite. La présence des ions sulfate, chlorure, bicarbonate, citrate, oxalate et tartrate implique une diminution du pourcentage d'élimination du Noir Acide 210 dans le cas de la bentonite.

Références bibliographiques

- Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri A S., Monkade M., Lhadi E K., Bensitel M. 2014.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *Journal of aterials environmental Science*, 5, 1927-1939.
- Abbasi M., Asl N.R. 2008.** Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 942–947.
- Abidi N., Duplay J., Jada A., Balteweck R., Errais E., Semhi K., Trabelsi-Ayadi M. 2017.** Toward the understanding of the treatment of textile industries' effluents by clay: adsorption of anionic dye on kaolinite. *Arabian Journal of Geosciences*, 10, 373-387.
- Akar S.T., Uysal R. 2010.** Untreated clay with hugh adsorption capacity for effecctive removal. C.I. acid red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Chemical Engineering Journal*, 162, 591-598.
- Aksu I., Bazilevskaya E., Karpyn Z T. 2015.** Swelling of clay minerals in unconsolidated porous media and its impact on permeability. *Geographical Resarch Journal*,7, 1–13.
- Al Omari M.M.H., Rashid I.S., Qinna N.A ., Jaber A.M., Badwan A.A. 2016.** Calcium carbonate. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology Calcium Carbonate. ISSN 1871-5125, 41, 31–132.
- Alkan M., Çelikçapa S., Demirbaş O., Dogan M. 2005.** Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes Pigments*, 65, 251–259.
- ALothman Z. 2012.** A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5, 2874–2902. <http://dx.doi.org/10.1016/bs.podrm.2015.11.003>
- Alver E., Aysegül Ü. Metin. 2012.** Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal* ,200–202, 59–67.
- Ataman G. 1967.** La géochimie du bore et du gallium dans les minéraux argileux. *Chemical Geology*, 2, 297–309.
- Bailey L., Lekkerkerker H. N. W., Maitland G.C. 2015.** Smectite clay – inorganic nanoparticle mixed suspensions: phase behaviour and rheology. *Soft Matter*, 11, 222–236.
- Balaban R C., Vidal E L F., Borges M R. 2015.** Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. *Applied Clay Science*, 105–106 ,124–130.
- Bamroongwongdee C., Gaewkhem S., Siritrakul P. 2018.** Kinetics, Equilibrium, and thermodynamics of Methyl Orange Adsorption onto Modified Rice Husk. *Applied Science and Engineering Progress*, 11,185-197.
- Bathla A., Singla D., Pal B. 2019.** Highly efficient CaCO₃-CaO extracted from tap water distillation for effective adsorption and photocatalytic degradation of malachite green dye. *Materials Research Bulletin*, 116, 1–7.
- Baumer A., Ganteaume M., Bernat M. 1993.** Variations de la teneur en eau descoraux lors de la transformation aragonite → calcite. *Thermochimica Acta* 221, 255–262.
- Benguella A., Yacouta-Nour A. 2009.** Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 762 -771.

- Bergaya F., Jaber M., Lambert J-F. 2012.** Clays and Clay Minerals as Layered Nanofillers for (Bio) Polymers. *Green Energy and Technology*, 212, 41–75.
- Bergaya F., Lagaly G., vayer M. 2013.** Cation and anion exchange. *Developments in clay science*, 5, 333 –359.
- Berger C., Dandeu A., Carteret C., Humbert B., Muhr H., Plasari E., Bossoutrot J.M. 2009.** Relations for the determination of the polymorphic composition of calcium carbonate precipitated in saturated sodium chloride solutions, *Chemical Engineering Transactions*, 17, 68 –686.
- Bhattacharyya K G., Guptab S S., Sarma G K. 2013.** Kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics of adsorption of Congo red onto natural and acid-treated kaolinite and montmorillonite. *Desalination and Water Treatment*, 53, 530–542.
- Bouberka z., Kacha S., Kameche M., Elmaleh S., Derriche Z. 2005.** Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. *Journal of Hazardous Materials*, 119, 117–124.
- Bouberka Z., Khenifi A., Sekrane F., Bettahar N., Derriche Z. 2008.** Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, 136, 295–305.
- Brito D F., da Silva Filho E C., Fonseca M G., Jaber M. 2018.** Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6,7080–7090.
- Bulut E., Ozacar M., Şengil I A. 2008.** Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 613–622.
- Caglar B., Afsin B ., Tabak A ., Eren E. 2009.** Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, 149, 242–24 8.
- Chaari I., Fakhfakh E., Medhioub M., Jamoussi F. 2019.** Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 672-677.
- Chatterjee S., Chatterjee S., Chatterjee B. P., Guha A. K. 2011.** Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299, 146–152.
- Conci N.2020.** Molecular Biomineralization of Octo coral Skeletons: Calcite versus Aragonite. *Genome Biology and Evolution*, 11, 30683081.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. 2002.** Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology*, 182, 57–68.
- Crini G ., Badot P.M. 2008.** Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33,399 – 447.
- Dąbrowski A. 2001.** Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224.
- Dbik A., Bentahar S., El Khomri M., El Messaoudi N., Lacherai A. 2020.** Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using tunics of the corm of the saffron. *Materials Today: Proceedings*, 22, 134-139.
- Deb A., Kanmani M., Debnath A., Bhowmik K L., Saha B. 2019.** Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: Kinetic, isotherm and optimization of process parameters. *Ultrasonics – Sonochemistry*. 54, 290–301.

- Del Hoyo C., Dorado C, Rodríguez-Cruz M. S., Sánchez-Martín M. J. 2008.** Physico-chemical study of selected surfactant–clay mineral systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94 , 227–234.
- Dessalegne M., Zewge F., Mammo W., Woldetinsae G., Diaz I. 2018.** Effective fluoride adsorption by aluminum oxide modified clays: ethiopian bentonite vs commercial montmorillonite. *African journals online*, 32, 199-211.
- Dimirkou A., Ioannou A., Doula M. 2002.** Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonitehematite systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 37- 61.
- Dos Anjos V. E., Rohwedder J. R., Cadore S., Abate G., Grassi M. T. 2014.** Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science*, 99, 289–296.
- Dotto G .L., Rodrigues F.K., Tanabe E.H., Fröhlich R., Bertuol D.A., Martins T.R., Foletto E.L. 2016.** Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3230–3239.
- Emam E A. 2013.** Modified activated carbon and bentonite used to adsorb petroleum hydrocarbons emulsified in aqueous solution. *American Journal of Environmental Protection*, 2, 161-169.
- Erdogan Alver B., Alver Ö. 2012.** The investigation of the effect of thermal treatment on bentonites from Turkey with Fourier transform infrared and solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic methods. *Spectrochimica Acta. Part A*, 94, 331–333.
- Eren E. 2010.** Adsorption Performance and Mechanism in Binding of Azo Dye by Raw Bentonite. *Clean – Soil, Air, Water*, 38, 758–763.
- Eriksson R ., Merta J ., Rosenholm J. B.. 2008.** The calcite/water interface II. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326,396–402.
- Filippov L.O., Kaba O.B., Filippova I.V. 2019.** Surface analyses of calcite particles reactivity in the presence of phosphoric acid. *Advanced Powder Technology*, 30, 2117–2125.
- Fiume M. M., Boyer I., Bergfeld W. F., Belsito D. V., Hill R. A., Klaassen C. D., Liebler D. C., Marks J. G., Shank R. C., Slaga T. J., Snyder P. W., Andersen F. A. 2015.** Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, 34, 66S–129S
- Füger A., Bruggmann S., Frei R., Leis A., Dietzel M., V. Mavromatis. 2019.** The role of pH on Cr(VI) partitioning and isotopic fraction at ion during its incorporation in calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 265, 520-532.
- Galván-Ruiz M., Hernández J., Baños L., Noriega-Montes J., Rodríguez-García M.E. 2009.** Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21, 694-698.
- Gasmi N., Al-Mukhtara M., Kbir Ariguib N., Bergaya F. 2000.** La nature du cation compensateur et le comportement rhéologique des argiles: une dépendance intime. *Earth and Planetary Sciences*, 330,385–390.
- Geissbühler P ., Fenter P ., DiMasi E ., Srajer G., Sorensen L.B ., Sturchio N.C. 2004.** Three-dimensional structure of the calcite–water interface by surface X-ray scattering. *Surface Science*, 573, 191–203.
- Ghosh D., Bhattacharyya K G. 2002.** Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295–300.

- Gibbs G., Tobin J.M., Guibal E. 2003.** Sorption of Acid Green 25 on Chitosan: Influence of Experimental Parameters on Uptake Kinetics and Sorption Isotherms, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1073–1080.
- Gomes L., Miwa Douglas W., Malpass G.R.P., Motheo A.J. 2011.** Electrochemical Degradation of the Dye Reactive Orange 16 using Electrochemical Flow-Cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 1299-1306.
- Gomez V., Larrechi M.S., Callao M.P. 2007.** Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69 , 1151–1158.
- Gomri F., Boutahala M., Zaghouane-Boudiaf H., Korili S A., Gil A. 2016.** Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. *Desalination and Water Treatment*, 57, 26240–26249.
- Gorna K., Hund M., Vućak M., Gröhn F., Wegner G. 2008.** Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers, *Materials Science and Engineering A*, 477, 217–225.
- Gupta V K., Suhas. 2009.** Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Ho Y. S., Mckay G., 1998.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34, 451-465.
- Hu J., Deng W., Chen D. 2017.** Ceria Hollow Spheres As an Adsorbent for Efficient Removal of Acid Dye. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 3570 –3582.
- Hu Q H., Qiao S Z., Haghseresh F., Wilson M A., Lu G Q. 2006.** Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 733-738.
- Hussain S., Ullah Z., Gul S., Khattak R., Kazmi N., Rehman F., Khan S., Ahmad K., Imad M., Khan A. 2016.** Adsorption Characteristics of Magnesium-Modified Bentonite Clay with Respect to Acid Blue 129 in Aqueous Media. *Polish Journal of Environmental. Studies*, 25, 1947-1953.
- Ibrahim M M., El-Molla S. A., Ismail S. A. 2018.** Influence of γ and ultrasonic irradiations on the physicochemical properties of CeO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃ for textile dyes removal applications. *Journal of Molecular Structure*, 1158, 234-244.
- Jaafarzadeh N., Takdastan A., Jorfi S., Ghanbari F., Ahmadi M., Barzegar G. 2018.** The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 462 –470.
- Jian-min R., Si-wei W., Wei J. 2010.** Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 41, 790-795.
- Kacha S., Ouali M S., Elmaleh S. 1997.** Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite des sels d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau* , 2, 233-246.
- Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Siegesmund S., Ufer K. 2010.** N₂-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 275–282.
- Kim TY, Cho SY. 2005.** Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22:691–6.
- Kim Y.W., Kim J.H., Moon D.H., Shin H.J. 2018.** Adsorption and precipitation of anionic dye Reactive Red 120 from aqueous solution by aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 101–108.
- Konta J. 1995.** Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10, 275-335.
- Kosmulski M. 2009.** pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, 439–448.

- Kulhánková L., Čapková P., De Valle V R., Poyato J., Pérez-Rodríguez J L., Lerf A. 2008.** Surface and interlayer structure of vermiculite intercalated with methyl viologen. *Journal of Molecular Modeling*, 14, 1183–1189.
- Langmuir I., 1918.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40: 1361-1403.
- Lian L., Guo L., Guo C. 2009.** Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 126–131.
- Loeppert R. H., Suarez D. L. 1996.** Carbonate and Gypsum. Chapter 15, *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, 677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711, USA. *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods--SSSA Book Series*, 677, 437-474.
- Luckham P F., Rossi S. 1999.** The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43–92.
- Luo N., Wei D.Z., Shen Y.B., Liu W.G., Gao S.L. 2018.** Effect of calcium ion on the separation of rhodochrosite and calcite. *Journal of Materials Research and Technology*, , 96-101.
- Ma X., Li L., Yang L., Su C., Wang K., Yuan S., Zhou J. 2012.** Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 467–477.
- Ma Y., Xu Z., Guo T., You P. 2004.** Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 283–288.
- Maglione G., Carn M. 1975.** Spectres infrarouges des minéraux salins et des silicates néoformes dans le bassin tchadien. *Orstom, Géologie*, 10, 3-9.
- Mailafiya M. M., Kabeer A., Danmaigoro A, Chiroma A.M., Bin Abdul Rahim E., Aris Mohd Moklas M., Abu Bakar Zakaria Z. 2019.** Cockle Shell-Derived Calcium Carbonate (Aragonite) Nanoparticles: A Dynamite to Nanomedicine. *Applied Sciences*, 9(14), 2897.
- Maisanaba S., Pichardo S., Puerto M., Gutiérrez-Praena D., Cameán A.M., Jos A. 2015.** Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. *Environmental Research*, 138, 233–254.
- Maison T., Laouafa F., Fleureau J M., Delalain P. 2009.** Analyse aux échelles micro et macroscopique des mécanismes de dessiccation et de gonflement des sols argileux. 19^{ème} Congrès Français de mécanique (Marseille).
- McKay G., Ho Y.S., 1999.** The sorption of lead (II) on peat. *Water research*, 33, 578–584.
- Mekatel E.H., Amokrane S., Aid A., Nibou D., Trari M. 2015.** Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 336–344.
- Mekhamer W.K . 2010.** The colloidal stability of raw bentonite deformed mechanically by ultrasound. *Journal of Saudi Chemical Society*, 14, 301 –306.
- Merabet S .2016.** Etude de l'Interaction des ions Cr(III) avec des Surfaces Solides dans l'Environnement et le Traitement des Eaux. Thèse de Doctorat. Université Frères Mentouri Constantine.
- Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F. 2015.** Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 6, 699-712.
- Mukasa-Tebandeke I Z., Sebuwufu1 P J M S., Nyanzi1 S A., Schumann A., Nyakairu1 G W A ., Ntale M., Lugolobi F. 2015.** The Elemental, Mineralogical, IR,

DTA and XRD Analyses Characterized Clays and Clay Minerals of Central and Eastern Uganda. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 5, 67-86.

Murray H H. 2007. Introduction. In: Murray, H.H. (Ed.), *Developments in Clay Science*, Elsevier Science, The Netherlands. *Applied Clay Mineralogy*, 1st Edition, 2, 1–6.

Nancollas G.H., Kazmierczak T.F., Schuttringer E. 1981. A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth: The influence of scale inhibitors, *Corrosion*, 37, 76 – 81.

Nandi B.K., Goswami A., Purkait MK. 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *kinetic and equilibrium studies, Applied Clay Science*, 42, 583–590.

Ndlovu B., Forbes E., Farrokhpay S., Becker M., Bradshaw D., Deglon D. 2014. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, 55, 190–200.

Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van der MeerenP., Verstraete W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53, 655-665.

Olin H.L., Gauler J V. 1983. The use of bentonite clays in water treatment. *Journal American Water Works Association*, 30,498- 506.

Oussalah A., Boukerroui A ., Aichour A ., Djellouli B. 2019. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 854 –862.

Ozcan A S., Erdem B., Ozcan A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266, 73-81.

Özcan A S., Erdem B., Özcan A. 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 44–54.

Ozcan A., Omeroglu C., Erdogan Y., Ozcan S. 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye reactive blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173-179.

Paquette J., Reeder R.J. 1995. Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 735-749.

Patel H. A., Somani R. H., Bajaj H.C., Jasra. R.V. 2007. Synthesis and characterization of organic bentonite using Gujarat and Rajasthan clays. *Current Sciences*, 92, 1004-1009.

Pédro G. 1994. Les minéraux argileux, dans *Pédologie*. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour. Masson, Paris,

Piccin J. S., Feris L. A., Cooper M., Gutterres, M. 2013. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, 873–882.

Plant L.J., House W.A . 2002. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203, 143–153.

Puhakka E., Li X., Ikonen J., Siitari-Kauppi M. 2019. Sorption of selenium species onto phlogopite and calcite surfaces: DFT studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 227,130-553.

Putra E K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S. 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43, 2419–2430.

- Qu B., Zhou J., Xiang X., Zheng C., Zhao H., Zhou X.. 2008.** Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 704–709.
- Rao W., Piliouras P., Wang X., Guido A., Kugler K., Sieren B., Wang L., Lv G., Li Z. 2020.** Zwitterionic dye rhodamine B (RhB) uptake on different types of clay minerals. *Applied Clay Science*, 197, 105790.
- Reinholdt M X., Hubert F., Faurel M., Tertre E., Razafitianamaharavo A., Francius G., Prêt D., Petit S, Béré E, Pelletier M., Ferrage E. 2013.** Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Applied Clay Science*. 77-78, 18-32.
- Renault P., Cazevielle P., Verdier J., Lahlah J., Clara C., Favre F. 2009.** Variations in the cation exchange capacity of a ferralsol supplied with vinasse, under changing aeration conditions Comparison between CEC measuring methods. *Geoderma*, 154, 101–110.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. 2001.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Roulia M, Vassiliadis A A. 2005.** Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 37–44.
- Saeed M., Munir M., Nafees M., Shah S S A., Ullah H., Waseem A. 2020.** Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291, 109-697.
- Saehr D., Le. Dred R., Hoffner D. 1978.** Contribution à l'étude des interactions vermiculite- colorants cationiques. *Clay minerals*, 13, 411-425.
- Seifarth O., Lippert G., Dabrowski J., Lupina G, Mehr W. 2011.** Graphene directly grown on SiO₂-based insulators. *Conference Paper Dresden, Germany*, 1–4.
- Serratos J M., Rausell-Colom J A., Sanz J. 1984.** Charge density and its distribution in phyllosilicates: effect on the arrangement and reactivity of adsorbed species. *Journal of Molecular Catalysis*, 27, 225–234.
- Shahwan T., Üzümlü Ç., Eroğlu A E ., Lieberwirth I. 2010.** Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Applied Clay Science*, 47, 257–262.
- Shariatmadari H., Mermut A R., Benke M B. 1999.** Sorption of selected cationic and neutral organic molecules on palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 47, 44–53.
- Sharma P., Borah D J., Das P., Das M R. 2015 .** Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 57,8372–8388.
- Shen Y., Xie A., Chen Z., Xu W., Yao H., Li S., Huang L., Wu Z., Kong X. 2007.** Controlled synthesis of calcium carbonate nanocrystals with multi-morphologies in different bicontinuous microemulsions, *Materials Science and Engineering A*, 443, 95–100.
- Smyth J.R., Ahrens T.J. 1997.** The crystal structure of calcite. *Geophysical Research Letters*, 24, 1595-1598.
- Soldati A., Glatzel P., Jacob D. E. 2016.** Manganese incorporation into mussel shells elucidated using X-ray emission spectroscopy. *Researchgate*, 1-4.
- Somasundaran P., Agar G.E.. 1967.** The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 433-440
- Sun Y., Li Y., Xu Y., Liang X., Wang L. 2015.** In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite. *Applied Clay Science*, 105, 200–206.

- Swainson I.P. 2008.** The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery, South Australia. *American Mineralogist*, 93, 1014–1018.
- Tahir S.S, Rauf N. 2006.** Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- Tardy Y., Duplay J., Lassin A. 2001.** Énergies d’hydratation et stabilité thermodynamique des minéraux argileux. I. Cas d’une argile fictive moyenne. *Comptes Rendus de l’Académie Des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 332, 251–257.
- Tehrani-Bagha A R., Nikkar H., Mahmoodi N M., Markazi M., Menger F M. 2011.** The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266, 274–280.
- Temkin M.J., Pyzhev V. 1940.** Recent modifications to Langmuir isothermes. *Acta physiochim USSR*, 12, 217-225.
- Tikhomirova I.T., Ramazanova G.R. , Apyari V.V.2018.** Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects. *Microchemical Journal*, 143, 305–311.
- Turabik M. 2008.** Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 52–64.
- Vhangwele M., Mugeru G.W., 2015.** The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2416–2425.
- Wang C ., Liu Y ., Bala H., Pan Y., Zhao J ., Zhao X., Wang Z. 2007.** Facile preparation of CaCO_3 nanoparticles with self-dispersing properties in the presence of dodecyl dimethyl betaine”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297, 179 – 182.
- Worden R.H., Morad S. 2003.** Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. *International Association of Sedimentologists, Special Publication*, 34, 3–41.
- Xiang L., Xiang Y., Wen Y., Wei F. 2004.** Formation of CaCO_3 nanoparticles in the presence of terpineol, *Materials Letters*, 58, 959 – 965.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M..2014.** Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yang W., Zheng Y., Zaoui A. 2015.** Swelling and diffusion behaviour of Na-vermiculite at different hydrated states. *Solid State Ionics*, 282 ,13 –17.
- Yuan P.Q., Cheng Z.M ., Zhou Z.M ., Yuan W.K ., Semiat R. 2008.** Zeta potential on the anti-scalant modified sub-micro calcite surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 328, 60–66.
- Zhang H. B ., Chen N. H., Tong Z. F., Liu Q.F.,Tang Y.K.,Zhou Z.L., Shi H.Z., 2017.** Adsorption of Methylene Blue and Congo Red on Bentonite Modified with CaCO_3 . *Key Engineering Materials*, 727, 853–858.
- Zhirong L., Azhar Uddin M D., Zhanxue S. 2011.** FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 1013–1016.
- Zhu L., Ma J. 2008.** Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process. *Chemical Engineering Journal*, 139, 503–509.

Chapitre III
Elimination du Noir Acide
210 par échange d'ions

III.1. L'échange d'ions

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de processus chimiques qui peuvent être divisés en trois catégories principales: substitution, séparation et élimination des ions. Un ion précieux comme le cuivre peut être récupéré de la solution et remplacé par un autre d'une moindre valeur. De même, un ion toxique comme le cyanure peut être retiré de la solution et remplacé par un ion non toxique. Dans une solution mélange, les ions sont séparés en faisant passer la solution à travers une colonne contenant des billes d'une résine échangeuse d'ions. En utilisant une combinaison d'une résine cationique sous forme H^+ et d'une résine anionique sous forme OH^- , tous les ions d'une solution sont éliminés (**Dardel et al., 2005**).

La découverte de l'échange d'ions remonte au milieu du XIX^e siècle lorsque Thomson et Way remarquèrent que le sulfate d'ammonium était transformé en sulfate de calcium après percolation à travers un tube rempli de terre. En 1905, Gans adoucit l'eau pour la première fois en la faisant passer dans une colonne d'aluminosilicate de sodium pouvant être régénérée avec une solution de chlorure de sodium. En 1935, Liebknecht et Smit ont découvert que certains types de charbon pouvaient être sulfonés pour donner un échangeur de cations stable chimiquement et mécaniquement. Adams et Holmes ont produit les premiers échangeurs synthétiques de cations et d'anions par polycondensation de phénol avec une forme aldéhyde et une polyamine, respectivement. Actuellement, les aluminosilicates et les résines phénol-formaldéhyde sont réservés à des applications spéciales et le charbon sulfoné a été remplacé par du polystyrène sulfoné. La première résine à base de polystyrène a été inventée par Alelio en 1944. Deux ans plus tard, McBurney produisait des résines échangeuses d'anions en polystyrène par chlorométhylation et amination de la matrice. Les échangeurs d'anions connus jusqu'alors étaient faiblement basiques et ne prenaient que des acides minéraux forts. Les nouvelles résines produites par le procédé McBurney étaient des bases plus fortes et pouvaient adsorber des acides faibles tels que le dioxyde de carbone ou la silice, permettant ainsi une déminéralisation complète de l'eau d'une pureté que l'on ne pouvait obtenir auparavant que par plusieurs distillations au platine (**Dardel et al., 2005**).

III.1.1. Classification des résines échangeuses d'ions

Les échangeurs d'ions les plus importants sont les résines organiques échangeuses d'ions. Ce sont des gels typiques. Leur charpente, dite matrice, est constituée d'un réseau irrégulier, macromoléculaire, tridimensionnel de chaînes hydrocarbonées.

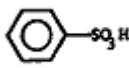
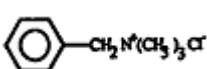
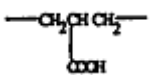
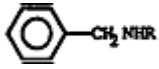
Les résines d'amine qui avaient été développées avec des composés tels que la m-phénylènediamine n'étaient capables d'échange d'anions que si l'amine était protonée; ce qui limitait leur utilisation aux solutions acides. La présence de sites d'ammonium quaternaire liés de manière covalente sur le polymère a permis l'échange d'anions à partir de solutions neutres et alcalines, puisque la charge positive sur l'azote ne dépendait pas de la protonation. Ces résines étaient appelées résines à base forte afin de les distinguer des résines à base faible qui avaient des sites amine tertiaire dans des solutions alcalines.

L'ajout de ligand d'acide sulfonique était un ajout important aux polymères phénol-formaldéhyde et son immobilisation sur des billes de polystyrène a conduit au développement de résines échangeuses d'ions d'acide fort. Le ligand d'acide carboxylique est un acide beaucoup plus faible et il pourrait être immobilisé par la polymérisation de l'acide méthacrylique. Les résines échangeuses de cations ont des groupes acide sulfonique, carboxylique, phosphorique.

Le comportement d'échange d'ions des résines est principalement déterminé par les groupes ioniques fixes. La nature chimique de ces groupes affecte grandement les équilibres d'échange d'ions. Le facteur important est la force acide ou basique des groupes. Les groupes acides faibles tels que $-\text{COO}^-$ sont ionisés uniquement à pH élevé. À faible pH, ils se combinent avec H^+ , pour former un groupement COOH non dissocié, et n'agissent donc plus comme des charges fixes. Cependant, les groupes acides forts tels que $-\text{SO}_3^-$ restent ionisés même à faible pH. De même, les groupes à base faible tels que $-\text{NH}_3^+$, perdent un proton, formant NH_2 non chargé, alors que les groupes à base forte tels que $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ restent ionisés même à pH élevé. En raison de la neutralisation progressive de la charge fixe avec un pH décroissant ou croissant, la capacité opérationnelle des résines d'acide faible et de base faible dépend du pH (**Helfferich., 1995**). Ainsi, les résines échangeuses d'ions ont été classées sur la base de la charge du contre-ion échangeable et de la force ionique de l'ion lié. Quatre principaux types de résines échangeuses d'ions peuvent être distingués: (1) les résines échangeuses de cations type acide fort, contenant des groupes $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ou les sels correspondants, (2) les résines échangeuses de cations type acide faible, contenant des groupes $-\text{COO}^-\text{H}^+$ ou les sels correspondants, (3) les résines échangeuses d'anions type base forte avec des groupes

ammonium quaternaire $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ et des groupes amine tertiaire $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+\text{Cl}^-$, (4) les résines échangeuses d'anions type base faible avec des groupes amine primaire ($-\text{NH}_2$), secondaire ($=\text{NH}$) ou amine tertiaire ($\equiv\text{N}$), sous forme chlorure ou hydroxyde (Wolowicz et hubicki., 2010). Le Tableau 49, présente quelques exemples de résines échangeuses d'ions.

Tableau 49: Les différents types de résines rencontrés

Type de résine	Groupe actif	Type de résine	Groupe actif
Cationique type acide fort	Acide Sulfonique 	Anionique forte base	Ammonium quaternaire 
Cationique type acide faible	Acide carboxylique 	Anionique faible base	Ammonium secondaire 

III.1.2. Propriétés des résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions Amberlite et Amberlyst sont stables dans une large gamme de conditions. Dans le cas des résines échangeuses de cations, des produits tels que l'Amberlite IRA120 et les Amberlysts 15 sont stables jusqu'à 150 °C. L'Amberlyst XN-1011 présente une stabilité thermique à des températures proches de 175°C-200°C. Les échangeurs d'anions à base faible tels que l'Amberlite A21, sont limités à une température inférieure à 100°C, et les échangeurs d'anions à base forte tels que l'Amberlite IRA400 et l'Amberlyst A26 sous forme d'hydroxyle ne peuvent pas être utilisés pendant des périodes prolongées au-dessus de 60°C (Pitochelli 1973). Le Tableau 50, résume les températures de stabilité de quelques résines échangeuses d'ions.

Tableau 50: Stabilité thermique de certaines résines échangeuses d'ions (Pitochelli 1973)

Résine échangeuse d'ions	Température de stabilité
IRA120 et Amberlite 15	≤150 °C
Amberlite A-21	≤100°C
Amberlyst 35	120°C
IRA910	40°C

Les capacités d'échange des résines diffèrent largement selon le type de groupe actif et le degré de réticulation. Le nombre de groupes ioniques fixes détermine la capacité d'échange ionique. La capacité d'échange des résines est définie comme la quantité du contre-ion H^+ pour les résines cationiques et OH^- pour les résines anioniques, qu'une résine peut accumuler (**Dorfner, 1991**). La capacité exprimée en milliéquivalents par gramme de résine sèche peut être déterminée par dosage acidimétrique en retour (**Bartoli et al., 1975**). Le Tableau 51, présente des valeurs de capacité d'échange de certaines résines échangeuses d'ions.

Tableau 51: Capacités d'échange de certaines résines échangeuses d'ions

Résines anioniques				Référence
Résine	Structure de la matrice	Groupe Fonctionnel	Capacité d'échange (meq/g)	
IRA400	Polystyrène DVB	$-N+R_3$	2,6–3	Di Girolamo et al., 1996
IRA958	Acrylic-DVB	$-N(CH_3)^{3+}$	2,6	Di Girolamo et Marchionna., 2001
Amberlyst A26	Styrene-DVB	$-N(CH_3)^{3+}$	4,4	Philadelphie., 1972
IRA458	Acrylique réticulé	$-N(CH_3)^{3+}$	1,25	Wolowicz et Hubicki., 2001
IRA402	Styrène-DVB	$-N^+(CH_3)_3$	1,3	Leszczyńska et Hubicki., 2009
Résines cationiques				
Amberlyst 15	Styrene-DVB	$-SO_3H$	4,8	Philadelphie., 1972
Amberlyst 35	Styrene-DVB	$-SO_3H$	5,2	Di Girolamo et Marchionna., 2001
IR-120	Styrene-DV	$-SO_3H$	5	Philadelphie., 1972
Amberlite IR-124	Styrene-DVB	$-SO_3H$	5	Philadelphie., 1972

III.1.3. Utilisation des résines échangeuses d'ions dans l'élimination des colorants

Les méthodes d'échange d'ions proprement dites, peuvent dans un certain sens être vues en contraste avec les méthodes chimiques classiques, par lesquelles les espèces ioniques peuvent être soit éliminées, soit récupérées (**Dorfner., 1991**). Les méthodes d'échange d'ions les plus fréquemment utilisées sont résumées dans le Tableau 52.

Tableau 52: Méthodes d'échange d'ions

Processus	Exemples	Référence
Élimination des impuretés ioniques et des substances toxiques	Dénitration des eaux	Dore et al.,1986
	Elimination du chrome hexavalent	Meshram et al., 2018
	Récupération de l'acide lactique	Halilibrahimoğlu et al., 2019
Séparation d'espèces ioniques ou ioniques et non ioniques	Séparation sélective du mercure	Nabi et al., 1995
Conversion de sels en acides ou d'un sel en un autre	Carbonylation du méthanol en formiate de méthyle catalysé	DI Girolamo et al., 1996

L'échange d'ions est un procédé efficace pour l'élimination des colorants grâce à des fortes interactions ioniques entre les colorants hydrolysés et les groupements fonctionnels des résines (**Ahmad et al., 2015**).

Plusieurs études sur l'élimination des colorants par échange d'ions ont été réalisées. Différentes résines ont été utilisées pour l'élimination de l'Orange Acide. Des capacités d'échange maximales de 161,3 mg/g (pH: 7,64), 74,4 mg/g (pH: 6,5), 1279,2 mg/g et 1370 mg/g ont été enregistrées par les résines Amberlite IRA 402 (**Santander et al., 2020**), IRA 400 (**Behera et al., 2017**), IRA478RF (**Wawrzkievicz., 2012**) et Ambertlite IRA 958, respectivement (**Greluk et Hubicki., 2011**). Un pourcentage d'élimination du Rouge Congo de 99,99% a été obtenue par utilisation de la résine IRA 400 à pH: 4,5 avec un temps d'équilibre de 180min et une dose de résine de 0,5g (**Sinha et al., 2017**). Le Bleu Direct 71 a été éliminé avec des capacités d'échange maximales de 90,9 mg/g, 470,6 mg/g, 420,4 mg/g, 523,6 mg/g, 48,4 mg/g, 1630,6 mg/g et de 778,2 mg/g par les résines

Amberlite IRA 67, Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 50, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 958 et Amberlite IRA 900, respectivement (**Wawrzkiwicz., 2014**). En utilisant la résine Amberlite IRA 900, les colorants Noir Réactif 5, Rouge Réactif 2 et Rouge Réactif 120 ont été éliminés avec des capacités d'échange maximales de 1351,83 mg/g, 1399,46 mg/g et de 692,34 mg/g, respectivement (**Greluk et Hubicki., 2013**). L'élimination du Noir Remazol B a été réalisée à l'aide des résines échangeuses d'anions faiblement basiques, Amberlite IRA67 et Lewatit MonoPlus MP 62 avec des capacités d'échange maximales de 66,4 mg/g et de 796,1 mg/g, respectivement (**Wawrzkiwicz et Hubicki., 2011**). L'élimination du colorant Noir Réactif 5 a été réalisée en utilisant des résines échangeuses d'ions Amberlite IRA 458 et Amberlite IRA-958 avec des capacités maximales respectives de 1295,93 mg/g et de 1723,964 mg/g (**Greluk et Hubicki., 2010**). Une capacité d'échange maximale de 83,303 mg/g a été obtenue par l'utilisation de la résine anionique macroporeuse Purolite A-850, lors de l'élimination du Bleu Acide 29 (**Wawrzkiwicz et Hubicki., 2010**). L'élimination du Jaune Brillant (colorant anionique) par les résines IRA958, IRA67 et IRA402 a donné les capacités d'échange maximales de 9.1×10^{-4} mol/g, 6.12×10^{-4} mol/g et 4.38×10^{-5} mol/g, respectivement (**Leszczyńska et Hubicki., 2009**). Une capacité d'échange maximale de 500 mg/g a été obtenue en utilisant une résine de type base faible acrylique avec des groupes fonctionnels éthylènediamines (A1) pour l'élimination du colorant Vert Acide 9 (colorant anionique) (**Dulman et al., 2009**). Le Tableau 53, résume les travaux d'élimination de certains colorants par différentes résines.

Tableau 53: Exemples d'études de l'élimination de colorants par des résines échangeuses d'ions dans la littérature

Résine	Colorant	Type de colorant	Référence
Résine cationique Amberlite IRA402	Méthyle Orange	Colorant anionique	(Santander et al., 2020)
Résine cationique magnétique modifiée par ligand Mp (GMA-EGDMA) -TAA	Vert Réactif 5 Marron Réactif 10	Colorants réactifs	(Bayramoglu, et al., 2017)
Résine échangeuse d'anion IRA400	Méthyle Orange	Colorant anionique	(Behera et al., 2017)
Résine anionique IRA400	Rouge Congo	Colorant azoïque	(Sinha et al., 2017)
Résine échangeuse d'anions magnétique	Colorants textile	Colorant textile	(Yang, et al., 2015)

Amberlite IRA 67, Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 958, Lewatit MonoPlus MP 500 et Lewatit MonoPlus M 500	Bleu Direct 71	Colorant direct	(Wawrzkievicz., 2014)
Résine anionique Amberlite IRA-900	Noir Réactif 5 Rouge Réactif 2 Rouge Réactif 120	Colorants réactifs	(Greluk et Hubicki., 2013)
Amberlite IRA 478RF	Orange Acide 7 Noir Réactif5 Bleu Direct 71	Colorant anionique Colorant réactif Colorant directe	Wawrzkievicz., 2012)
Résines échangeuses d'anions faiblement basiques Amberlite IRA 67 et Lewatit MonoPlus MP 62	Remazol Noir B	Colorant réactif	(Wawrzkievicz, Hubicki., 2011)
Résine échangeuse d'anions macroporeuse fortement basique Amberlite IRA-958	Orange acide 7	Colorant anionique	(Greluk et Hubicki., 2011)
Résine échangeuse d'anions Amberlite IRA-458 and Amberlite IRA-958	Noir réactif 5	Colorant azoïque	(Greluk et Hubicki., 2010)
Résine échangeuse d'anions fortement basique de structure macroporeuse	Bleu Acide 29	Colorant azoïque anionique	(Wawrzkievicz et Hubicki., 2010)
Echangeuse d'anions faiblement basique IRA67 Echangeuses d'anions fortement basique Amberlite IRA-958, Amberlite IRA-402	Jaune brillant	Colorant azoïque	(Leszczyńska et Hubicki., 2009)
Dérivés de Calix [n] arene	Bleu Evans Bleu Direct 15 Bleu ciel chicago	colorants azoïques, anioniques	(Yilmaz Ozmen et al., 2007)
Résine anionique IRA400	Naphtol Bleu – noir	Colorant azoïque anionique	(Nabi et al., 2006)

III.2. La résine Amberlite IRA400

L'Amberlite IRA-400, est une résine échangeuse d'anions macroporeuse fortement basique, La fonctionnalité de la résine est due à la fonction ammonium quaternaire. Cette résine est constituée d'un squelette polystyrène-divinylbenzène à fonctionnalité triméthylammonium ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{OH}^-$) (Traboulsi et al., 2012). Selon le fabricant et le pays d'origine, l'Amberlite IRA400 est connue sous le nom de Dowex TM 1 X-8 (Dow Chemical Company), AG1 X-8 (Bio-Rad Laboratories USA), Deacidite FF (UK), AV-17 (ex-URSS), Diaion SA100 (Japon), GS-300 et A-23 (Inde). Bien que la structure chimique exacte et la distribution de la taille des billes de ces résines soient différentes, elles sont toutes construites sur une matrice de polystyrène divinylbenzène avec la présence d'un groupe ammonium quaternaire (Baidak et laverne., 2010). La Figure 82 présente la structure de la résine IRA400.

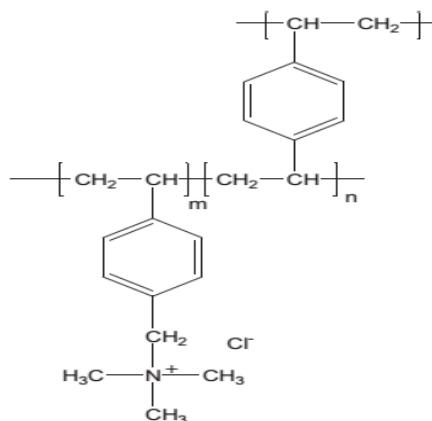


Figure 82: Structure chimique de la résine Amberlite TM IRA400 (Baidak et LaVerne., 2010)

Plusieurs procédés ont été testés en utilisant l'Amberlite IRA-400. La récupération de l'acide lactique, qui se produit dans les solutions aqueuses lors des procédés de fermentation, par la résine IRA400 avait atteint une capacité maximale de 1010 mg/g (Halilibrahimoğlu et al., 2019). La résine IRA400 a été utilisée comme catalyseur dans la carbonylation du méthanol en formiate de méthyle (Di Girolamo et al., 1996). L'utilisation de l'Amberlite IRA400 a permis la récupération des polyphénols des rhizomes de gingembre (Datta et al., 2011). Elle a été utilisée dans l'échange phosphate/bromure (Mustafa et Hussain., 1989). Elle a été utilisée pour l'adsorption de l'aurocyanure (Vernon et al., 1992). Dans le traitement des eaux, la résine IRA400 a été utilisée dans l'élimination du chrome hexavalent des effluents miniers (Meshram et al., 2018). La capacité d'élimination des nitrates par la résine IRA400 a atteint 769,2 mg/g

(Chabani et al., 2006). Concernant les colorants, elle a été utilisée dans l'élimination du Méthyl Orange avec une capacité de 74,4 mg/g (Behera et al., 2017) et du Rouge Congo avec une capacité de 204,08 mg/g (Sinha et al., 2018) ainsi qu'à l'élimination du Jaune de Titane (Khan et al., 2009).

III.2.1. Caractérisation de la résine IRA400 utilisée

La résine Amberlite IRA400 utilisée est un produit commercial (Figure 83). Ses propriétés sont illustrées dans le Tableau 54.



Figure 83: Résine IRA400 utilisée

Tableau 54: Caractérisation de la résine IRA400

Groupe fonctionnel	Ammonium quaternaire
Matrice	Copolymère de polystyrène divinylbenzène
Forme physique	Perles translucides blanc
Capacité d'échange d'ions	1,40 meq /ml (forme Cl ⁻)
Capacité d'échange de masse sèche (chabani et al., 2006)	2.6–3 eq/ kg

Le spectre ATR-FTIR de la résine IRA400 utilisée (Figure 84), révèle la présence d'une bande vers 2942 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'étirement asymétriques C - H de CH₂ et CH₃ dans CH₃-N et une bande à 2466 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'étirement de C_{sp³}-H lié à l'azote quaternaire N⁺(CH₃)₃ · · Cl⁻. La bande observée à 1660,4 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'étirement de C=C des noyaux de benzène et aux vibrations de déformation de CH₂ N⁺ (CH₃)₃ · · Cl⁻. La présence d'une bande à 1206,6 cm⁻¹ est caractéristique de la liaison C-N aliphatique tertiaire. La bande d'absorption observée à 919,4 cm⁻¹ correspond aux vibrations de CH₃ et vibrations d'étirement CCN

symétriques $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$ (Traboulsi et al., 2012). Le Tableau 55, résume les bandes ATR-FTIR de la résine IRA400 et leur attribution.

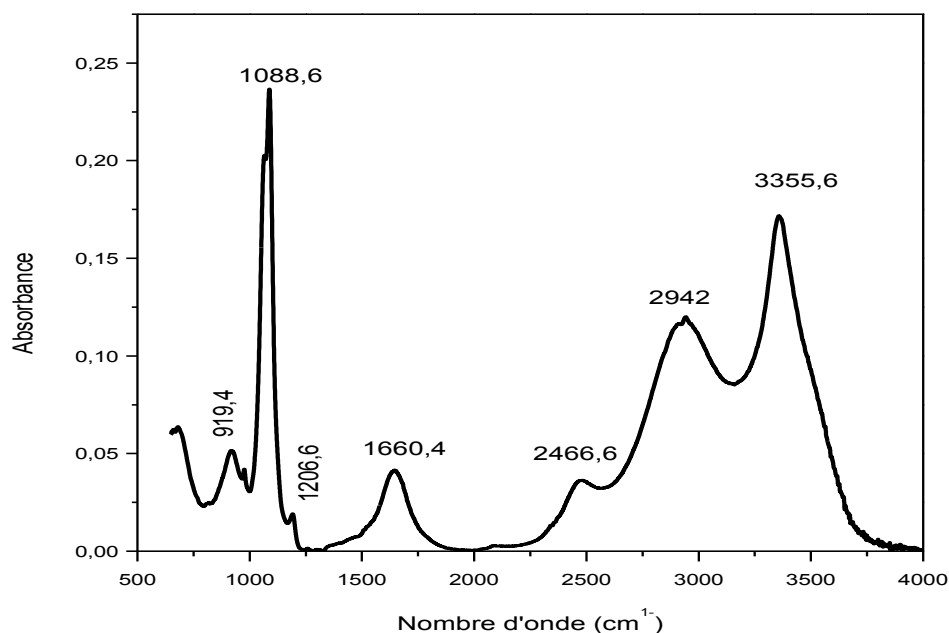


Figure 84: Spectre ATR-FTIR de la résine IRA400 utilisée

Tableau 55: Attribution des bandes ATR-FTIR de la résine IRA400.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison
3355,6	CH
2942	CH de C sp ³
2466,6	C _{sp} ³ -H
1660,4	C=C
1206,6	C-N
1088,6	C-N
919,4	C-H aromatique

L'évolution de la perte de masse de la résine IRA400 en fonction de la température est présentée dans la Figure 85. Une perte de 15 % est observée à température < 200°C. Cette perte est accompagnée des pics endothermiques observés à 85°C et 109°C, qui correspondent au polyvinyl et au polystyrène respectivement (Scanlan., 1990). Deux autres pics endothermiques sont observés à température supérieur à 200°C. Dans ce domaine, la perte de masse est plus prononcée à température supérieure à 750°C. Une perte de masse globale de 20% est enregistrée.

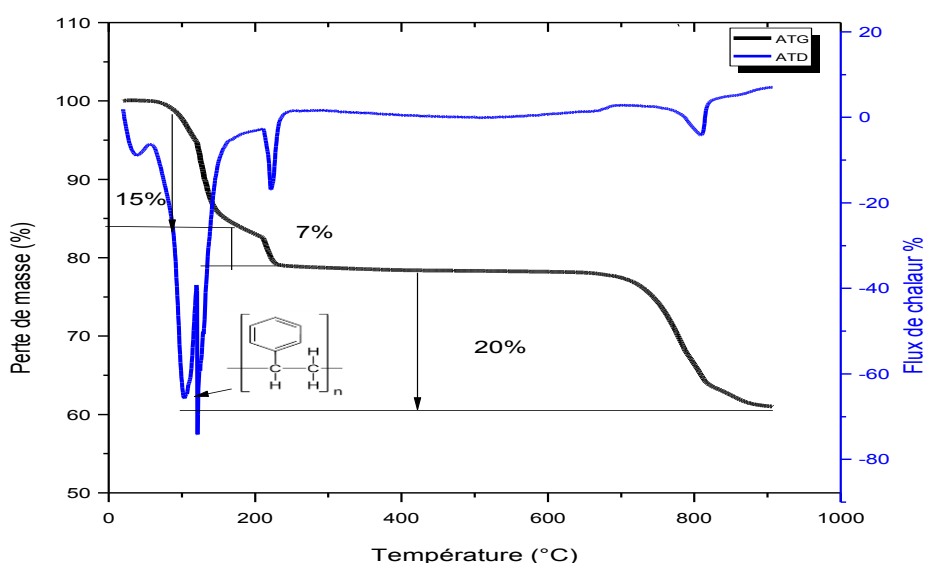


Figure 85: Spectre ATG /ATD de la résine IRA400 utilisée

III.3. Elimination du Noir Acide par la résine IRA400

Les paramètres étudiés et les conditions opératoires sont résumés dans le Tableau 56. Les solutions mélanges sont préparées par la combinaison de la solution du Noir Acide 210 et une dose de la résine IRA400. Le pH initial des mélanges est ajusté à l'aide des solutions de NaOH et/ou HCl. Les mesures de pH sont réalisées en utilisant un pH mètre pH M 210 équipé d'une électrode de verre combinée. Les suspensions formées sont agitées pendant la période de temps désirée; les pH d'équilibre sont mesurés et les suspensions sont centrifugées à 3000 tours/minute durant 15 minutes. Le Noir Acide 210 est dosé dans les surnageant récupérés par spectrophotométrie UV-visible à 462 nm.

Tableau 56: Essais d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400

Essais	Conditions opératoires
Effet du pH	10 mg/L ≤ Concentration initiale du Noir Acide 210 ≤ 50mg/L, temps de contact: 60 minutes.
Effet de la vitesse d'agitation	Concentration initiale du colorant Noir Acide 210: 10 et 50 mg/L
Effet de la température	Concentration initiale du colorant Noir Acide 210: 10 et 50 mg/L; temps de contact: 60 minutes.
Effet du temps de contact	10 mg/L ≤ Concentration initiale du Noir Acide 210 ≤ 50mg/L
Effet de la concentration initiale du colorant	pH optimal; temps d'équilibre.
Effet des ions compétiteurs	Concentration initiale du colorant Noir Acide 210: 10 mg/L et 50 mg/L; temps de contact: 60 minutes

III.3.1. Effet du pH et de la température

L'évolution du taux de fixation du Noir Acide 210 sur l'Amberlite IRA400 en fonction du pH (Figure 86), montre une élimination importante à $\text{pH} < 8$. L'augmentation de la concentration du Noir Acide 210 implique l'élargissement du domaine du maximum d'élimination. A $\text{pH} > 8$, une diminution graduelle du pourcentage d'élimination du Noir Acide 210 est observée et aucune fixation n'est enregistrée à $\text{pH} > 11$. À pH acide, la résine a une charge globale positive, favorisant l'attraction électrostatique. À pH basique, l'élimination du colorant diminue aussi par l'effet de compétition des ions hydroxyles.

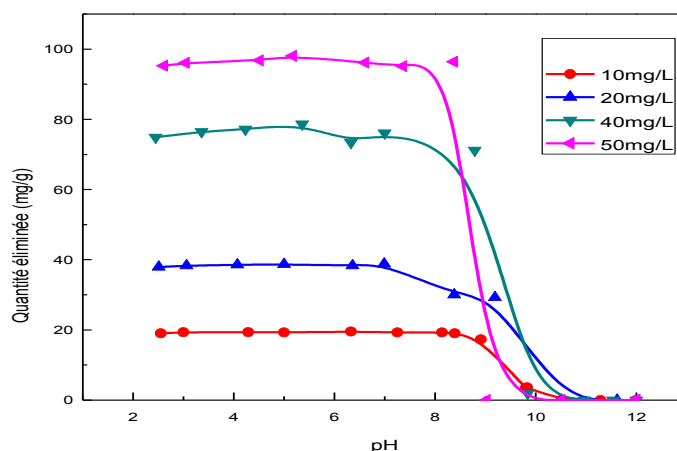


Figure 86: Effet du pH sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400 (dose de la résine IRA400: 0,5g/L; t: 60 min)

La même évolution a été aussi observée dans le cas de l'élimination des colorants azoïques Noir Réactif 5 et Rouge Réactif 198 par la résine faiblement basique MP62 (Karcher et al., 2002). Les auteurs l'ont attribuée au fait que le conditionnement des groupes amines tertiaires par protonation s'inverse à pH élevé. Généralement les échangeurs fortement basiques fonctionnent sur une large gamme de pH ($\text{pH}:1-12$) (Skogley et Dobermann., 1996). L'utilisation de la résine IRA400 pour l'élimination des colorants azoïques Jaune de Titane (Figure 87) (Khan et al., 2009) et Rouge Congo (Figures 88) (Sinha et al., 2018), a montré un maximum d'élimination à $\text{pH}=6$ et $\text{pH}=4,5$ respectivement. Étant donné que ces colorants ont des groupes sulfonate ($-\text{SO}_3$) dans leurs structures, à des valeurs de pH très acide, ils peuvent facilement se fixer sur les sites chargés positivement (N^+) de la résine IRA400. La gamme du pH d'élimination du Noir Acide 210 est plus large que celle du Rouge Congo et du Jaune de Titane. La différence du comportement de ces colorants avec le Noir Acide 210 peut être expliquée par le nombre des groupes sulfoniques qui est plus élevé dans le cas du Noir Acide 210. En plus,

ce dernier possède le groupement nitro (NO_2) qui a un $\text{pK}_a = 7,23$, ce qui entraîne un autre échange ionique et élargi la gamme du domaine de pH d'élimination à 8.

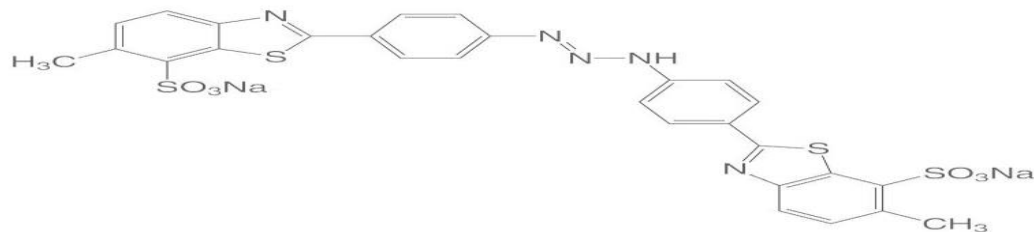


Figure 87: Structure chimique du Jaune de Titane

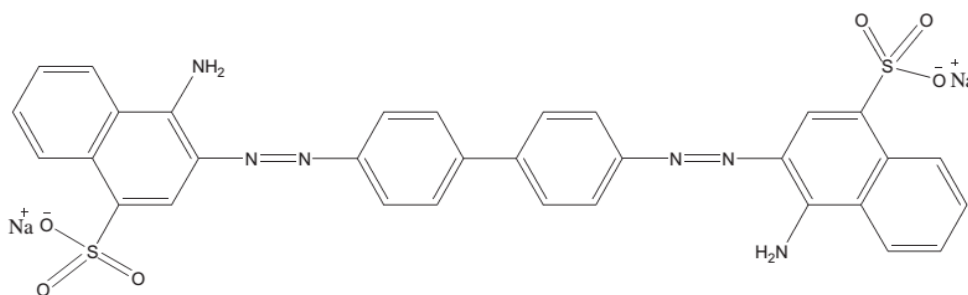


Figure 88: Structure chimique du Rouge Congo

L'augmentation de la température implique une légère augmentation de la capacité d'élimination du Noir Acide 210 par la résine, aussi bien pour une concentration de 10mg/L que pour une concentration de 50 mg/L (Figure 89). Cette évolution a été observée dans le cas de l'élimination du Rouge Congo (colorant anionique diazoïque) (Sinha et al., 2018), du Méthyl Orange (colorant anionique azoïque) (Behera et al., 2017) et dans le cas de l'élimination du colorant diazoïque Bleu Noir Naphtol par la même résine Amberlite IRA-400 (Nabi et al., 2006). L'augmentation de la capacité d'échange avec l'augmentation de la température a été également observée dans le cas de l'élimination du colorant anionique Bleu Acide 29 par la résine échangeuse d'anions fortement basique de structure macroporeuse Purolite A-520, et de l'élimination du colorant anionique di azoïque Réactif Remazol Noir B par les résines échangeuses d'anions faiblement basiques Amberlite IRA 67 et Lewatit Monoplus MP62 (Wawrzekiewicz et Hubicki., 2010 ; Wawrzekiewicz et Hubicki., 2011).

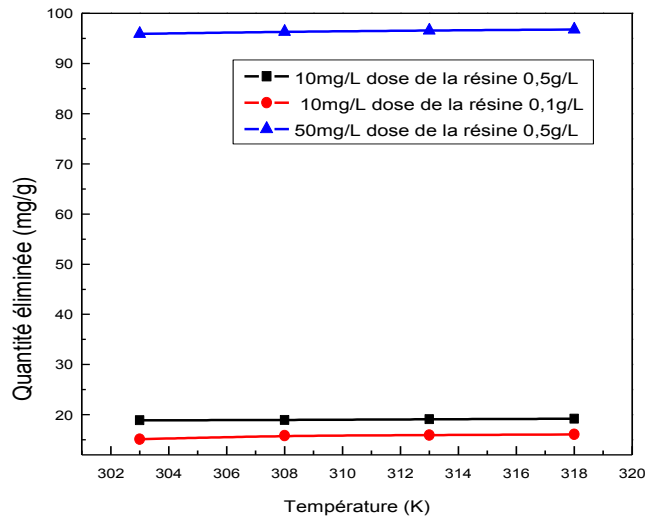


Figure 89: Effet de la température sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400 (t: 60 min, pH: 4,16)

La Figure 90 représente l'évolution du rapport de distribution (K_d) en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210.

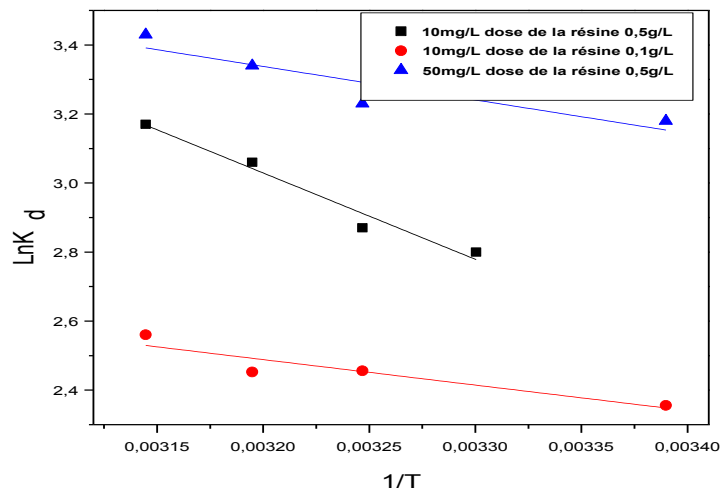


Figure 90: Evolution de K_d en fonction de $1/T$ de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IR400 (t: 60 min, pH: 4,16)

Les paramètres thermodynamiques calculés sont résumés dans le Tableau 57. Les valeurs négatives de ΔG montrent que le processus d'échange est spontané. Les valeurs de ΔH positives confirment que le processus d'échange du Noir Acide 210 est endothermique. Les valeurs positives de ΔS impliquent que le caractère aléatoire à l'interface résine/solution a été amélioré pendant l'élimination du Noir Acide 210; ce qui confirme qu'un certain échange structurel a eu lieu entre les sites actifs de la résine et le colorant. Les mêmes résultats ont été enregistrés dans le cas de l'élimination des

colorants anioniques Acide bleu 29 et Noir Réactif par les résines purolite A-850, IRA458 et IRA958 (Wawrzekiewicz et Hubicki., 2010; Greluk et Hubicki., 2010), et dans le cas de l'éliminations des colorants cationiques Crystal Violet et Fuchsine à l'aide d'une résine échangeuse de cations synthétiques (HEMA-g-GMA) (Bayramoglu et al., 2009).

Tableau 57: Paramètres thermodynamiques de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400

Paramètre Concentration	$\Delta H(KJ.mol^{-1})$	$\Delta S (J.mol^{-1})$	$\Delta G (KJ.mol^{-1})$			
			T:303K	T:308K	T:313K	T:318K
C=10mg/L (dose _{résine} 0,5g/L)	19,092	86,37	-7,078	-7,509	-7,941	-8,373
			T:295K	T:308K	T:313K	T:318K
C=10mg/L (dose _{résine} 0,1g/L)	6,142	40,34	-5,77	-6,28	-6,38	-6,76
C=50mg/L (dose _{résine} 0,5g/L)	8,311	54,261	-8,301	-8,401	-8,672	-8,944

III.3.2. Etude cinétique

Les résultats de l'élimination du colorant Noir Acide 210 en fonction du temps de contact sont présentés dans la Figure 91. Dans le domaine de concentrations testées et en utilisant une dose de 0,5 g/L de la résine, l'élimination est rapide. Le temps d'équilibre ne dépasse pas 5 minutes. Dans ces conditions, l'augmentation de la concentration du colorant n'a aucun effet sur la cinétique de son élimination.

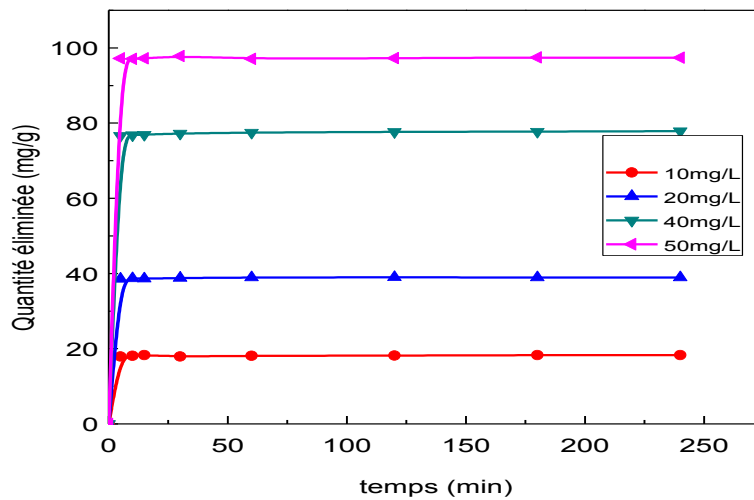


Figure 91: Cinétique de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400 (dose de la résine IR 400: 0,5g/L; pH: 4,5)

Pour une dose de la résine de 0,1g/L (Figure 92), le temps d'équilibre est de 20 minutes. Ce temps est le même que celui obtenu dans le cas de l'élimination du colorant Noir Réactif 5 par les résines anioniques Amberlite IRA-458 et Amberlite IRA-958 (Greluk et Hubicki., 2010). Cependant, un temps d'équilibre plus long de 60 minutes et de deux heures a été enregistré respectivement dans le cas de l'élimination du Vert Acide 09 par des résines acryliques échangeuses d'anions de types base faible ou forte (Dulman el al., 2009) et dans le cas de l'élimination du Naphtol Bleu –Noir qui est un colorant anionique azoïque par la même résine IRA400 (Nabi et al., 2006).

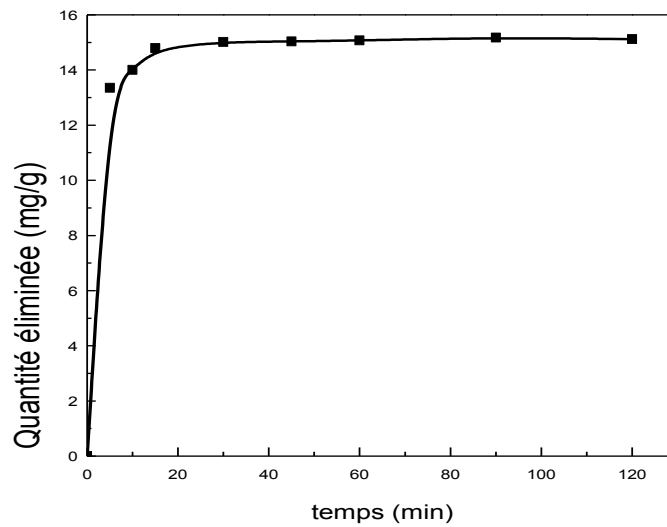


Figure 92: Cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400
(C_0 : 10mg/L, dose de la résine IR 400: 0,1g/L; pH :4,5)

Les résultats de la modélisation des données cinétiques obtenus en utilisant la dose de 0,1g/L de la résine, sont montrés dans les Figure 93 et 94. Le modèle cinétique pseudo premier ordre ne parait pas applicable. Alors qu'une parfaite linéarité est observée dans le cas du modèle cinétique pseudo deuxième ordre (Figure 94).

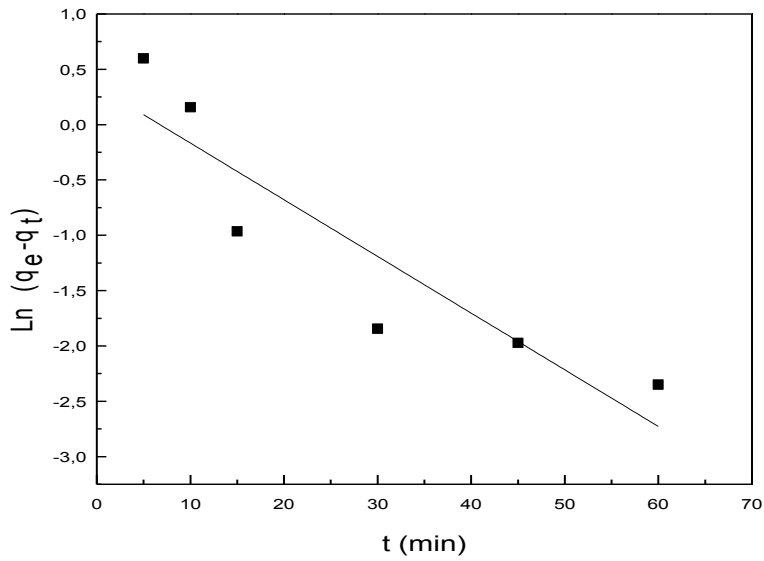


Figure 93: Cinétique du pseudo premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 (C_0 : 10 mg/L, dose de la résine 0,1 g/L)

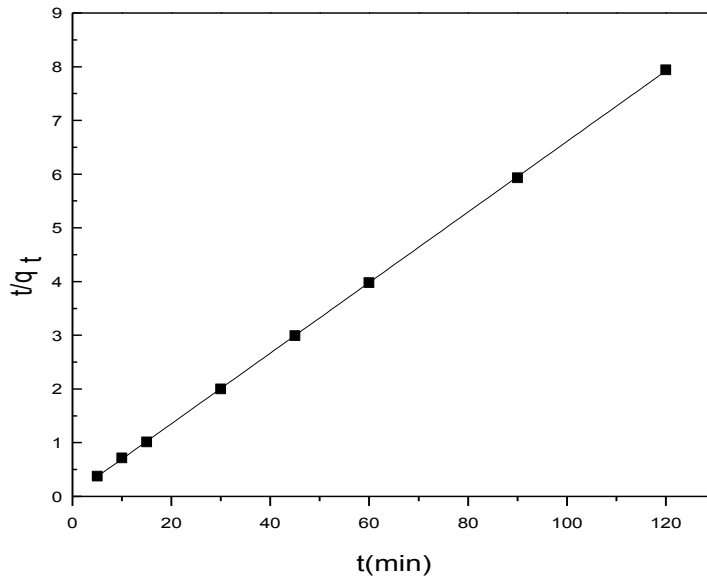


Figure 94: Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 (C_0 :10 mg/L, dose de la résine 0,1g/L)

Le Tableau 58, résume les valeurs des paramètres cinétiques des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre appliqués. Les valeurs des coefficients de corrélation calculées confirment que la cinétique de fixation du Noir Acide 210 sur la résine IRA400 est mieux décrite par le modèle du pseudo-deuxième ordre. Le même

modèle a bien décrit la cinétique de l'élimination du Méthyle Orange par la même résine (Behera et al., 2017) et du Noir Réactif 5 par les résines Amberlite IRA458 et IRA958.

Tableau 58: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210 par IRA400 (dose de la résine 0,1 g/L; C₀:10 mg/L)

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-deuxième ordre
Paramètres	q_e (mg.g ⁻¹): 0,93	q_e (mg.g ⁻¹):15,22
	K_1 (min ⁻¹): 0,05	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹): 0,11
	R^2 : 0,791	R^2 : 0,999

Les résultats de l'application des différents modèles de diffusion sont présentés dans les Figure 95-97.

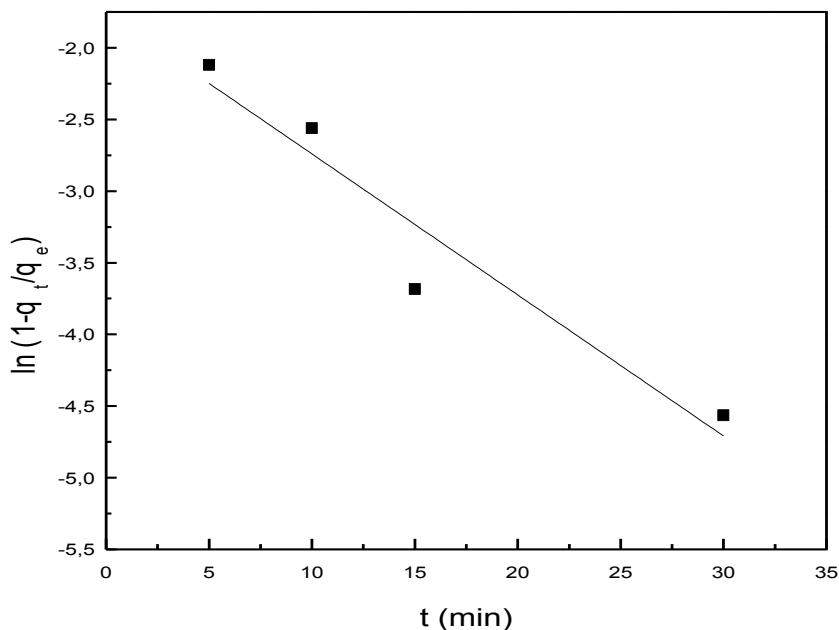


Figure 95: Cinétique de film de diffusion de l'élimination du Noir Acide 210 (C₀: 10 mg/L, dose de résine 0,1g/L)

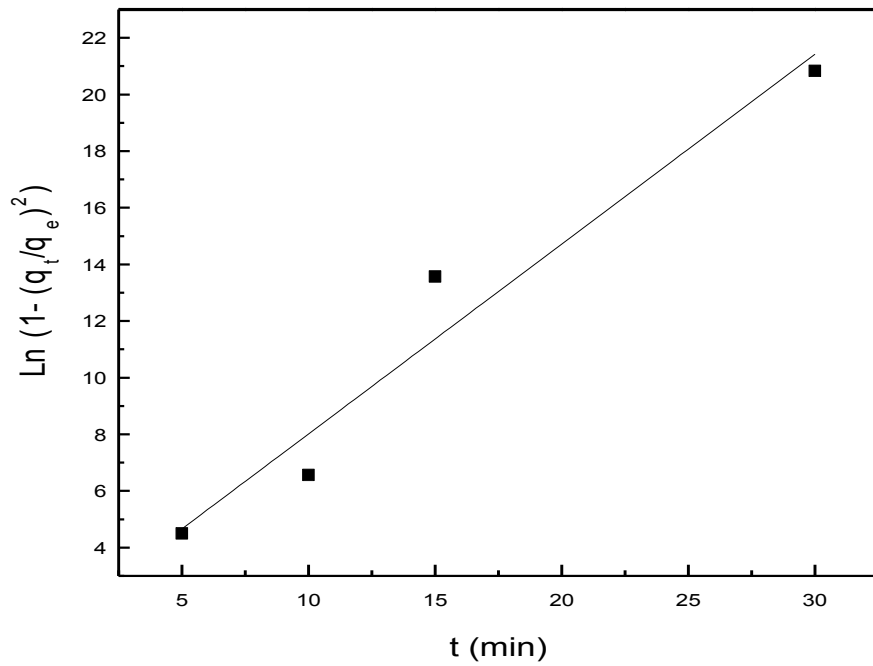


Figure 96: Cinétique de diffusion interparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210
(C₀: 10 mg/L, dose de la résine 0,1g/L)

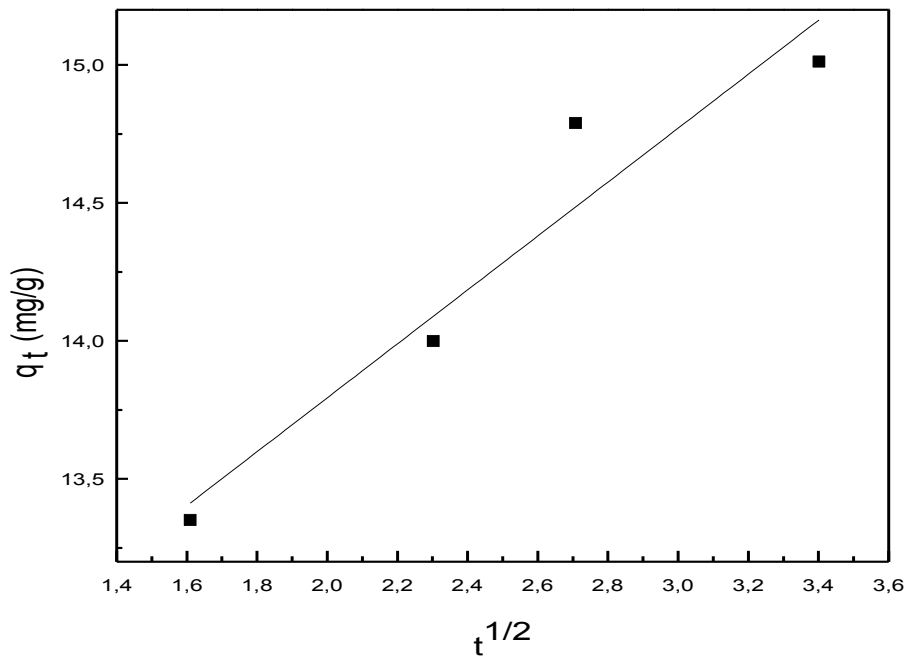


Figure 97: Cinétique de diffusion intraparticulaire de l'élimination du Noir Acide 210
(dose de la résine 0,1g/L; C₀: 10mg/L)

Le modèle de diffusion interparticulaire paraît mieux adapté pour décrire la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine Amberlite IRA400 (Tableau 59).

Tableau 59: Paramètres des modèles cinétiques de l'élimination du Noir Acide 210 par IRA400 (dose de résine 0,1g/L; C_{colorant} : 10mg/L)

Modèle	diffusion intra particulaire	Film de diffusion	diffusion interparticulaire
Paramètres	K_{d1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$): 0,97	K_{d2} (min^{-1}): 0,09	K_{d3} (min^{-1}): 0,67
	R^2 : 0,890	R^2 : 0,88	R^2 : 0,932

L'augmentation de la vitesse d'agitation, implique une légère augmentation de la quantité éliminée du Noir Acide 210 (Figure 98) qui peut être due à la diminution de la résistance au transfert de matière. Ce résultat, confirme l'intervention de la diffusion dans la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400.

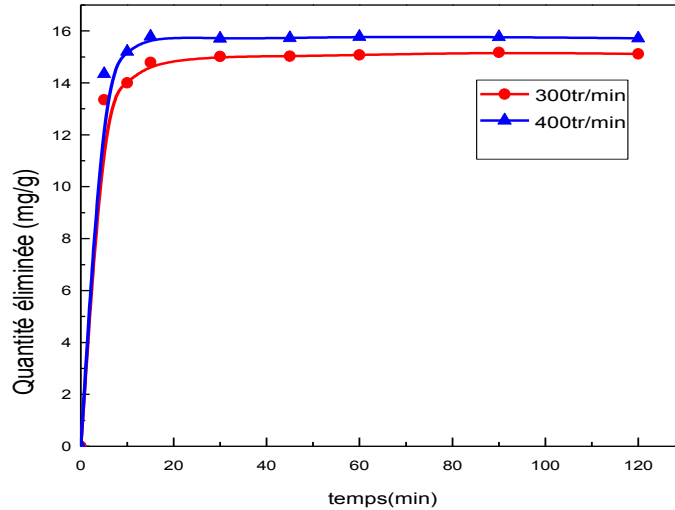


Figure 98: Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IR400 (C_0 : 10mg/L, dose de la résine IRA400: 0,1g/L; pH: 4).

La cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400 à différentes températures (Figure 99), évolue de la même manière.

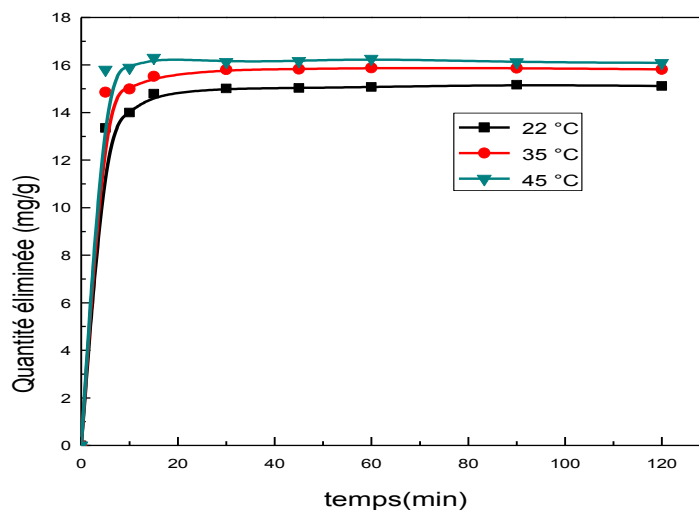


Figure 99: Effet de la température sur la cinétique d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400 (C_0 : 10mg/L, dose de la résine IRA400: 0,1g/L; pH: 4)

La valeur de l'énergie d'activation expérimentale calculée à partir de la droite d'Arrhenius (Figure 100) est de 1,27 KJ. mol⁻¹ (Tableau 60). Cette valeur est bien caractéristique d'une élimination physique (**Piccin et al., 2013**). Des valeurs plus élevées de l'énergie d'activation ont été enregistrées dans le cas de l'élimination du colorant Brillant Blue Réactif par la résine anionique macroporeuse NKZ (16,84 kJ/mol) (**Yu et al., 2003**) et dans le cas de l'élimination du Méthyle Orange par la résine anionique Amberlite IRA402 (13,92 KJ/mol) (**Santander et al., 2020**).

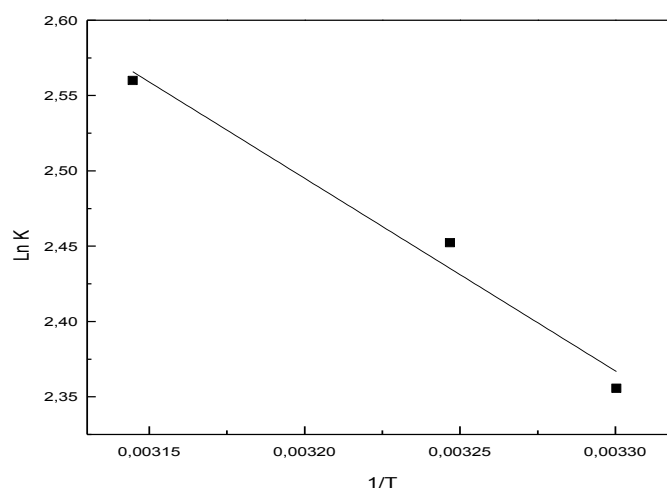


Figure 100: Droite d'Arrhenius de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA 400 (C_0 :10 mg/L, dose de la résine: 0,1g/L; pH: 4)

Tableau 60: Paramètres d'activation pour l'élimination du Noir Acide 210 par la IRA400 (C_0 : 10mg/L, dose de la résine: 0,1g/L)

T(C°)	E _a (Kj. Mol ⁻¹)	R ²	A	ΔG*(Kj.mol ⁻¹)	ΔH*(Kj.mol ⁻¹)	ΔS*(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
22°C	1,27	0,957	6,58	-5,93	-1,23	16,461
35°C				-6,27	-1,28	24,35
45°C				-6,75	-0,4	18,45

III.3.3. Etude d'équilibre

L'évolution de la capacité d'élimination du Noir Acide 210 en fonction de sa concentration en solution est illustrée dans la Figure 101. L'isotherme obtenue est de type L sans palier de saturation; ce qui montre que son élimination dans le domaine des concentrations utilisées n'est pas limitée par la saturation du nombre de sites actifs.

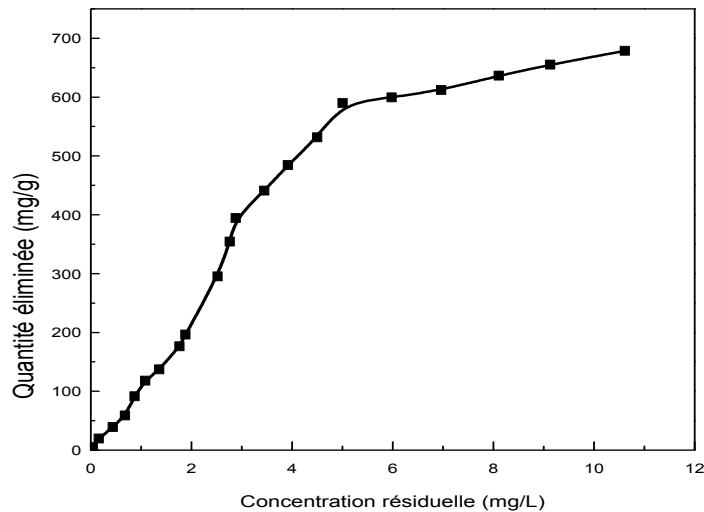


Figure 101: Isotherme d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400
(dose de la résine: 0,5 g/L; pH=4,5; t: 60min)

L'application des modèles de Langmuir et de Freundlich aux données expérimentales (Figure 102, 103), montre une répartition linéaire dans le cas de l'isotherme de Langmuir; ce qui est confirmé par les coefficients de corrélation calculés (Tableau 61). Le même résultat a été obtenu dans des études d'élimination d'autres colorants anioniques (Méthyle Orange, Rouge Congo et Acide Bleu 25) par la résine IRA400 (Behera et al., 2017; Sinha et al., 2018; Renault et al., 2008). La capacité

maximale d'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400 calculée par l'équation de Langmuir est de 657,89 mg/g.

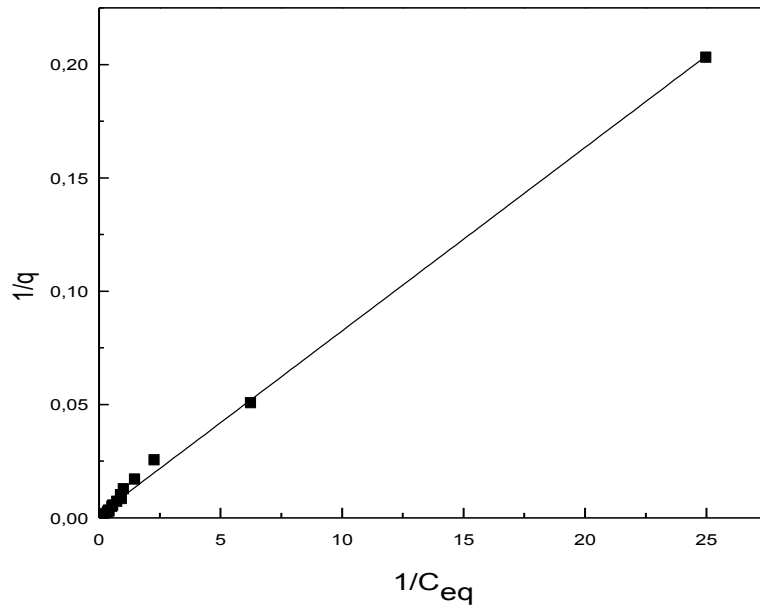


Figure 102: Isotherme de Langmuir de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400

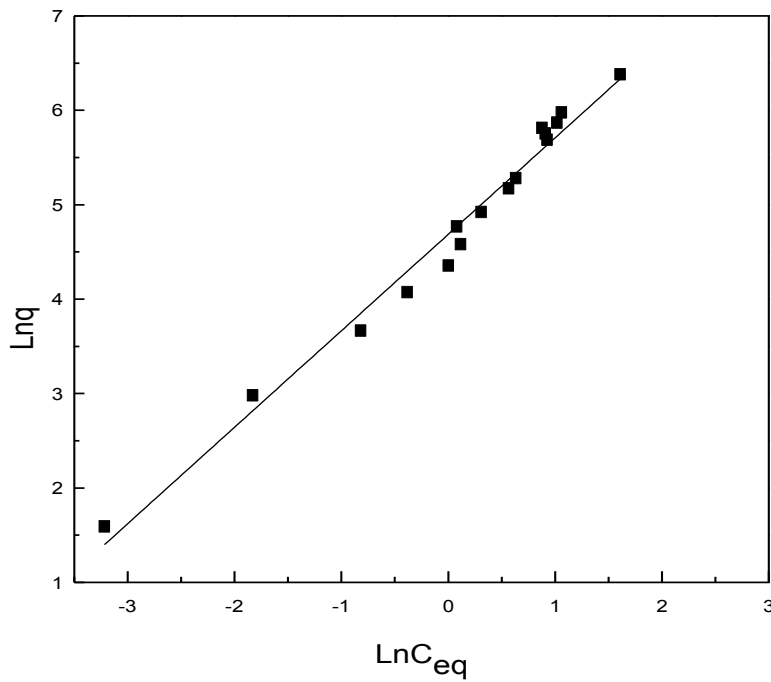


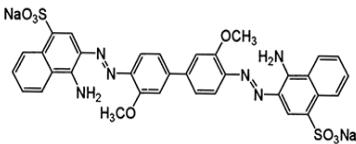
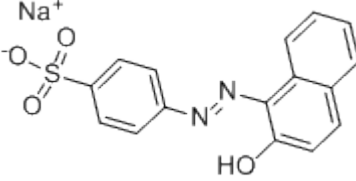
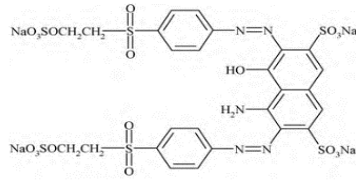
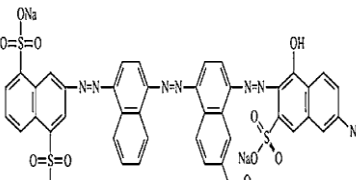
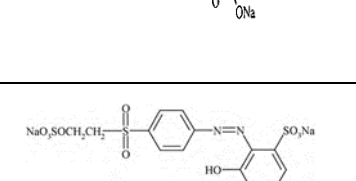
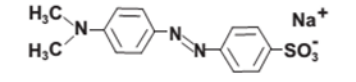
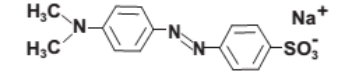
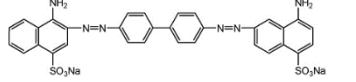
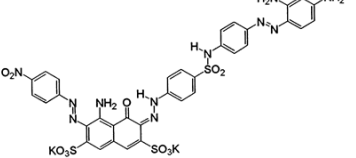
Figure 103: Isotherme de Freundlich de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400

Tableau 61: Paramètres des modèles de l'isotherme de l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400

Modèle	Equation linéaire	Paramètres	
Langmuir	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}K_L} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{\max}}$	q_{\max} (mg/g)	657,89
		K_L (L.mg ⁻¹)	0,34
		R^2	0,997
Freundlich	$\ln q = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \ln K_F$	n	0,97
		K_F (mg.g ⁻¹)	1,54
		R^2	0,979

Le Noir Acide 210 a plus d'affinité pour la résine IRA400 que le Rouge Congo et le Méthyl Orange avec les capacité d'échange de 657,89 mg/g, 74,7 mg/g et 204,08 mg/g respectivement. Le Méthyl Orange est un colorant mono azoïque et contient une seule fonction sulfonate, le Rouge Congo est di azoïque et contient deux fonctions sulfonates, alors que, le Noir Acide 210 est tri azoïque et contient trois fonctins sulfonates. Par ailleurs, on pense que plus l'anion organique est gros, plus l'affinité pour une résine échangeuse d'anions semble importante, en raison des forces intermoléculaires de type van der Waals entre les structures hydrocarbonées de l'ion organique et de la résine (Wawrzkiwicz 2012). L'importante capacité d'échange obtenue pour le Noir Acide 210 est en relation avec le nombre de groupement sulfonates qui améliorent l'échange anionique. Les capacités d'échange de différentes résines anioniques pour différents colorants sont présentées dans le Tableau 62.

Tableau 62: Capacités maximales de l'élimination de certains colorants anioniques par des résines anionique

Résine	Colorant	Structure chimique	Capacité maximale	Référence
IRA67	Rouge Directe 75		994,9 mg/g	Wawrzkievicz 2011
IRA458			430,8 mg/g	
IRA 478RF	Acide Orange 7		1279,2 mg/g	Wawrzkievicz 2012
IRA 478RF	Noir Réactif 5		150,4 mg/g	
IRA 478RF	Bleu Direct 71		41,8 mg/g	
IRA 67			90,9 mg/g	Wawrzkievicz 2014
IRA900	Noir Réactif 5		778,2 mg/g	Wawrzkievicz 2014
IRA458			1295,93 mg/g	Greluk et Hubicki., 2010
IRA958	1723,964 mg/g			
IRA402	Méthyl Orange		161,3 mg/g	Santander et al., 2020
IRA400	Méthyl Orange		74,4 mg/g	Behera et al., 2017
IRA400	Rouge Congo		204,08 mg/g	Sinha et al., 2018
IRA400	Noir Acide 210		657,898 mg/g	Cette étude

III.3.4. Effet de la présence des ions étrangers

Les eaux usées et les effluents industriels peuvent contenir non seulement de grandes quantités de colorants, mais également de nombreux auxiliaires, y compris des ions inorganiques et organiques. Par conséquent, il est important d'étudier l'effet de la présence de ces ions sur la sélectivité de la résine IRA400 vis-à-vis du Noir Acide 210. L'élimination de ce dernier en présence des anions sulfate, bicarbonate, chlorure, tartrate, oxalate et citrate n'est pas affectée (Figure 104). Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été obtenu dans le cas de l'élimination du Rouge Congo par la même résine en présence des sels NaCl et NaNO₃ (Sinha et al., 2018). Le même constat a été fait dans le cas de l'élimination du Bleu Direct 71 par la résine Amberlite IRA958 (Wawrzkiwicz., 2014), et de l'Orange Acide 7 par l'Amberlite IRA958 en présence des sels Na₂SO₄ et NaCl (Greluk et hubicki., 2011). L'élimination du Bleu Direct 71 par l'Amberlite IRA 478RF n'a pas été aussi influencée par la présence de NaCl et de Na₂CO₃ (Wawrzkiwicz., 2012). Des observations similaires ont été faites dans le cas de la rétention du Remazol Réacif Noir en présence de Na₂SO₄ par les résines Amberlyst A23, Lewatit MonoPlus MP 62 et IRA67 (Wawrzkiwicz.,2011). L'élimination du Rouge Direct 75 par les résines IRA67 et IRA 458 a diminué légèrement en présence de Na₂SO₄ et de Na₂CO₃ (Wawrzkiwicz.,2011). L'affinité d'une série d'anions pour la résine Amberlite IRA-400 a été déterminée comme étant: citrate> sulfate> oxalate> iodure> nitrate> chromate> bromure> thiocyanate> chlorure > formiate> hydroxyle> fluorure> acétate (Alexandratos., 2009). Par conséquent, le Noir Acide 210 a une bonne affinité pour la résine Amberlte IRA400; puisqu'en présence des ions citrate avec des concentrations supérieures, aucun effet n'a été enregistré.

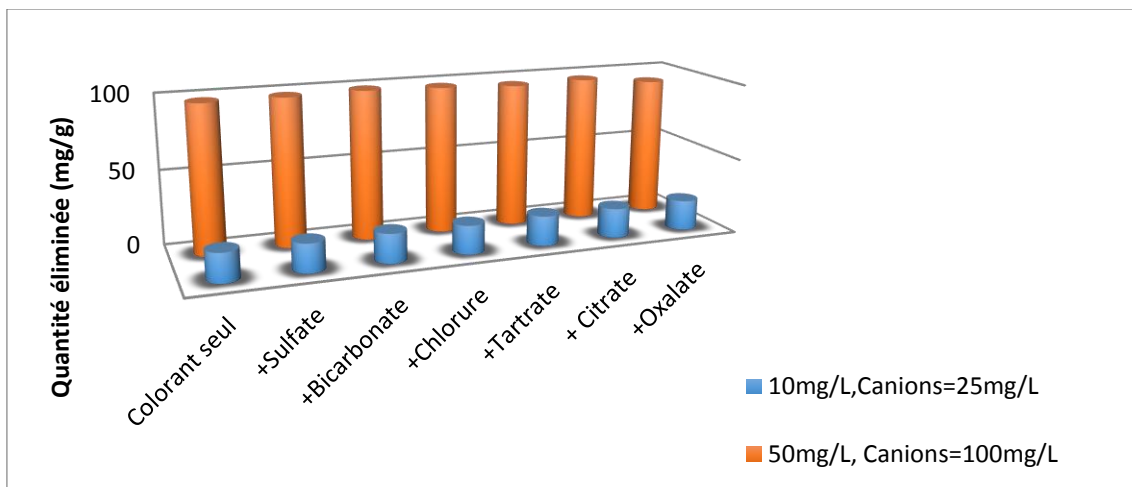


Figure 104: Effets des anions compétiteurs sur l'élimination du Noir Acide 210 par la résine IRA400(dose de la résine: 0,5 g/L; pH: 4,20; t: 60 min).

Conclusion

La résine IRA400 est très efficace pour l'élimination du Noir Acide 210 à $\text{pH} \leq 8$. La cinétique d'élimination est rapide. Aucun effet n'est enregistré en présence des ions sulfate, bicarbonate, chlorure, tartrate, oxalate et citrate. A pH : 4, la capacité d'élimination calculée par l'équation de Langmuir est de 657,89 mg/g.

Références bibliographiques

- Ahmad A., Mohd-Setapar S. H., Chuong C. S., Khatoon, A., Wani W. A., Kumar R., Rafatullah M. 2015.** Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *Royal Society of Chemistry*, 5, 30801–30818.
- Alexandratos S. D. 2009.** Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 388–398.
- Aravindhnan R., Fathima N.N., Rao J.R., Nair B.U. 2007.** Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299, 232–238.
- Bartoli M., Sebillé B., Audebert R., Quivoron C. 1975.** Synthèse et propriété d'échange anionique de quelques résines de type *N*-(dialkylaminométhyl)-acrylamide. *Die Makromolekulare Chemie*, 176, 2579–2593.
- Bayramoglu G., Akbulut A., Liman G., Arica M.Y. 2017.** Removal of metal complexed azo dyes from aqueous solution using tris (2-aminoethyl)amine ligand modified magnetic p (GMA-EGDMA) cationic resin: Adsorption, isotherm and kinetic studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 124, 85–97.
- Bayramoglu G., Altintas B., M. Yakup Arica. 2009.** Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 152, 339–346
- Behera S.S., Das S., Parhi P.K., Tripathy S.K., Mohapatra R.K., Debata M. 2017.** Kinetics, thermodynamics and isotherm studies on adsorption of methyl orange from aqueous solution using ion exchange resin Amberlite IRA-400. *Desalination and Water Treatment*, 60, 249–260.
- Chabani M., Amrane A., Bensmaili A. 2006.** Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 125, 111–117.
- Dardel F. d., Rohm ., Haas., Arden T.V.. 2005.** Ion Exchangers. *Theory and Materials* 1-67.
- Datta C., Dutta A., Dutta D., Chaudhuri S. 2011.** Adsorption of polyphenols from ginger rhizomes on an anion exchange resin Amberlite IR-400 – Study on effect of pH and temperature. *Procedia Food Science*, 1, 893-899.
- Di Girolamo M., Lami M., Marchionna M., Sanfilippo D. 1996.** Methanol carbonylation to methyl formate catalyzed by stronglybasic resins. *Catalysis Letters*, 38, 127-131.
- Dore M., Simon PH., Deguin A., Vctot.J. 1986.** Removal of nitrate in drinking water by ion exchange-impact on the chemical quality of treated water. *Water Research Watrag*, 20, 221-232.
- Dorfner K. 1991.** Ion Exchangers, Walter de Gruyter, Berlin.
- Dulman V., Simion C., Bârsănescu A., Bunia I., Neagu V. 2009.** Adsorption of Anionic Textile Dye Acid Green 9 from Aqueous Solution onto Weak or Strong Base Anion Exchangers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 615–627.
- Greluk M., Hubicki Z. 2013.** Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 1343–1351.
- Greluk M., Hubicki Z. 2010.** Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Engineering Journal*, 162, 919–926.

- Greluk M., Hubicki Z. 2011.** Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Desalination*, 278, 219–226.
- Greluk M., Hubicki Z. 2013.** Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions. *Chemical engineering research and design*, 91, 1343–1351.
- Halilibrahimoğlu N., İnci İ ., Baylan N. 2019.** Lactic acid recovery from water by Amberlite IRA-400. *Desalination and Water Treatment*, 172, 190–198.
- Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. 2002.** Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research*, 36, 4717 – 4724.
- Khan A M., Khan S., Ganai S A. 2009.** Role of chemically modified organic resin in selective separation of Hg^{2+} from other metal ions. *Biology and Medicine*, 1, 127-133.
- Leszczyńska M., Hubicki Z. 2009.** Application of weakly and strongly basic anion exchangers for the removal of brilliant yellow from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 2, 160–165.
- Meshram P., Ghosh A., Ramamurthy Y., Pandey B.D., Abhilash., Torem M.L.T. 2018.** Removal of Hexavalent Chromium from Mine Effluents by Ion Exchange Resins-Comparative Study of Amberlite IRA 400 and IRA 900. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 59, 533–542.
- Mustafa S., Hussain S Y. 1998.** Phosphate/bromide exchange studies on Amberlite IRA-400. *Environmental Technology Letters*, 10, 49-56.
- Nabi S.A., Bano A., Usmani S. 1995.** Selective separation of mercury from other heavy metal ions on bromophenol blue sorbed anion exchange resin. *Indian journal of chemistry*, 34, 330-332.
- Nabi S.A., Naushad M., Khan A.M. 2006.** Sorption studies of metal ions on naphthol blue–black modified Amberlite IR-400 anion exchange resin: Separation and determination of metal ion contents of pharmaceutical preparation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280, 66–70.
- Naushad M., Vasudevan S., Sharma G., Kumar A., ALOthman Z.A. 2015.** Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for Hg^{2+} adsorption from aqueous medium using alizarin red-S-loaded Amberlite IRA-400 resin. *Desalination and Water Treatment*, 57, 18551-18559.
- Philadelphos P.A. 1972.** Fluid process chemicals. Rohm and Haas Company.
- Pitochelli A.R. 1973.** Ion exchange catalysis and matrix effects. Fluid process chemicals.
- Proctor A, Toro-Vazquez J F. 2009.** In Bleaching and Purifying Fats and Oils (Second Edition). Theory and practice. Write a review.
- Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P-M., Crini G. 2008.** Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 99, 7573–7586.
- Robinson T., Mullan R.G.M., Marchant R., Nigam P. 2001.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol*, 77, 247–255.
- Santander P., Oyarce E., Sánchez J. 2020.** New insights in the use of a strong cationic resin in dye adsorption. *Water Science and technology*, 81, 773–780.
- Scanlan F.P. 1990.** Etude de la dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse d'ions du type cationique forte. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine Nancy France.
- Sinha S., Behera S., Das S., Basu A., Mohapatra R. K., Murmu B. M., Dhal N. K., Tripathy S. K., Parhi P K. 2018.** Removal of Congo Red dye from aqueous solution using Amberlite IRA-400 in batch and fixed bed reactors. *Chemical Engineering Communications*, 205, 432-444.

Traboulsi A., Dupuy N., Rebufa C., Sergent M., Labeled V. 2012. Investigation of gamma radiation effect on the anion exchange resin Amberlite IRA-400 in hydroxide form by Fourier transformed infrared and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopies. *Analytica Chimica Acta*, 717, 110–121.

Vernon C. F., Fawell P D., Klauber C. 1992. XPS investigation of the states of adsorption of aurocyanide onto crosslinked polydiallylamine and commercial anion exchange resins. *Reactive polymers*, 18, 35-45.

Wawrzkiwicz M., Hubicki Z. 2010. Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchanger. *Chemical Engineering Journal*, 157, 29–34.

Wawrzkiwicz M. 2012. Comparison of the Efficiency of Amberlite IRA 478RF for Acid, Reactive, and Direct Dyes Removal from Aqueous Media and Wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 8069–8078.

Wawrzkiwicz M. 2013. Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 217, 414–425.

Wawrzkiwicz M. 2014. Anion-Exchange Resins for C.I. Direct Blue 71 Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters: Effects of Basicity and Matrix Composition and Structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 11838 –11849.

Wawrzkiwicz M., Hubicki Z. 2011. Remazol Black B removal from aqueous solutions and wastewater using weakly basic anion exchange resins. *Central European Journal of Chemistry*, 9, 867-876.

Wolowicz A., Hubicki Z. 2010. Effect of matrix and structure types of ion exchangers on palladium (II) sorption from acidic medium. *Chemical Engineering Journal*, 160, 660-670.

Yang C., Li L., Shi J., Long C., Li A. 2015. Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 50–57.

Yilmaz Ozmen E. Erdemir S., Yilmaz M., Bahadir M. 2007. Removal of Carcinogenic Direct Azo Dyes from Aqueous Solutions Using Calix[n]arene Derivatives. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 35, 612–616.

Yu Y., Zhuang Y-Y., Wang Z-H., Qiu M-Q. 2003. Adsorption of Water-Soluble Dyes onto Resin NKZ. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 6898-6903.

Chapitre IV

Elimination du Noir Acide 210 par Oxydation Avancée (Fe(II)/H₂O₂) (Fe(II)/H₂O₂/ultrasons)

IV.1. Les procédés d'oxydation

On peut distinguer deux types de procédés d'oxydation, qui peuvent être utilisés dans le traitement des eaux: l'oxydation classique telle que l'oxydation chimique ou électrochimique par électrolyse et l'oxydation avancée.

IV. 1.1. Les procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier l'état des polluants, soit pour les rendre insolubles et de les éliminer par précipitation, soit de les transformer en nouveaux produits, solubles, non ou moins toxiques. Le traitement par oxydation peut être physique par utilisation de l'air ou de l'oxygène ou chimique par utilisation d'un oxydant gazeux ou liquide (**Crini et Badot., 2007**). L'oxydation chimique vise à la minéralisation des contaminants en dioxyde de carbone, en eau et en substances inorganiques ou, au moins, à leur transformation en produits inoffensifs (**Andreozzi et al., 1999**). Les procédés d'oxydation directe sont largement utilisés pour dégrader les substances bioréfractaires. Des rendements de dégradation élevés sont possibles. Les techniques de l'oxydation chimique classique utilisent des oxydants puissants, tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'hypochlorite de sodium. La décyanuration des effluents par l'emploi d'hypochlorite de sodium en milieu basique est un exemple: c'est un procédé simple et efficace avec un coût intéressant. Il consiste à oxyder l'effluent dilué pour transformer les cyanures très toxiques en cyanates qui le sont beaucoup moins (**Crini et Badot., 2007**). Ces procédés sont efficaces, mais ils présentent également des inconvénients. En effet, il a été montré, que dans certains cas, la décomposition de molécules organiques est partielle, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que le polluant initial (**Crini et Badot., 2007**). En plus, ces processus d'oxydation directe exigent des conditions de fonctionnement spécifiques pour dégrader les composés cibles, ce qui augmentera le coût de fonctionnement du processus (**Malato et al., 2002**). Dans le cas de l'électrolyse simple ou avec séparation, les réactions d'oxydation-réduction impliquent une modification du degré d'oxydation des espèces dissoutes dans l'eau (**Zaviska et al., 2009**). L'oxydo-réduction électrochimique produit des intermédiaires hautement oxydés (**Ahmad et al., 2015**).

IV.1.2. Les procédés d'oxydation avancée

L'oxydation avancée implique la génération de radicaux hydroxyles qui sont des espèces très réactives (Glaze et al., 1987). Elles attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^6 - 10^9 L. mol⁻¹. s⁻¹ (Hoigne 1997). Les procédés d'oxydation avancée fonctionnent généralement avec moins d'énergie que l'oxydation directe (Glaze et al., 1987). Différentes voies sont possibles pour la production de radicaux hydroxyles. Généralement, ces méthodes peuvent être chimique, électrochimique, sonochimique et photochimique. Le radical hydroxyle est caractérisé par un potentiel de réduction de 2,8 V/ENH supérieur à celui de l'ozone qui est de 2,07 V/ENH (Weast., 1977). Il réagit 10^6 - 10^{12} fois plus vite que l'ozone en fonction du substrat à dégrader (Munter 2001). Le radical hydroxyle ([•]OH), réagit de manière non sélective avec la plupart des produits organiques, donnant des produits déshydrogénés ou hydroxylés jusqu'à leur minéralisation, c'est-à-dire leur transformation en CO₂, eau et ions inorganiques (Moreira et al., 2013). Les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles sont illustrées dans la Figure 105.

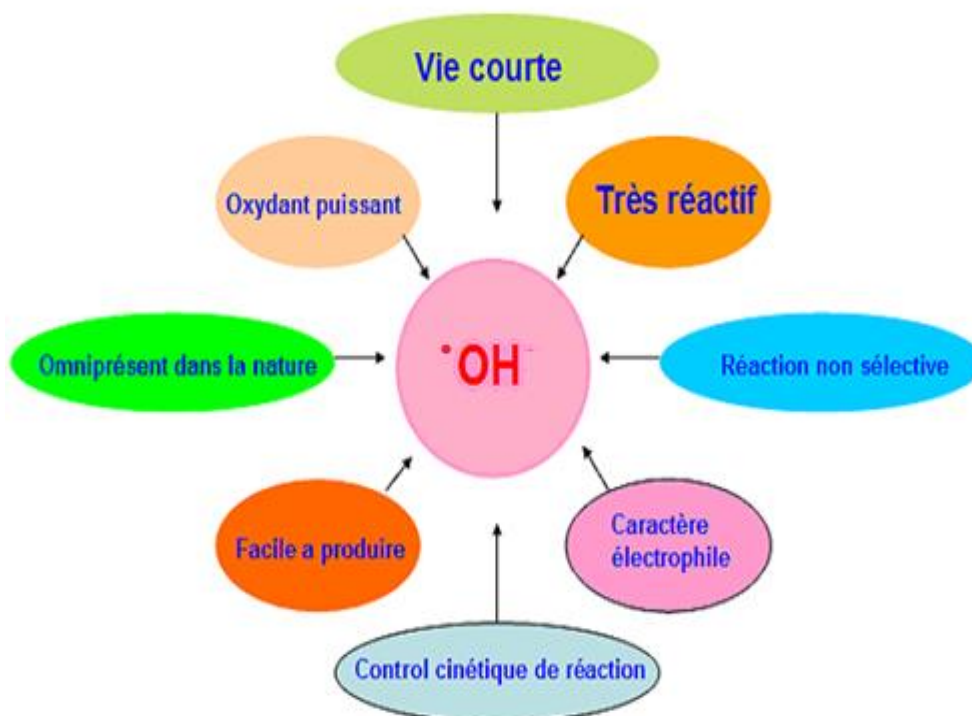
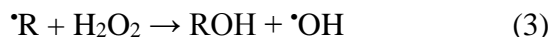
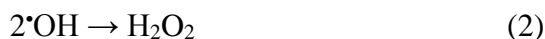
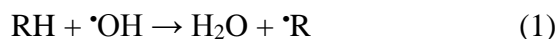


Figure 105: Caractéristiques du radical [•]OH (Oppenlander., 2003)

Aux pH acides, $\cdot\text{OH}$ agit sur la matière organique par attaque électrophile. En milieu fortement alcalin, les radicaux $\cdot\text{OH}$ existent sous forme d'anion oxygène $\text{O}^{\cdot-}$, qui réagit plus lentement par attaque nucléophile (Buxton et al., 1988). Au moyen de l'addition de radicaux, l'abstraction d'hydrogène, le transfert d'électrons et la combinaison de radicaux hydroxyles attaquent les polluants organiques (Pavithra et al., 2019). Il a été montré que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés éthyléniques et aromatiques que sur les composés aliphatiques. Il réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂, alkyle, phényle) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH, -F, -Cl, -Br, -I) (Zaviska et al., 2009).

Les réactions d'abstraction de l'atome d'hydrogène pour initier une oxydation radicalaire en chaîne sont (Munter.,2001):



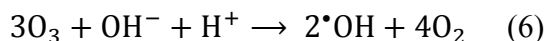
IV.1.2.1. Méthodes chimiques de génération des radicaux hydroxyle

Les méthodes connues pour générer des radicaux hydroxyles sans utiliser d'énergie lumineuse, sont l'ozonation à des pH élevés (pH>8,5) (Zaviska et al., 2009), l'ozonation en présence du peroxyde d'hydrogène (O₃/H₂O₂), et l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence des ions Fe(II) (le procédé Fenton (Fe(II)/H₂O₂)).

IV.1.2.1.1. L'ozonation

L'ozone, (O₃) est un oxydant puissant, qui se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique. Il doit être produit impérativement *in situ*, grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec (Ben Mansour et al., 2011). Une fois dissous dans l'eau, l'ozone réagit avec un grand nombre de composés organiques par oxydation directe sous forme d'ozone moléculaire ou par réaction indirecte par formation d'oxydants secondaires comme le radical hydroxyle (Baig et Liechti,

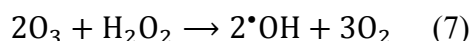
2001). L'oxydation par l'ozone est capable de dégrader les hydrocarbures chlorés, les phénols, les pesticides et les hydrocarbures aromatiques (Lin et Lin., 1993; Xu et Lebrun., 1999). L'ozone peut se décomposer rapidement en radicaux libres tels que $\cdot\text{OH}$ et O_2^- (Ahmad et al., 2015). À mesure que le pH augmente, son taux de décomposition dans l'eau augmente. Par exemple, à pH: 10, la demi-vie de l'ozone dans l'eau peut être inférieure à une minute. L'oxydation des espèces organiques peut se produire en raison d'une combinaison de réactions avec l'ozone moléculaire et de réactions avec les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). La réaction entre les ions hydroxyle et l'ozone, conduit à la formation du radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et du radical hydroperoxyde (HO_2^{\cdot}). Par la réaction entre l'ozone et le radical anion superoxyde, le radical anion ozonide $\text{O}_3^{\cdot-}$ se forme et se décompose immédiatement en donnant le radical $\cdot\text{OH}$. En résumé, trois molécules d'ozone produisent deux radicaux $\cdot\text{OH}$ (Munter., 2001):



IV.1.2.1.2. La peroxonation (O₃/H₂O₂)

L'ajout de peroxyde d'hydrogène et de l'ozone aux eaux usées accélère la décomposition de l'ozone et améliore la production du radical hydroxyle. À pH acide, H₂O₂ ne réagit que très lentement avec l'O₃, tandis qu'à des valeurs de pH supérieures à 5, une forte accélération de la décomposition de l'O₃ par H₂O₂ a été observée (Stahlin and Hoigne, 1982). À pH plus élevé, même une très faible concentration de H₂O₂ sera dissociée en ions HO₂⁻, qui peuvent initier la décomposition de l'ozone plus efficacement que l'ion OH⁻ (Stahlin et Hoigne, 1982; Glaze et Kang, 1989).

Les radicaux hydroxyles, principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène:

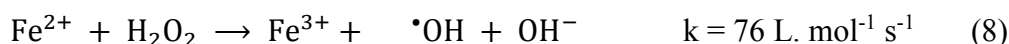


Bien que cette méthode soit plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, son efficacité est encore limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système fonctionne avec les mêmes limitations que l'ozonation (Hernandez et al., 2002; Slokar et Le marechal, 1998).

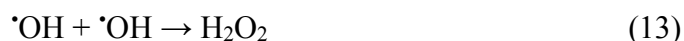
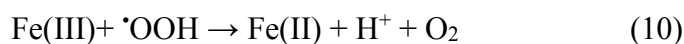
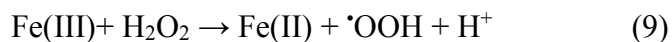
IV.1.2.1.3. Le procédé Fenton (Fe(II)/H₂O₂)

La réaction de Fenton est un processus d'oxydation catalytique homogène, utilisant un mélange de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et d'ions ferreux (Fe(II)) en milieu acide. Les sels de fer agissent comme un catalyseur pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Il a été bien prouvé qu'une variété de matières organiques réfractaires pouvait être efficacement dégradée par la réaction de Fenton sans produire de substances toxiques dans l'eau (Neyens et Baeyens., 2003). L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être réalisée à la température ambiante et à la pression atmosphérique. De plus, les réactifs nécessaires sont facilement disponibles, faciles à stocker et à manipuler, sûrs et ne causent pas de dommages environnementaux.

La réaction qui décrit la production du radical hydroxyle est:



Bien que la formation d'un radical hydroxyle soit une étape clé dans le réactif de Fenton, d'autres réactions importantes se produisent également:



Les réactions précédentes montrent la régénération de Fe(II) dans le cycle catalytique. Tant que le peroxyde est disponible dans le système, les espèces de fer circulent continuellement entre Fe(II) et Fe(III), à moins que des réactions supplémentaires n'entraînent la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer insolubles. La concentration de Fe(II) est contrôlée par tous les processus impliquant le fer et les réactions qui peuvent contrôler la concentration d'espèces de radicaux libres dans le système (Tarr., 2003). Le réactif Fenton est très efficace pour générer les radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, son activité est réduite à pH élevé, en raison de la formation d'oxohydroxydes de fer relativement inactifs (Figure 106) (Parsons., 2004).

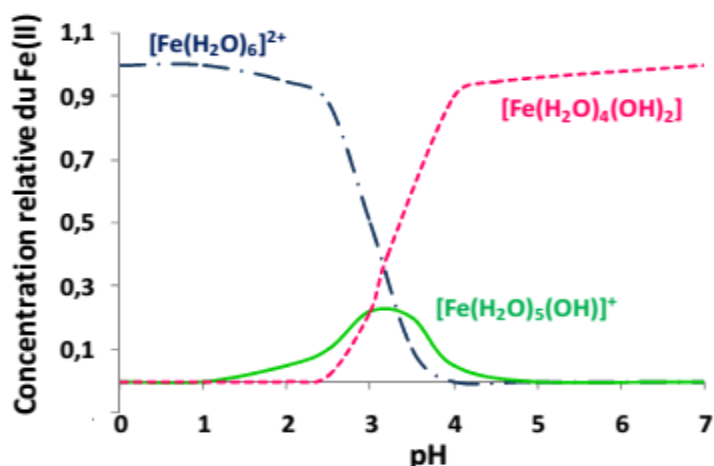


Figure 106: Spéciation des ions Fe(II) en solution aqueuse en fonction du pH
(Haddou., 2010)

Le procédé Fenton a été largement utilisé dans les études de recherche, car il est rentable, facile à traiter, réagit bien avec les composés organiques et ne produit pas de composés toxiques lors de l'oxydation (Liu et al., 2011). C'est un procédé efficace pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants (Bello et al., 2019). Il a été montré qu'il est capable de détruire différents phénols, nitrobenzène et herbicides dans les eaux (Trapido et Goi., 1999). L'utilité du système Fe(II)/H₂O₂ comme oxydant potentiel pour les contaminants du sol a également été étudiée. Il a été montré que le pentachlorophénol et la trifluraline sont largement dégradés; tandis que, l'hexadécane et la dieldrine sont partiellement transformés dans une suspension de sol à pH acide (Watts et al., 1993).

IV.1.2.2. Méthode sonochimique de génération des ions hydroxyles

En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir soit par action physique directe ou par action chimique indirecte. Dans l'action directe, les ultrasons créent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Le phénomène de cavitation repose sur deux composantes essentielles, le milieu liquide et la source de vibrations de haute énergie. Le milieu liquide est nécessaire car la sonochimie est dirigée par la cavitation acoustique se produisant uniquement dans un liquide. L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}\cdot$), par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène (Lorimer et mason 1987; Riez et al.,

1985; Trabelsi et al., 1996) (Figure 107). À haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau (Naffrechoux et al., 2003). L'irradiation par ultrasons, induit la production de bulles de cavitation dans le liquide à travers lequel elle est transmise. Ces microbulles, se développent pendant les cycles de compression-raréfaction suivants jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique. Une compression supplémentaire conduit à l'effondrement des bulles, avec la libération concomitante de chaleur et la production d'espèces chimiquement actives pendant la dernière phase de l'effondrement des bulles. Les molécules d'eau présentes à l'intérieur des bulles, se dissocient en donnant les radicaux $\cdot\text{OH}$ (g) et $\cdot\text{H}$ (g). Les espèces radicalaires produites peuvent se recombinaison, réagir avec d'autres espèces gazeuses présentes dans la cavité, ou se diffuser hors des bulles dans le milieu fluide où elles sont capables de réagir avec des molécules du soluté (Joseph et al., 2000).

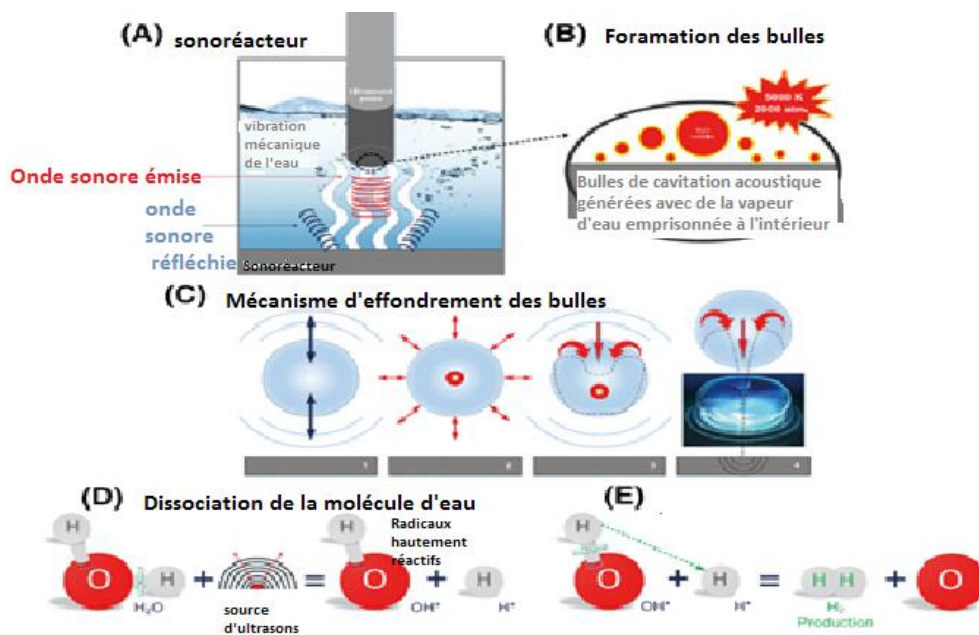


Figure 107: La génération des ions hydroxyles par les ondes ultrasonores (Rashwan et al., 2019)

La fréquence et l'amplitude des ondes ultrasonores générées par l'émetteur (sonde ultrasonore) sont des paramètres déterminants pour l'efficacité de dégradation des polluants. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude, pour avoir la meilleure efficacité de traitement, dépendent des caractéristiques de l'effluent à traiter (type de polluants, concentration, etc.) ainsi que des conditions opératoires (volume du réacteur, temps de traitement, etc.) (Gogate et pandit., 2004). Dans le but de minimiser cette

dépense énergétique, les ultrasons sont très souvent utilisés en synergie avec d'autres procédés. Ils sont utilisés en combinaison avec des oxydants chimiques. Il a été montré qu'ils contribuent efficacement à la désinfection avec des quantités plus faibles de réactifs et des temps plus courts (Jaafarzadeh et al., 2018).

IV.1.2.3. Application du procédé Fenton dans l'élimination des colorants

Durant les deux dernières décennies, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'utilisation du procédé Fenton dans la dégradation de différents colorants. Une dégradation importante du Réactif Orange 4 par le procédé Fenton a été enregistrée à un pH optimal égal à 3 avec un taux de 79,85% à une concentration du colorant égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L (Muruganandham et Swaminathan., 2004). La décoloration du Jaune Acide 23 (colorant anionique) à une concentration de 40 mg/L par le procédé Fenton a été observée à pH 3, avec un pourcentage de 98 % en présence de 13,95 mg/L d'ions ferreux et 500 mg/L de H₂O₂ (Behnajady et al., 2007). La dégradation du colorant azoïque Amido Noir 10B (colorant azoïque) par le procédé Fenton a été réalisée avec une efficacité de 99,25%, dans les conditions optimales ([H₂O₂] = 0,50 mM, [Fe(II)] = 0,025 mM, concentration du colorant = 50 mg/L, pH initial: 3,50, température: 25 °C, temps de réaction: 60 min) (Sun et al., 2007). Une dégradation de 89% du Jaune Acide 17 (colorant anionique) pendant 60 min de temps de réaction, était obtenue aux conditions optimales (concentration du colorant = 0,06 mM, [Fe(II)] = 0,06 mM, [H₂O₂] = 0,9 mM, et pH: 3) (Khan et al., 2018). L'élimination de 95% du colorant azoïque Noir Acide 1 (colorant anionique) par le procédé Fenton a été obtenue pour les conditions: [Fe(II)] = $3,4 \cdot 10^{-5}$ M, [H₂O₂] = $5,4 \cdot 10^{-4}$ M et pH: 6,3 (Wang., 2008). Un pourcentage d'élimination du Noir Réactif 5 de 97,5 % a été enregistré lors de sa dégradation par le procédé Fenton à pH: 3 avec les rapports [H₂O₂]₀ / [RB5]₀: 4,9 et [H₂O₂]₀ / [Fe(II)]₀: 9,6 (Lucas et Peres., 2006).

IV.1.2.4. Application des ultrasons et du procédé Fenton/ultrason dans l'élimination des colorants

Les ultrasons et la combinaison des deux processus ultrason et Fenton, ont été cités dans plusieurs études d'élimination des colorants. Une décoloration de 75 % du colorant Noir Réactif 5, a été enregistrée après une heure d'irradiation ultrasonique à une concentration égale à 20 mg/L (Vajnhandl et Le Marechal., 2007). L'utilisation d'irradiation ultrasonique (300 kHz) pour la décoloration de la Rhodamine B (colorant

cationique) à une concentration de 5 mg/L, a permis son élimination complète à pH: 5,3 (Merouani et al., 2010). Un taux d'élimination de 90 % a été obtenu dans le cas de l'élimination par les ultrasons du colorant azoïque Rouge Réactif 22 à une concentration de 35,5 µM (Okitsu et al., 2005). La dégradation sonochimique avec une fréquence de 355 kHz a été utilisée avec succès pour l'élimination du colorant textile Jaune Naphtol (colorant nitrosé), dans une gamme de concentration de 0,1mM –1mM (Singla et al., 2009). Des pourcentages de 13,1% et 6,3% ont été obtenus lors de la dégradation du Noir Réactif 5 (colorant diazoïque) et de l'Orange Dispersé 25 (colorant monoazoïque) par le procédé ultrason (42 kHz)/H₂O₂ (Maleki et al., 2010). Un taux de dégradation de 41,54 %, a été obtenu dans le cas de l'élimination du Rouge Réactif 24 (colorant azoïque) par le procédé ultrason (28 kHz)/H₂O₂ (Li et al., 2008). L'utilisation des ultrasons associés à l'ozone (500 kHz/O₃), a permis une minéralisation complète des colorants azoïques Méthyle Orange, O-Méthyle Rouge et P-Méthyle Rouge (Joseph et al., 2000).

L'élimination du colorant Orange II (colorant azoïque) à une concentration de 0,140 µM, par le système ultrason(850 kHz)/Fenton, en utilisant les concentrations de 0,1 mM et 5 mM des ions Fe (II) et de H₂O₂ respectivement, a permis une dégradation de 76,4 % (Dükkancı et al., 2014). Un pourcentage d'élimination par le procédé ultrason (59 kHz)/Fenton de 90 % a été obtenu dans le cas du Rouge Acide 14 (colorant azoïque) à une concentration de 50 mg/L (Lin et al., 2008).

IV.2. Elimination du Noir Acide 210 par oxydation avancée

IV.2.1. Elimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton (Fe(II)/H₂O₂)

Les essais d'élimination du colorant ont été réalisés dans des bouteilles en verre fermées hermétiquement. La réaction de Fenton a été initiée en ajoutant le peroxyde d'hydrogène aux bouteilles contenant le colorant et les ions Fe(II). Les effets du pH, du temps de contact et des concentrations de Fe(II), de H₂O₂ et du colorant ont été évalués. Le pH a été ajusté en utilisant des solutions de HCl et de NaOH. Les prises d'essais ont été prélevées à l'aide d'une pipette et ont été instantanément analysées. Les paramètres étudiés et les conditions opératoires sont résumés dans le Tableau 63.

Tableau 63: Essais d'oxydation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton

Essais	Conditions opératoires
Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	Concentration initiale du colorant: 10 mg/L, 11 mM ≤ [H ₂ O ₂] ≤ 60 mM
Effet de la concentration du fer	Concentration initiale du colorant: 10 mg/L. 1 mg/L ≤ [Fe(II)] ≤ 5 mg/L
Effet du pH	Concentration du colorant: 10 mg/L 2 ≤ pH ≤ 6
Effet de la concentration du colorant	pH optimal; 5 mg/L ≤ Concentrations du colorant ≤ 20mg/L, [H ₂ O ₂] ≤ 60 mM, [Fe(II)] ≤ 1,5 mg/L.

IV.2.1.1. Effet des concentrations de H₂O₂ et de Fe(II)

La dégradation du colorant Noir Acide 210 en présence de H₂O₂ seul n'est pas réalisable (Figure 108), ce qui confirme que les radicaux hydroxyles ne se produisent pas en l'absence du catalyseur approprié.

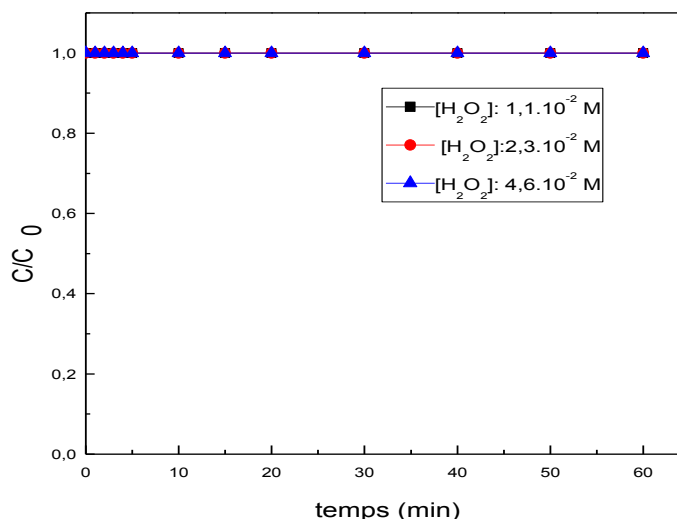


Figure 108: Cinétique de la dégradation du Noir Acide 210 en présence de H₂O₂

(C₀: 10 mg/L)

À des concentration initiales constantes du Noir Acide 210 et des ions Fe(II), le pourcentage de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ (Figure 109); ce qui est en relation avec l'augmentation de la production du radical hydroxyle (·OH). Le même constat a été fait lors de l'élimination de différents

colorants azoïques par le procédé Fenton. Une augmentation de la dégradation de 15% à 90% du Noir Acide 1 a été enregistrée après l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 2,5.10⁻⁴M à 2,5.10⁻²M, (Wang., 2008). Dans le cas du Méthyle Orange, l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 5.10⁻⁵M à 9.10⁻⁵ M, a impliqué l'augmentation du taux de dégradation de 78 à 89% (Khan et al., 2018). La dégradation de l'Orange G a augmenté de 74,2% à 92,5% quand la concentration de H₂O₂ augmente de 10⁻³M à 10⁻²M (Sun et al., 2009). Le même résultat a été observé dans le cas de la dégradation de l'Orange Réactif 4; une amélioration de la décoloration de 46,74 % à 65,74 % a été obtenue avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 5.10⁻³M à 1,5 10⁻²M (Muruganandham et Swaminathan., 2004).

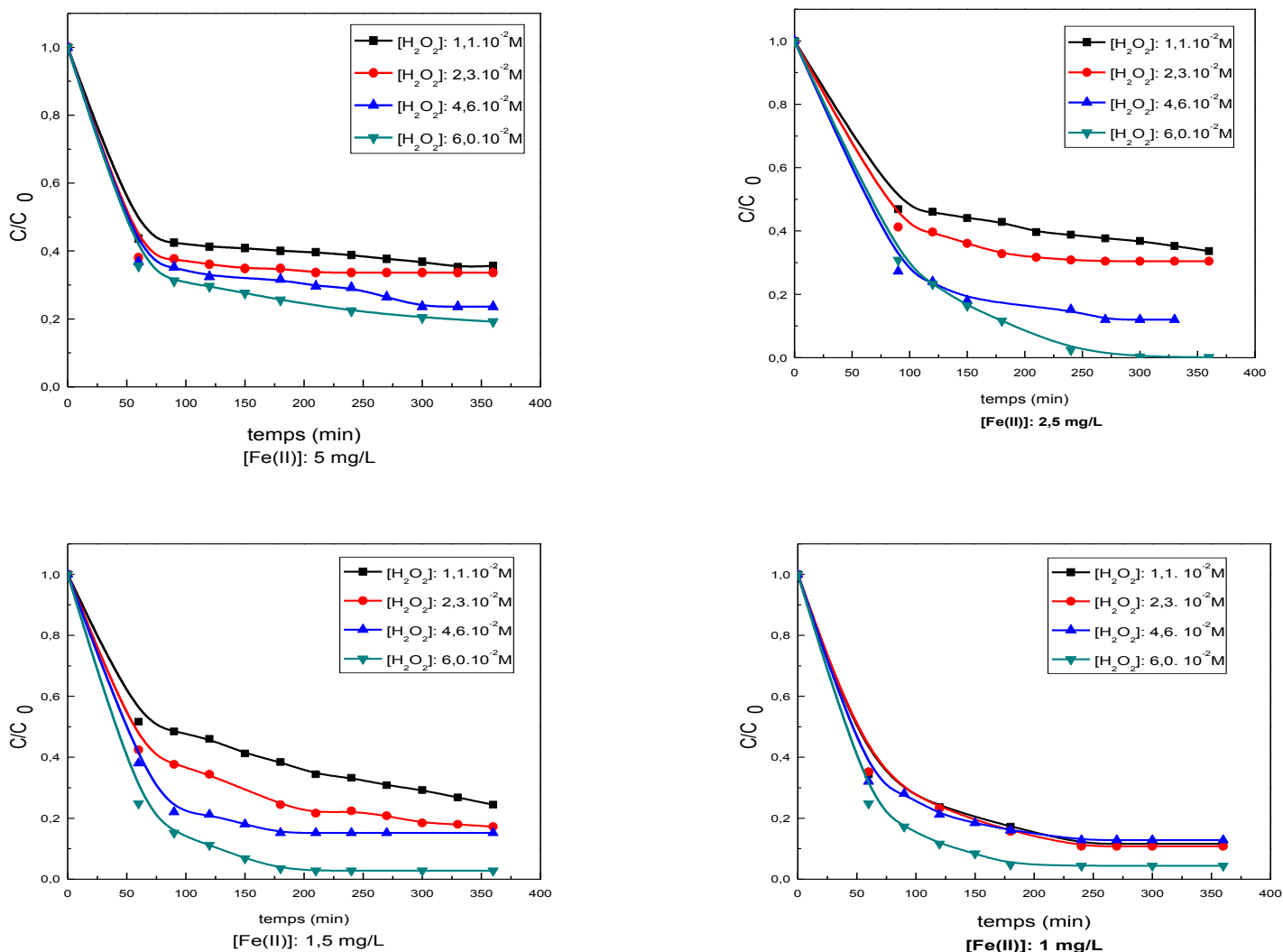
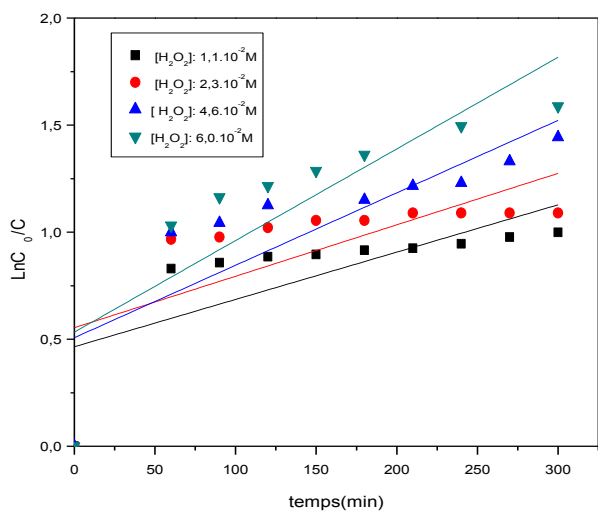


Figure 109: Effets des concentrations de Fe(II) et de H₂O₂ sur la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton (C₀: 10mg/L)

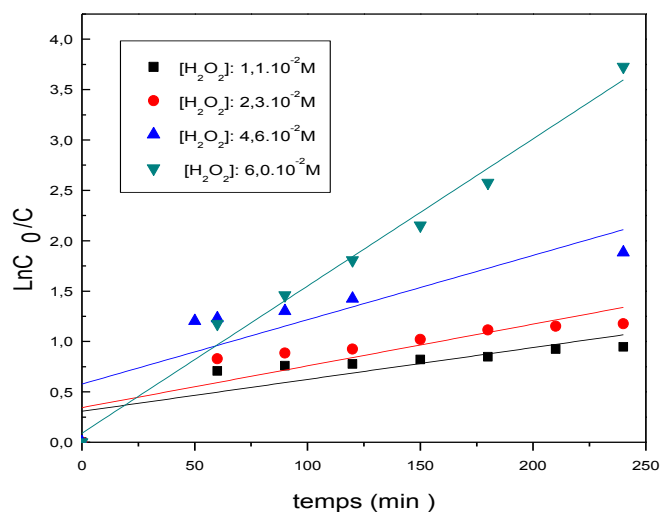
Pour une concentration de H₂O₂ égale à 6.10⁻² M, l'efficacité de la dégradation du Noir Acide 210 par la réaction de Fenton dépasse 95% après 180 minutes dans le cas des concentrations de fer égales à 1 mg/L et 1,5 mg/L. Des temps d'équilibre plus faibles ont été enregistrés dans le cas de l'utilisation du procédé Fenton pour l'élimination de différents colorants. Le temps d'équilibre de la dégradation du colorant Jaune Réactif 145 (125 mg/L) à pH: 3 avec des concentrations de Fe(II) et H₂O₂ égales à 20 mg/L et 15 mg/L respectivement est de 60 minutes (**Özdemir et al., 2010**). Pour le même temps de réaction et la même concentration de H₂O₂, le pourcentage de dégradation du Noir Acide 210 ne dépasse pas 90% en présence de 2,5 mg/L de fer. Cependant, pour un temps de réaction de 300 minutes, la dégradation totale du colorant est obtenue pour une concentration de fer de 2,5 mg/L. Habituellement, le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration en ion ferreux (**Lin et Lo., 1997**). Cependant, l'ampleur de l'augmentation est parfois observée comme marginale au-dessus d'une certaine concentration d'ions ferreux; c'est ce qui a été observée dans la dégradation du Noir Réactif 5 et Orange G (**Hsueh et al., 2005**). Quand la concentration des ions Fe(II) augmente à 5 mg/L, le taux de dégradation du Noir Acide 210 diminue significativement, un taux de 79 % est obtenu après 300 minutes de réaction. Cette diminution est en relation avec le piégeage du radical hydroxyle ([•]OH) par l'excès de Fe(II) ($\text{Fe(II)} + \text{ }^{\bullet}\text{OH} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$) (**Khan et al., 2018**). L'interception des [•]OH par les ions Fe(II) prend de l'importance avec l'élévation de la concentration de ces derniers, ce qui réduit le nombre de radicaux générés (**Munter., 2001**). En plus, l'augmentation importante de la concentration des ions ferreux contribuera à l'augmentation de la teneur totale en solides dissous.

Afin de caractériser la cinétique de l'oxydation du Noir Acide 210, les équations linéaires des modèles premier ordre et deuxième ordre, sous les formes ($\ln C_0/C = f(t)$) et ($t/1-C/C_0 = f(t)$) respectivement sont appliquées aux données expérimentales.

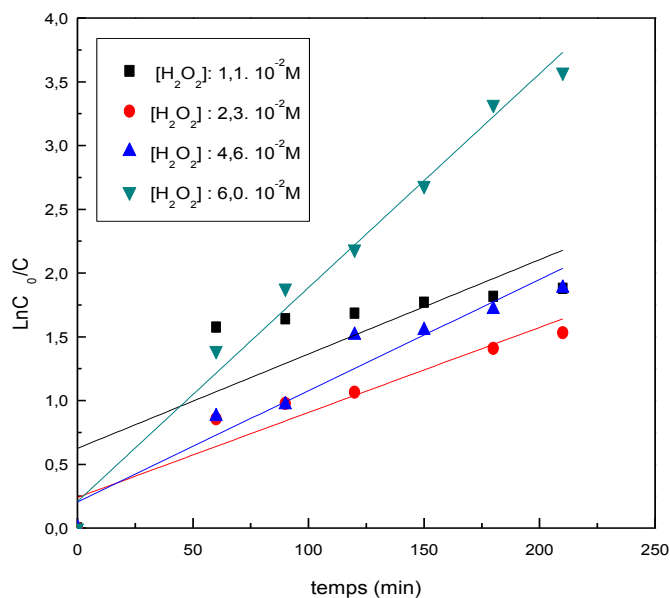
Les tracés obtenus, montrent que la première équation n'est pas bien adaptée à la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton (Figure 110).



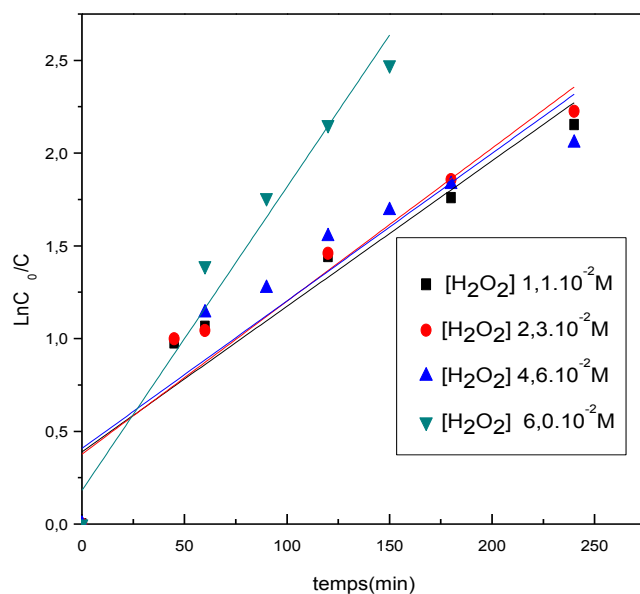
([Fe(II)] = 5 mg/L)



([Fe(II)] = 2,5 mg/L)



([Fe(II)] : 1,5 mg/L)



([Fe(II)] : 1mg/L)

Figure 110: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effets des concentrations de Fe(II) et de H₂O₂.

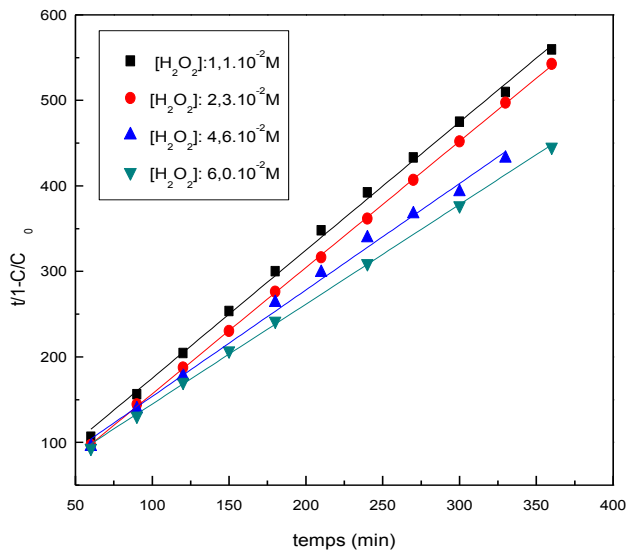
À l'exception du cas où la concentration de H₂O₂ égale à 6.10⁻²M et celle de Fe(II) égale à 2,5 mg/L, les coefficients de corrélation calculés par l'équation du modèle premier ordre sont inférieurs à 0,9 (Tableau 64). Par conséquent, ce modèle n'est pas adapté à l'oxydation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans le cas de l'élimination du colorant Noir Acide1 et du Jaune Réactif 145 par le procédé Fenton (Wang et al., 2008; Özdemir et al., 2011). Dans les deux cas, la cinétique du premier ordre ne correspond pas à la cinétique d'oxydation.

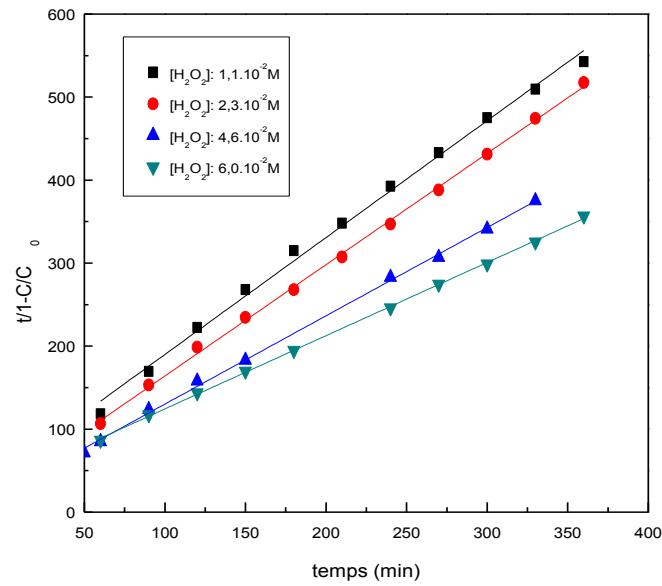
Tableau 64: Paramètres de la cinétique du premier ordre de la dégradation du Noir Acide 210: effets des concentrations de H₂O₂ et fer (II)

Conditions de l'oxydation		Paramètres	
[Fe(II)] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (M)	R ²	K (min ⁻¹)
1	1,1.10 ⁻²	0,875	0,007
	2,3.10 ⁻²	0,892	0,008
	4,6.10 ⁻²	0,841	0,007
	6.10 ⁻²	0,955	0,016
1,5	1,1.10 ⁻²	0,584	0,007
	2,3.10 ⁻²	0,883	0,006
	4,6.10 ⁻²	0,923	0,008
	6.10 ⁻²	0,981	0,016
2,5	1,1.10 ⁻²	0,648	0,003
	2,3.10 ⁻²	0,719	0,004
	4,6.10 ⁻²	0,630	0,006
	6.10 ⁻²	0,983	0,014
5	1,1.10 ⁻²	0,463	0,002
	2,3.10 ⁻²	0,411	0,002
	4,6.10 ⁻²	0,625	0,003
	6.10 ⁻²	0,657	0,004

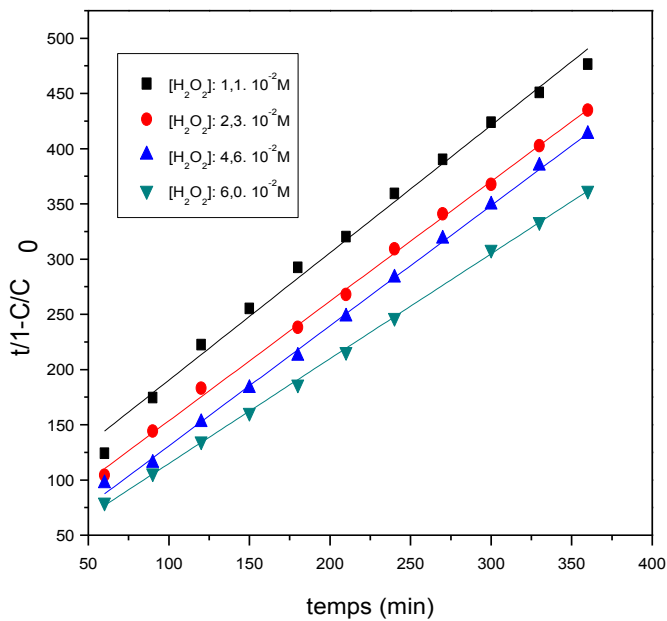
D'après les valeurs des coefficients de corrélation calculés par l'équation du modèle cinétique du deuxième ordre (Tableau 65), quel que soit les conditions de l'oxydation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton, sa cinétique s'adapte bien à ce modèle. Ce résultat a été aussi obtenu dans le cas de la dégradation par le procédé Fenton des colorants anioniques azoïques: Jaune Acide 23 (Behnajady et al., 2007) et Jaune Réactif 145 (Özdemir et al., 2011).



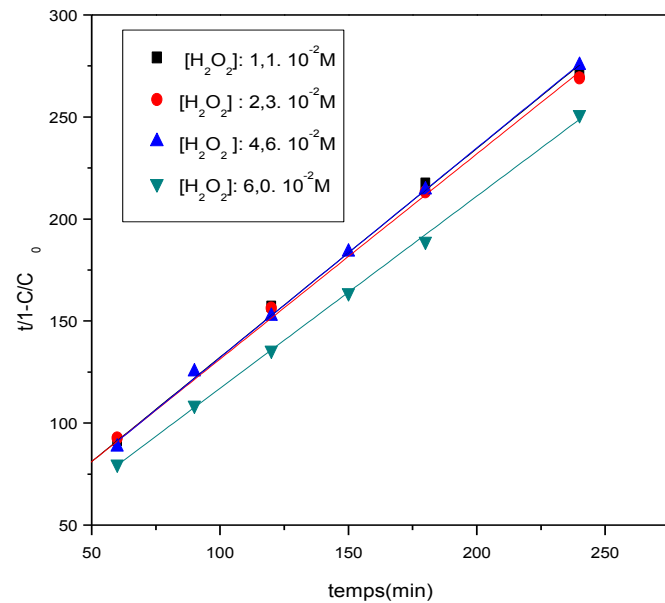
([Fe(II)]: 5 mg/L)



([Fe(II)]: 2,5 mg/L)



([Fe(II)]: 1,5 mg/L)



([Fe(II)]: 1 mg/L)

Figure 111: Linéarisation du modèle cinétique deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effets des concentrations de Fe(II) et de H₂O₂

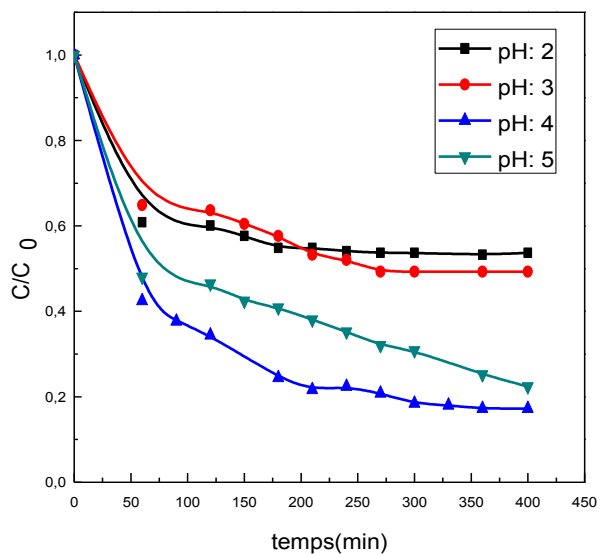
Tableau 65: Paramètre de la cinétique du deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 - effets des concentration de H₂O₂ et de Fe(II)

Conditions de l'oxydation		Paramètres	
[Fe(II)] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (M)	R ²	K
1	1,1 .10 ⁻²	0,997	1,023
	2,3.10 ⁻²	0,997	1,005
	4,6.10 ⁻²	0,999	1,065
	6.10 ⁻²	0,997	0,012
1,5	1,1 .10 ⁻²	0,991	1,154
	2,3.10 ⁻²	0,991	1,148
	4,6.10 ⁻²	0 ,993	1,302
	6.10 ⁻²	0,998	0,946
2,5	1,1 .10 ⁻²	0.995	1,408
	2,3.10 ⁻²	0,998	1,340
	4,6.10 ⁻²	0,998	1,063
	6.10 ⁻²	0,998	0,876
5	1,1 .10 ⁻²	0,998	1,497
	2,3.10 ⁻²	0,999	1,476
	4,6.10 ⁻²	0,994	1,244
	6.10 ⁻²	0,999	1,166

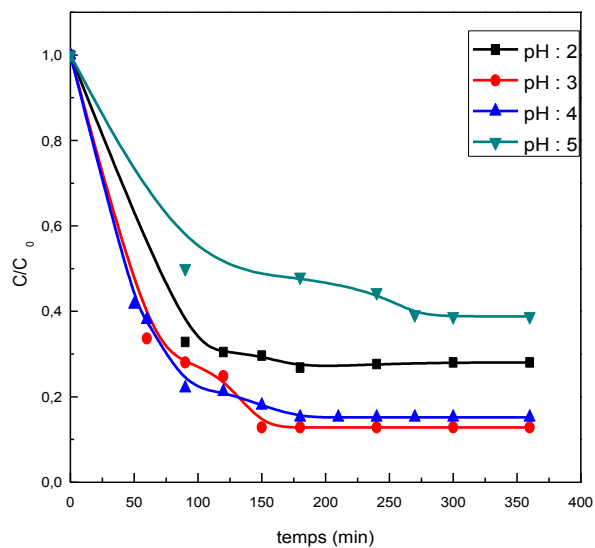
IV.2.1.2. Effet du pH

L'effet du pH sur la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton est illustré dans la Figure 112. Les résultats obtenus, indiquent qu'elle est significativement influencée par le pH de la solution dont l'effet dépend des concentrations de fer et du peroxyde d'hydrogène. Le pH de la solution contrôle la vitesse de production du radical hydroxyle et la concentration de Fe(II). Dans tous les cas, la dégradation du Noir Acide 210 est faible à pH: 2. À faible pH, la réaction ralentie car le peroxyde d'hydrogène peut rester

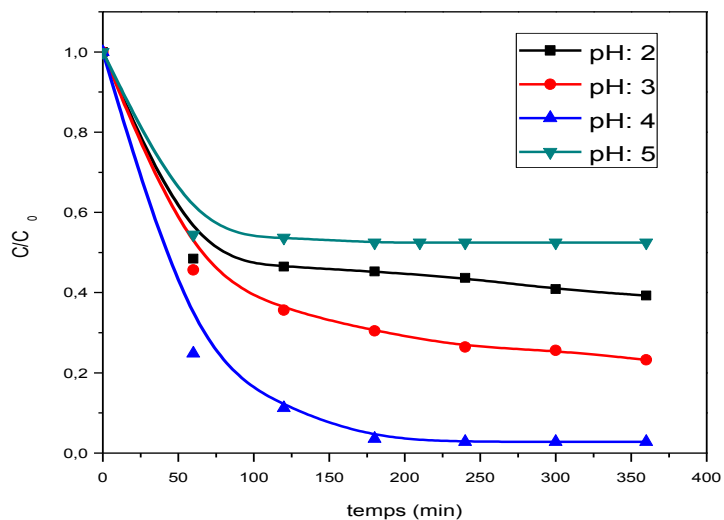
stable, probablement en solvatant un proton pour former un ion oxonium (H₃O₂)⁺ ; ce qui favorise sa stabilité et vraisemblablement réduit sensiblement sa réactivité avec l'ion ferreux (Kwon et al.,1999). En plus de cet effet de piégeage, l'espèce complexe formée [Fe(H₂O)₆]²⁺ réagit plus lentement avec le peroxyde d'hydrogène que d'autres espèces (Xu et al., 2009). Le taux de dégradation le plus important du Noir Acide 210 est enregistré à pH:4. L'augmentation de la dégradation du colorant avec l'augmentation du pH de 3 à 4, est en relation avec la prédominance de l'espèce Fe(OH)²⁺ qui est plus réactive que l'ion Fe(II) (Kuo., 1992). De nombreuses études ont révélé que le pH de la solution peut considérablement influencer la dégradation des colorants synthétiques dans l'eau par le procédé Fenton. Les valeurs optimales de pH appartiennent au domaine [3-4] (Neamtu et al., 2003; Hassan et Hawkyard., 2002). À pH supérieur, le taux de dégradation diminue. À pH> 4, l'efficacité d'oxydation diminue à cause de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et de la désactivation des ions ferreux par formation d'hydroxyde ferrique, conduisant à une diminution de la production du radical hydroxyle (Sun et al., 2007). Le potentiel d'oxydation du couple redox OH/H₂O varie de 2,59 V (vs NHE) à pH: 0 à 1,64 V (vs NHE) à pH: 14 (Bossmann et al., 1998). De plus, l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée à pH élevé (Szpyrkowicz et al.,2001). Dans les études de dégradation de différents colorants azoïques par le procédé Fenton, le pH optimale ne dépasse pas 4,5 (Muruganandham et Swaminathan., 2004; wang., 2008; Sun et al., 2009 et Sun et al., 2007). Par ailleurs, il a été noté que l'évolution de la réaction Fenton en fonction du pH est principalement dûe à la spéciation des ions Fe(III) plutôt qu'à celle de Fe(II) (Bossmann et al., 1998). Quelque soit le pH de la solution, la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre (Tableau 66).



([H₂O₂]=2,3 . 10⁻²M)

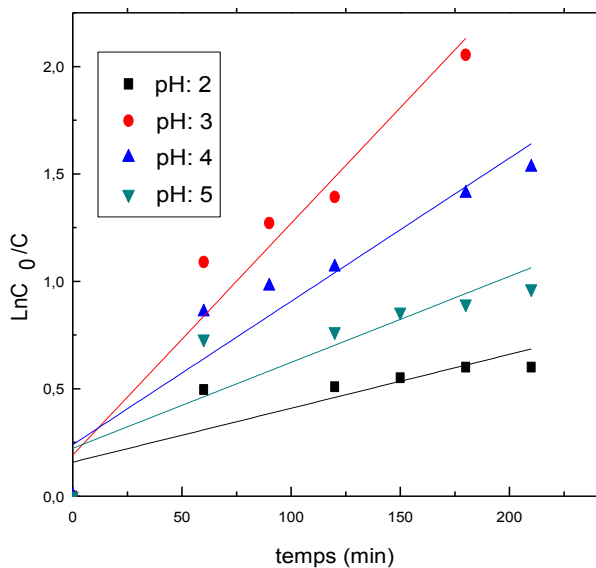


([H₂O₂]=4,6 . 10⁻²M)

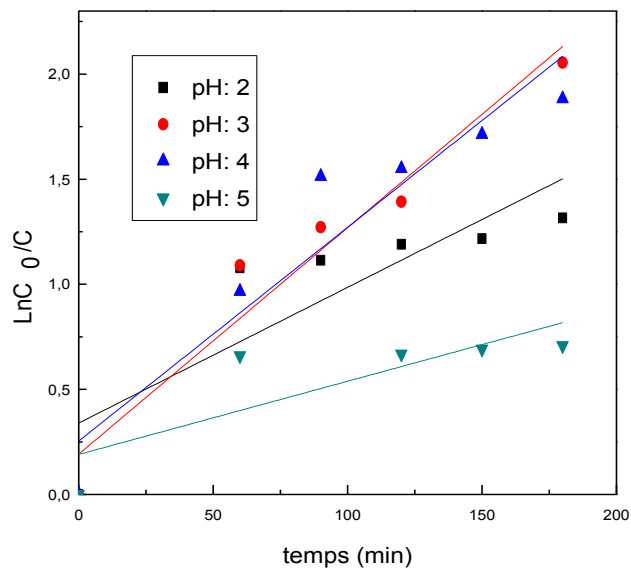


([H₂O₂]= 6.10⁻² M)

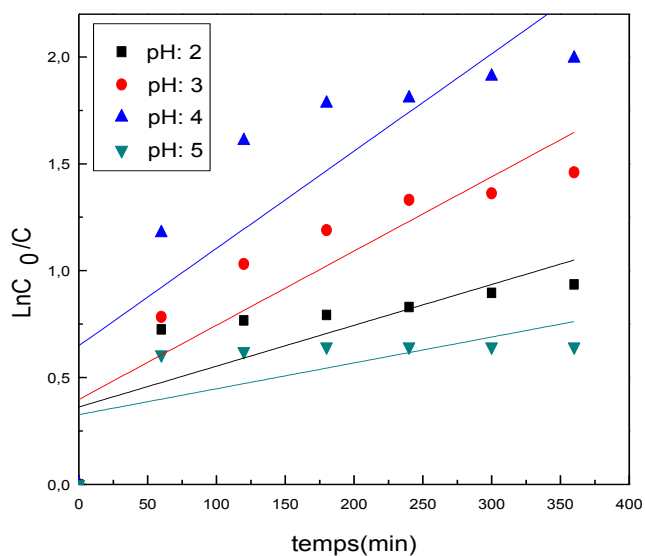
Figure 112: Effet du pH sur la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton (C₀: 10 mg/L, [Fe(II)]=1,5 mg/L)



([H₂O₂]: 2,3 .10⁻²M)



([H₂O₂]: 4,6 .10⁻²M)

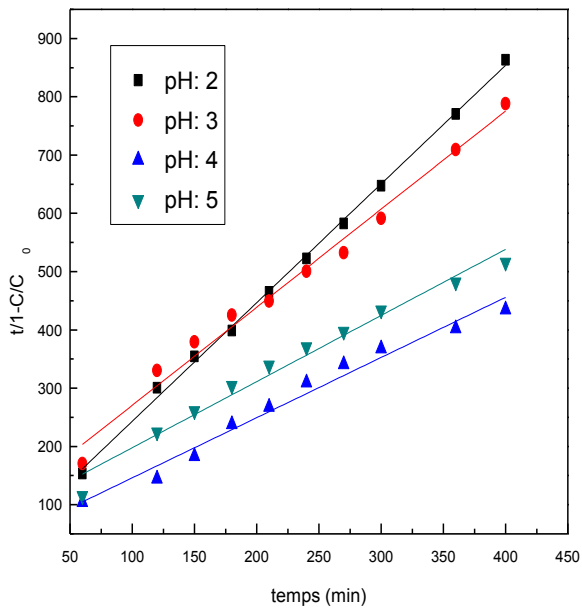


([H₂O₂]: 6.10⁻² M)

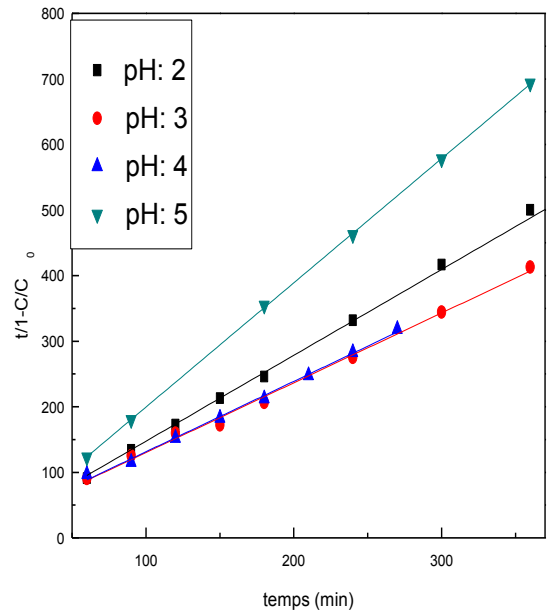
Figure 113: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effet du pH (C₀: 10 mg/L, [Fe(II)]=1,5 mg/L)

Tableau 66: Paramètres de la cinétique du premier ordre de la dégradation du Noir Acide 210 - effet du pH (C₀: 10 mg/L, [Fe(II)] =1,5mg/L)

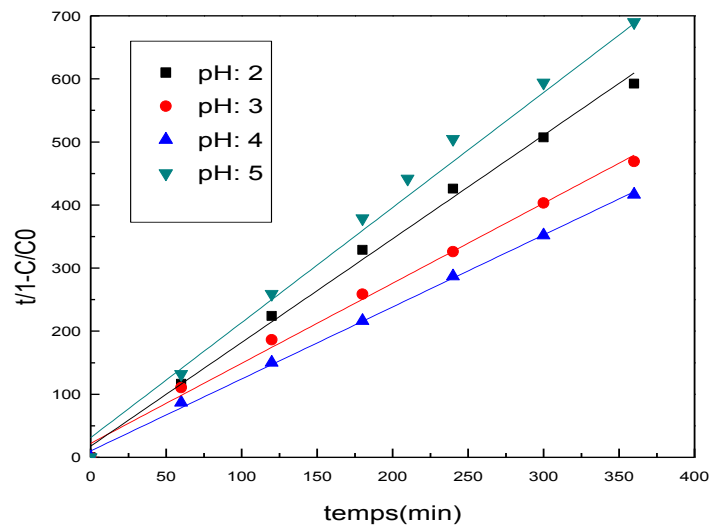
Conditions de l'oxydation		Paramètres	
[H ₂ O ₂] (M)	pH	R ²	K (min ⁻¹)
2,3.10 ⁻²	2	0,665	0,002
	3	0,924	0,01
	4	0,883	0,006
	5	0,723	0,004
4,6.10 ⁻²	2	0,662	0,006
	3	0,924	0,01
	4	0,873	0,01
	5	0,570	0,03
6.10 ⁻²	2	0,476	0,002
	3	0,801	0,005
	4	0,704	0,007
	5	0,570	0,003



$([H_2O_2]: 2,3 \cdot 10^{-2} M)$



$([H_2O_2]: 4,6 \cdot 10^{-2} M)$



$([H_2O_2]: 6 \cdot 10^{-2} M)$

Figure 114: Linéarisation du modèle cinétique deuxième ordre de l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effet du pH (C_0 : 10 mg/L, $[Fe(II)]=1,5$ mg/L)

Tableau 67: Paramètres de la cinétique du deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 - effet du pH (C₀: 10mg/L, [Fe(II)]: 1,5mg/L)

Conditions de l'oxydation		Paramètres	
[H ₂ O ₂] (M)	pH	R ²	K
2,3.10 ⁻²	2	0,998	2,036
	3	0,985	1,682
	4	0,975	1,032
	5	0,975	1,134
4,6.10 ⁻²	2	0,999	1,894
	3	0,998	1,598
	4	0,998	1,309
	5	0,995	1,062
6.10 ⁻²	2	0,995	1,584
	3	0,999	1,195
	4	0,999	1,108
	5	0,995	1,043

IV.2.1.3. Effet de la concentration du colorant

L'ampleur de la dégradation du Noir Acide 210 diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. Le pourcentage d'élimination augmente de 71 % à 92,7 % quand sa concentration initiale diminue de 20 mg/L à 5 mg/L à pH: 4 (Figure 115). Cette diminution est expliquée par la limitation de la concentration du radical hydroxyle. Des résultats similaires ont été enregistrés dans d'autres études. L'augmentation de la concentration des colorants Orange Réactif 4 et Noir Réactif de 5,0.10⁻⁵ mol/L à 1,5.10⁻⁴ mol/L a diminué le pourcentage de leur dégradation de 89,49 % à 53,2 % dans le premier cas (**Muruganandham et al., 2004**) et de 96 % à 83 % dans le deuxième cas (**Luca, et Peres., 2006**). La dégradation totale du Méthyle Orange a nécessité 90 minutes de réaction pour une concentration de 80 ppm et 4 minutes de réaction pour une concentration de 20 ppm (**Quadrado et Fajardo., 2017**). L'évolution de la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 ne parait pas affectée par l'augmentation de sa concentration.

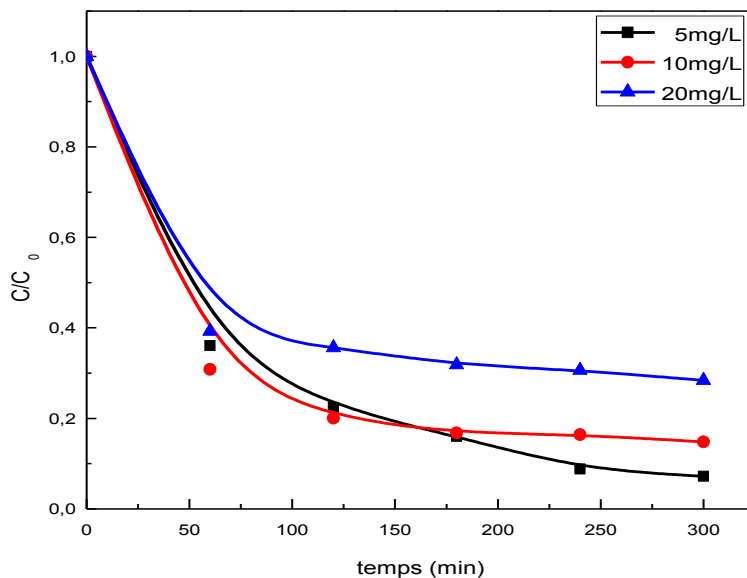


Figure 115: Effet de la concentration du Noir Acide 210 sur sa dégradation par le procédé Fenton ($[Fe(II)] = 1,5 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, pH: 4)

Le modèle cinétique du premier ordre peut décrire la cinétique de dégradation à la concentration initiale de 20 mg/L (Figure 116).

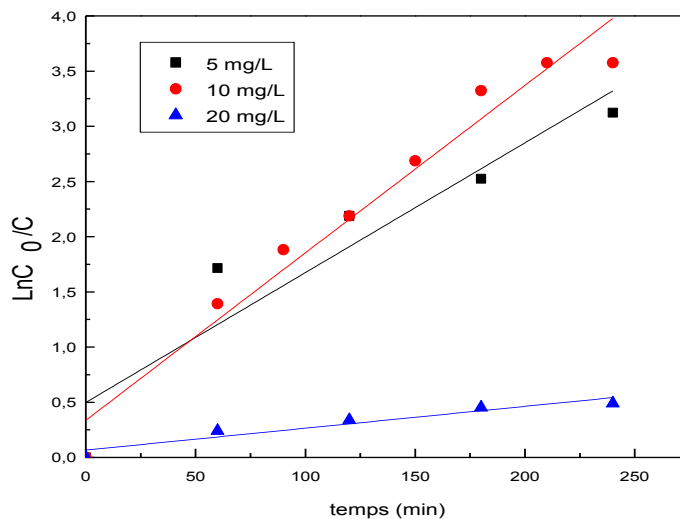


Figure 116: Linéarisation du modèle cinétique pseudo-premier ordre - effet de la concentration du Noir Acide 210 ($[Fe(II)] : 1,5 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2] : 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, pH: 4)

Le modèle cinétique du deuxième ordre est toujours adapté à la cinétique de dégradation

du Noir Acide 210 pour les concentrations testées (Figure 117). La constante de vitesse calculée par l'équation de ce modèle, augmente avec la diminution de la concentration.

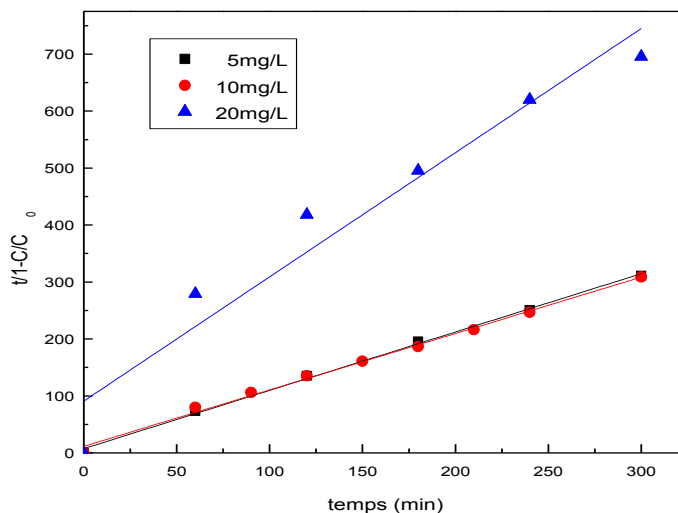


Figure 117: Linéarisation du modèle cinétique deuxième ordre de la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton - effet de la concentration du Noir Acide 210 ([Fe(II)]: 1,5 mg/L; [H₂O₂]: 6. 10⁻²M, pH: 4)

Tableau 68: Paramètres de la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 - effet de la concentration du Noir Acide 210

(C₀: 10 mg/L, [Fe(II)]: 1,5 mg/L, [H₂O₂]: 6. 10⁻² M, pH: 4)

Modèle / Concentration (mg/L)	Premier ordre		Deuxième ordre	
	R ²	K (min ⁻¹)	R ²	K
5	0,849	0,011	0,992	2,179
10	0,956	0,015	0,997	1,023
20	0,892	0,001	0,995	0,998

L'augmentation des concentrations du Noir Acide 210, des ions Fe(II) et de H₂O₂ avec un même rapport, montre une bonne dégradation du colorant aux conditions optimales (Figure 118). Les deux modèles cinétiques appliqués peuvent décrire la cinétique de dégradation du Noir Acide 210 pour une concentration de 20 mg/L dans le cas de

l'utilisation d'une concentration de 3mg/L de Fe(II) et de $1,2 \cdot 10^{-1}$ M de H₂O₂ (Figure 119 et 120). Les coefficients de corrélation calculés sont de R²: 0,985 et R²: 0,997 respectivement.

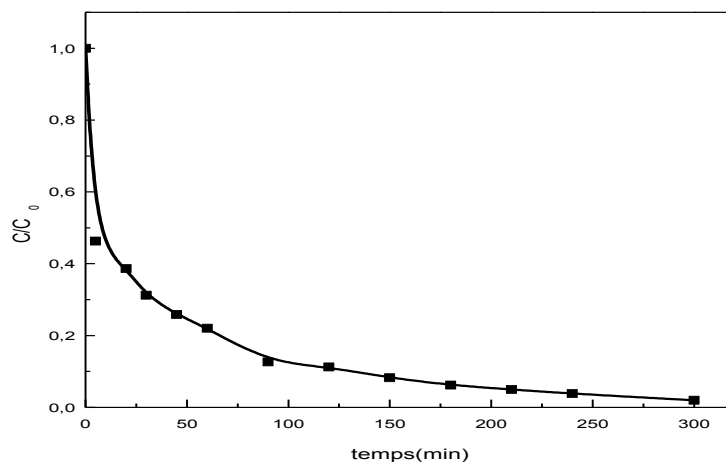


Figure 118: Cinétique de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton pour une concentration du Noir Acide 210 de 20 mg/L ([H₂O₂]= $1,2 \cdot 10^{-1}$, [Fe(II)]=3mg/L, pH: 4)

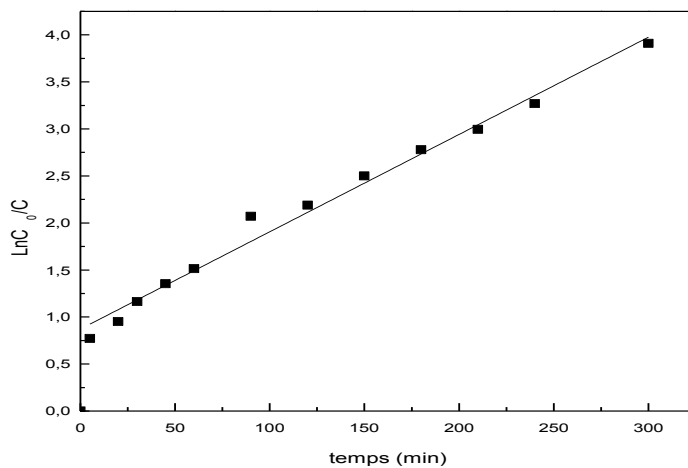


Figure 119: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de dégradation du Noir Acide 210 par procédé Fenton pour une concentration initiale de 20 mg/L ([H₂O₂]= $1,2 \cdot 10^{-1}$, [Fe(II)]=3mg/L, pH: 4)

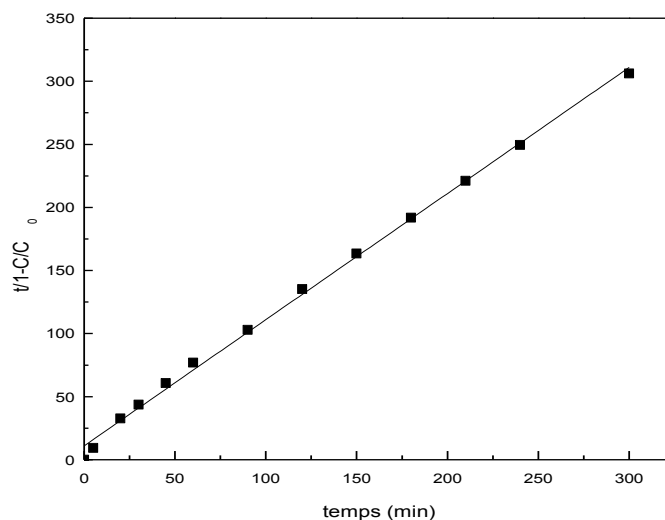


Figure 120: Linéarisation du modèle cinétique premier ordre de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton pour une concentration initiale de 20 mg/L
([H₂O₂]=1,2. 10⁻¹M , [Fe(II)]=3mg/L, pH: 4)

IV.3. Elimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton assisté par les ultrasons (Fe(II)/H₂O₂/ultrasons)

Des essais d'oxydation assistée par les ultrasons ont été réalisés pour étudier l'effet de sonification sur l'efficacité d'élimination du colorant Noir Acide 210 par le procédé Fenton. Pour chaque essai, 1 L de la solution du Noir Acide 210, avec une concentration et un pH préfixés ont été introduits dans le bac d'ultrasons de 1,5 L (Figure 27). Après ajout de Fe(II) et H₂O₂, la solution mélange obtenue a été soniquée à une fréquence d'ultrasons de 20 kHz

L'irradiation du Noir Acide 210 par ultrasons seuls durant 30 minutes (Figure 121), implique 26% de sa dégradation aux pH: 3 et pH: 6. Il a été montré qu'aucune décoloration du Noir Acide 210 avec une concentration de 60 mg/L ne peut être effectuée par irradiation ultrasonique à une fréquence de 28 kHz (Li et al., 2008). Par ailleurs, ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour d'autres colorants. La dégradation du colorant Rouge Acide 88 qui est un colorant mono azoïque par ultrasons a été très faible (Song et al., 2009).

L'irradiation aux ultrasons seuls ne permet pas toujours une dégradation importante, en particulier dans le cas de composés hydrophiles comme les colorants azoïques. De grosses

molécules non volatiles et hydrophiles ne peuvent pas facilement entrer dans les bulles de cavitation ou se concentrer autour des bulles, comme ce serait le cas avec un composé hydrophobe (Dükkancı et al., 2014).

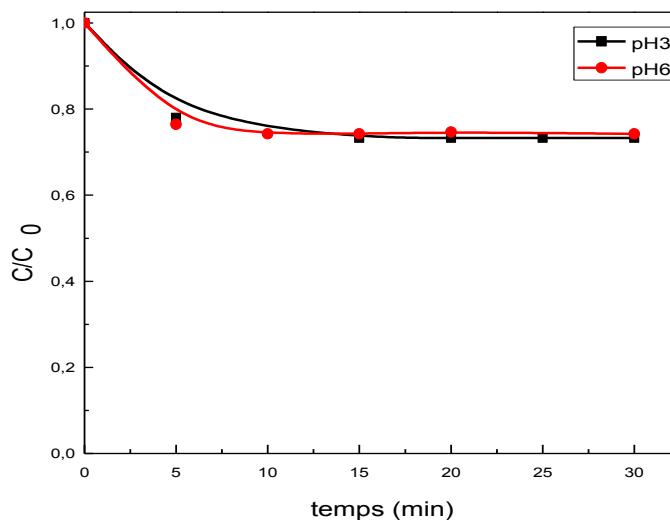


Figure 121: Evolution de la dégradation du Noir Acide 210 par les ultrasons

(C₀=10mg/L, 20 kHz)

Effets des concentrations de H₂O₂ et de Fe (II)

L'élimination du Noir Acide 210 par le procédé sono-Fenton est moins efficace que le procédé Fenton. Cette diminution de l'efficacité peut être expliquée par la faible volatilité et la forte solubilité de H₂O₂, entraînant une faible concentration de H₂O₂ à l'intérieur des cavitations (Song et al., 2009). L'augmentation de la concentration de H₂O₂ ne paraît pas avoir un effet important; ce qui peut avoir une relation avec l'excès de •OH formé à partir de la sonolyse de l'eau (Wang et al., 2008). L'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrasons est beaucoup plus rapide que par le procédé Fenton. L'intervention des ultrasons implique une augmentation de la vitesse de réaction (Madhavan et al., 2010). La dégradation du Jaune Réactif 145 s'est produite aussi plus rapidement par le procédé sono-Fenton (Özdemir et al., 2011).

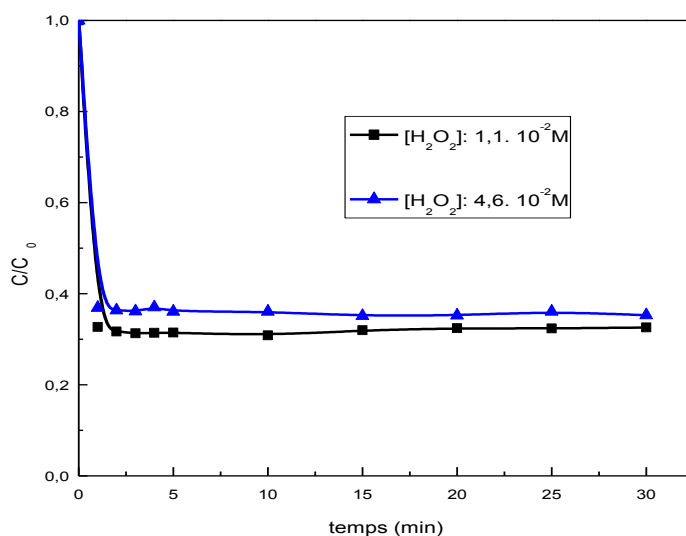


Figure 122: Dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrason - effet de la concentration initiale de H₂O₂ (C₀:10 mg/L, [Fe(II)]: 1,5 mg/L, pH: 4)

L'augmentation de la concentration des ions Fe(II) implique une diminution du taux de dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrasons, ce qui est en relation avec le piégeage du radical [•]OH.

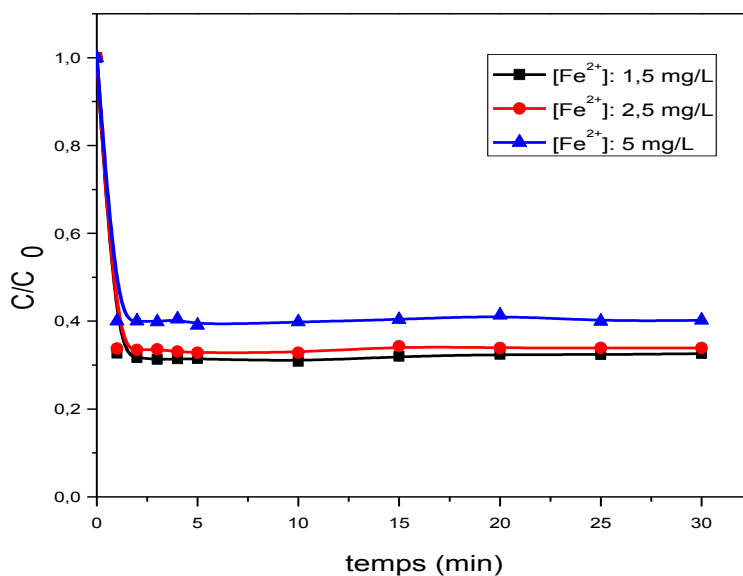


Figure 123: Effet de la concentration initiale de Fe(II) sur la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton /ultrasons (C₀:10 mg/L, [H₂O₂]: 1,1. 10⁻²M, pH: 4)

Effet du pH

Le pH ne parait pas avoir un effet significatif sur l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrasons (Figure 124). Une légère diminution du taux d'élimination du colorant est enregistrée à pH:6.

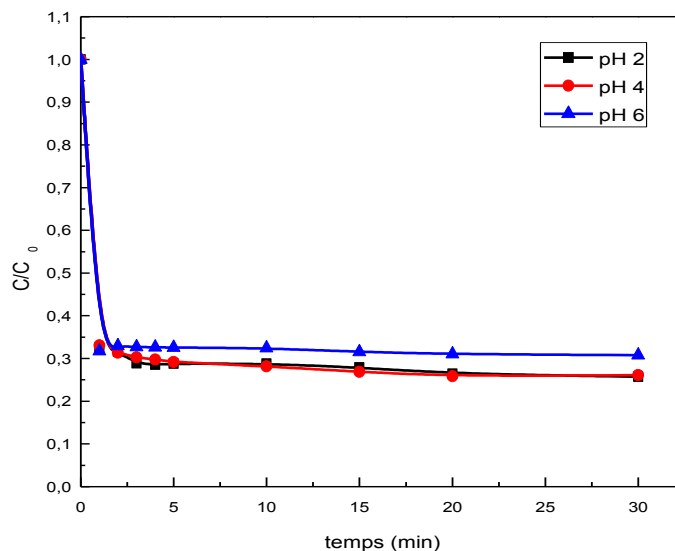


Figure 124: Effet du pH sur la dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrasons (C_0 : 10 mg/L, $[H_2O_2]=1,1 \cdot 10^{-2}M$, $[Fe(II)]=1,5$ mg/L)

Effet de la concentration du colorant

Le taux de dégradation du Noir Acide 210, augmente avec la diminution de sa concentration initiale (Figure 125). Une diminution de la concentration de 10mg/L à 2,5mg/L, implique une amélioration du taux de dégradation de 74% à 90%. Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été obtenu dans le cas de l'élimination du Rouge Acide 14 par le procédé Fenton/ultrason. L'augmentation de la concentration du Rouge Acide 14 de 50 mg/L à 250mg/L, a induit la diminution de l'efficacité d'élimination de 92,4% à 78,24% (Lin et al., 2008).

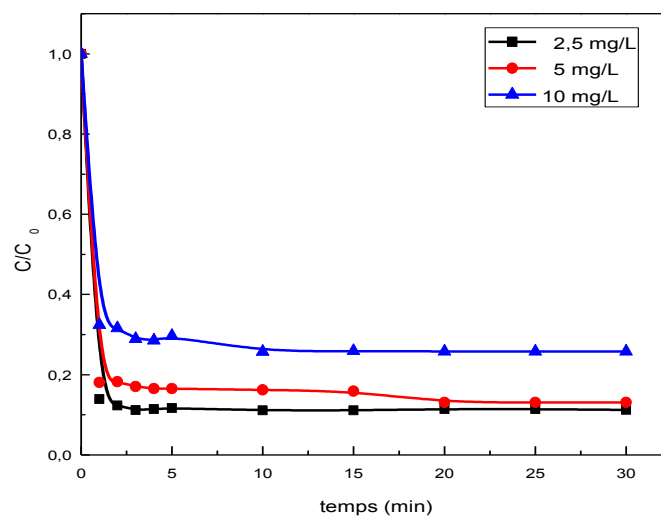


Figure 125: Effet de la concentration du Noir Acide 210 sur sa dégradation par le procédé Fenton/ultrasons ($[\text{Fe(II)}] = 1,5 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, pH: 4)

Conclusion

Les résultats obtenus, montrent que la dégradation du Noir Acide par le procédé Fenton est efficace à pH:4. Quel que soit les conditions expérimentales, la cinétique de dégradation suit le modèle du deuxième ordre.

La dégradation du Noir Acide 210 par le procédé Fenton/ultrasons est très rapide mais moins efficace que le procédé Fenton.

Références bibliographiques

- Ahmad A., Mohd-Setapar S. H., Chuong C. S., Khatoon, A., Wani W. A., Kumar R., Rafatullah M. 2015.** Recent advances in new generation dye removal technologies : novel search for approaches to reprocess wastewater. Royal Society of Chemistry, 5, 30801–30818.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999.** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53, 51–59.
- Baig S., Liechti P.A. 2001.** Ozone treatment for biorefractory COD removal, Water Science and Technology, 43, 197-204.
- Behnajady M.A, Modirshahla N., Ghanbary F. 2007.** A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. Journal of Hazardous Materials, 148, 98–10.
- Bello M.M., Raman A.A.A., Asghar A. 2019.** A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. Process Safety and Environmental Protection, 126, 119–140.
- Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R. 2011.** Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science, 24, 209-238.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E P., Payawan Jr., Straub M., Worner M., Braun A.M. 1998.** New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. The Journal of Physical Chemistry A, 102, 5542–5550.
- Buxton G U., Greenstock C L., Helman W P., Ross A B. 1988.** Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet^-$) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17, 513-759.
- Crini., Badot. 2007.** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, proceeds membranaire, bioadsorption et oxydation chimique. Préface d'Antoine Mintiel (AFSSA).
- Dökkanci M., Vinatoru M., Mason T.J. 2014.** The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light. Ultrasonics Sonochemistry, 21, 846–853.
- Glaze W.H., Kang J W., Chapin D.H. 1987.** The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone Science & Engineering, 9, 335–352.
- Glaze W.H., Kang J.W. 1989.** Advanced oxidation processes: Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, Industrial Engineering Chemical Research, 28, 1580-1587.
- Gogate P R., Pandit A.B. 2004.** A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, 8, 501-551.
- Haddou M. 2010.** Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- Hassan MM., Hawkyard CJ. 2002.** Decolourisation of aqueous dyes by sequential oxidation treatment with ozone and Fenton's reagent. Journal of chemical Technology and Biotechnology, 77, 834-41
- Hernandez R., Zappi M, Colucci J., Jones R. 2002.** Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water.

Journal of Hazardous Materials, 92, 33-50.

Hoigne J. 1997. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, Water Science and Technology, 35, 1–8

Hsueh C L., Huang Y H ., Wang CC ., Chen C Y. 2005. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. Chemosphere, 58, 1409–1414.

Jaafarzadeh N ., Takdastan A ., Jorfi S ., Ghanbari F ., Ahmadi M ., Barzegar G. 2018. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. Journal of Molecular Liquids, 256, 462 –470.

Joseph J.M., Destailats H., Hung H.M., Hoffmann M.R. 2000. The Sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements via Fenton's Reactions. Journal of Physical Chemistry A, 104, 301 -307.

Khan J., Sayed M., Ali F., Khan H M. 2018. Removal of Acid Yellow 17 Dye by Fenton Oxidation Process. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1-18.

Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J. 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fentons reagen. Water Research, 33, 2110–2118.

Lall R., Mutharasan R., Shah Y. T., Dhurjati P. 2003. Decolorization of the Dye, Reactive Blue 19, Using Ozonation, Ultrasound, and Ultrasound Enhanced Ozonation. Water Environment Research, 75,171-179.

Li M., Li J.T., Sun H.W. 2008. Decolorizing of azo dye Reactive red 24 aqueous solution using exfoliated graphite and H₂O₂ under ultrasound irradiation. Ultrasonics Sonochemistry 15, 717–723.

Lin J.J., Zhao X.S., Liu D., Yu Z.G., Zhang Y., Xu H. 2008. The decoloration and mineralization of azo dye C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions. Journal of Hazardous Materials, 157, 541–546.

Lin S H., Lo C C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Research, 31, 2050–2056.

Lin S.H., Lin C.M., 1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Water research, 27, 1743-1748.

Lorimer J. P., Mason T. J. 1987. Sonochemistry. Part1 – The physical aspects. Chemical Society Reviews. 16, 239-274

Lucas M.S., Peres J.A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments, 71, 236-244.

Madhavan J., Kumar P. S. S., Anandan S, Grieser F., Ashokkumar M. 2010. Degradation of Acid Red 88 by the Combination of Sonolysis and Photocatalysis, Sep. Purif. Technol, 74 (3), 336–341

Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. 2002. Photocatalysis with solar energy at apilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental, 37, 1–15.

Maleki A., Mahvi A.H., Ebrahimi R., Zandsalimi Y. 2010. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution, 27(6), 1805–1810.

Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M. 2010. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. Chemical Engineering Journal, 158, 550–557.

Moreira F. C., Garcia-Segura S., Vilar V. J. P., Boaventura R. A .R. Brillas E. 2013. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. Applied Catalysis B: Environmental, 142-143, 877–890.

Munter R. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. Proc. Estonian Acad. Science Chemical, 50, 59–80.

Muruganandham M., Swaminathan M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange

- 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, 63, 315-321
- Naffrechoux E., Combet E., Fanget B., Petrier C. 2003.** Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. *Water Research*, 37, 1948-1952.
- Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, Kettrup A. 2003.** Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fentonlike processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 87-93
- Neyens E., Baeyens J. 2003.** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, 98, 33-50..
- Okitsu K., Iwasaki K., Yobiko Y., Bandow H., Nishimura R., Maeda Y. 2005.** Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 255-262.
- Oppenländer T. 2003.** Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs) : Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- Özdemir, C., Öden, M. K., Şahinkaya, S., Kalipçi, E. 2011.** Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 39(1), 60-67
- Parsons S. 2004.** Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London.
- Pavithra K. G., Senthil Kumar P., Jaikumar V., Sundar Rajan P. 2019.** Removal of colorants from wastewater : A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.
- Pignatello J. J. 1992.** Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26, 944-951.
- Quadrado R. F.N., Fajardo A.R. 2017.** Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe(II)/Fe³⁺ films as catalysts. *Carbohydrate Polymers*, 177, 443-450.
- Riez P., Berdahl D., Christman C. L. 1985.** Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions. *Environ. Health Perspect.*, 64, 233-252.
- Singla R., Grieser F., Ashokkumar M. 2009.** Sonochemical degradation of martius yellow dye in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 28-34.
- Slokar Y. M., Le marechal A. M. 1998.** Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- Song Y.L., Li J.T., Chen H. 2009.** Degradation of C.I. Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 578-583.
- Stahlin J. and Hoigne J. 1982.** Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.
- Sun J H., Shi S H., Lee Y F., Sun S P. 2009.** Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 155, 680-683.
- Sun J H., Sun S P., Wang G L., Qiao L P. 2007.** Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74, 647-652.
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S N. 2001.** A Comparative study on oxidation of disperse dye by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research*, 35, 2129-2136.

- Tarr M. 2003.** Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. Environmental Science and Pollution Control Series. by CRC Press.
- Trabelsi F., Aït-lyazidi H., Ratsimba B., Wilhem A M., Delmas H., Fabre P L., Berlan J. 1996.** Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry. Chemical Engineering Science, 51, 1857-1865.
- Trapido M., Goi A. 1999.** Degradation of nitrophenols with the Fenton reagent. Proc. Estonian Academy of Sciences Chemistry, 48, 163–173.
- Vajnhandl S., Le Marechal A.M. 2007.** Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. Journal of Hazardous Materials, 141, 329–335.
- Wang S. 2008.** A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes and Pigments, 76, 714 -720.
- Wang X., Yao Z., Wang J, Guo W, Li G. 2008.** Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry, 15, 43–48.
- Watts R. J., Udell M. D., Monsen R. M. 1993.** Fenton process as a potential oxidant for pesticides and other soil contaminants. Water environment research, 65, 839–844.
- Weast R. C. 1977.** Hand Book of Chemistry and physics, 58 Th Ed., CRC Press, Ohio.
- Xu X. R., Li X. Y., Li X. Z., Li H. B. 2009.** Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe(II)/H₂O₂ and UV/Fe(II)/H₂O₂ processes. Separation and Purification Technology, 68, 261–266.
- Xu, Y., Lebrun, R.E., 1999.** Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. Separation Science and Technology, 34, 2501-2519.
- Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J F. 2009.** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue Des Sciences de L'eau, 22, 535-564.
- Zheng H., Pan Y., Xiang X. 2007.** Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. Journal of Hazardous Materials, 141, 457–464.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, a eu pour objectif d'étudier l'élimination du Noir Acide 210 utilisé dans l'industrie de tannage par différentes techniques physico-chimiques: l'adsorption, l'échange d'ions, et l'oxydation avancée. L'étude a porté sur l'élimination du colorant dans des solutions synthétiques. L'élimination par adsorption a été réalisée en utilisant la bentonite et la calcite. L'élimination par échange d'ions a été expérimentée en utilisant la résine anionique Amberlite IRA400. L'efficacité de l'élimination du Noir Acide 210 par les procédés Fenton et Fenton/ultrason a été évaluée dans différentes conditions.

Les résultats de l'élimination du Noir Acide 210 par la calcite, montrent que le maximum d'élimination est enregistré à $\text{pH} \leq 6$. Celle obtenue par la bentonite est optimale à pH très acide. L'élévation de la température, implique une augmentation du taux d'élimination du Noir Acide 210 par adsorption sur les deux solides utilisés. La capacité d'adsorption maximale de la calcite est supérieure à celle de la bentonite. L'association des ultrasons augmente la performance de la calcite et de la bentonite vis-à-vis du Noir Acide 210.

L'élimination du Noir Acide 210 par la méthode d'échange d'ions est efficace en utilisant l'Amberlite IRA400 à $\text{pH} \leq 8$. Le processus d'élimination est rapide, spontané et endothermique. À pH: 4,5, la capacité d'échange maximale calculée par l'équation de Langmuir est de 657 mg/g.

L'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton est optimal à pH: 4 avec les rapports molaires: $[\text{Noir Acide 210}]/[\text{Fe(II)}] \sim 6,7$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe(II)}] \sim 204$. Dans les conditions utilisées, l'élimination du Noir Acide 210 par le procédé Fenton assisté par les ultrasons est moins efficace que le procédé Fenton seul.

L'efficacité des méthodes physico-chimique utilisées dans la présente étude pour l'élimination du Noir Acide 210, augmente selon l'ordre: Adsorption < oxydation < Echange d'ions.

Annexes

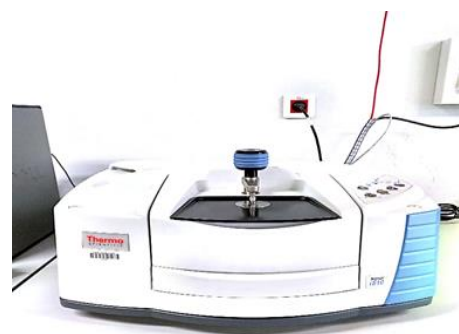
Annexe 1
Produits chimiques utilisés

Produit	Formule	Marque
Acide Chlorhydrique	HCl	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Hydroxide de sodium	NaOH	
Chlorure de Sodium	NaCl	
Bicarbonate de sodium	NaCHO ₃	
Acide citrique anhydrique	C ₆ H ₈ O ₇	
Acide oxalique dihydrate	C ₂ H ₂ O ₄ , 2H ₂ O	
Acide tartrique (L(+))	C ₄ H ₆ O ₆	
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	RIEDEL-DE HAEN
Eau oxygéné	H ₂ O ₂	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Sulfate de fer	FeSO ₄ .7H ₂ O	PROLABO
Chlorure de Calcium	CaCl ₂	
Chlorure de Magnésium Hexahydrate	MgCl ₂ , 6H ₂ O	BIOCHEM CHEMOPHARMA

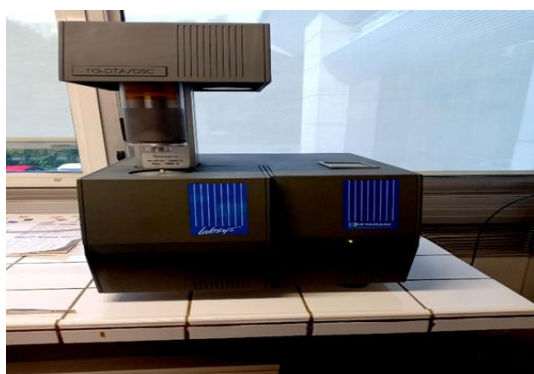
Annexe 2
Appareils utilisés



Diffractionmètre DRX X'Pert PANALYTICAL
Thermo Scientific



Spectromètre Nicolet iS10



Setaram Labsys TG



Micromeritics, ASAP 2020



Spectrophotomètre SHIMADZU 1650 PC