



Ministère de l'Enseignement Supérieur et la  
Recherche scientifique  
Université Badji Mokhtar Annaba  
Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Département de Génie de Procédés



## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

**DOMAINE** : Sciences et Techniques

**FILIERE** : Génie des Procédés

**OPTION** : Génie des Procédés de l'Environnement

### Thème

# CINETIQUE D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE (BM) PAR ECHANGE IONIQUE

Présenté par :

**KONE Mariam**

Dirigé par :

**Dr Messaoud Kermiche**

**Jury de soutenance :**

- Fertikh Nadia
- Mlle Larbi Linda

Présidente  
Examineur

Pr Université d'Annaba  
Université d'Annaba

**Promotion Juin 2017/2018**

## **Remerciement :**

Après un très long itinéraire, je remercie d'abord mon dieu le clément, compatissant, louange à lui seul détenteur de la grâce infinie et maître du monde, son salut et sa prière sur l'ultime prophète Mohamed, sceau de la prophétie, qui a éclairé chaque pas de ma réussite.

Ce travail a été réalisé au laboratoire du département de Génie des Procédés de l'université BADJI MOKHTAR d'Annaba sous la direction du Docteur Kermiche Messaoud.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadreur Monsieur Kermiche Messaoud, docteur au département de Génie des Procédés, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce semestre.

Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements, sa patience et sa gentillesse.

J'adresse également tous mes remerciements et je tiens à manifester mon profond respect à l'égard des membres du jury qui ont accepté de participer au jury de mon mémoire et qui m'ont fait l'honneur de juger le fruit de mon travail durant ce second semestre.

Enfin, un immense merci à l'endroit de tous mes enseignants de l'université BADJI MOKHTAR tout au long de mes cinq ans.

## Dédicace :

Je dédie cette formidable victoire à ma petite famille symbole de la tendresse, d'amour, et de la patience.

Tout d'abord à ma très chère et tendre mère «Assitan Simbara» la femme noble qui a sacrifié toute sa vie au profil de celle de ses poussins.

A mon bien aimé père «Bakary» qui m'a beaucoup encouragé dans mes études.

A mes tendres neveux «Bakary Yaya, Bakary Dramane Traoré, Diaguili Yaya, Bakary Prince Ariel Gondo».

A mes très chères sœurs «Farima, Bintou, Aïcha, Aïchata et Sadio dite Koni Diarra».

A mes biens aimés frères «Yaya et Dramane» pour leurs soutiens.

Au rayon de soleil de ma vie mon tendre mari «Hamidou Bengaly» qui n'a cessé de m'encourager tout au long de ce travail.

A ma deuxième maman «Alima Bah» ainsi qu'à toute la famille Bengaly.

Ma dédicace va également à tous mes collègues de la promotion et mes Ami(e)s pour leur sympathie et les bons moments qu'on a passés ensemble.

Aux membres du laboratoire et à tous ceux et celles qui me sont chers.

# TABLE DE MATIERES

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : Les colorants

I.1 Introduction.....	5
I.2 Généralités sur les colorants .....	5
I.2.1 Définition .....	5
I.2.2 Historique des colorants .....	5
I.2.3 Les matières colorantes .....	6
I.2.4 Théorie de la couleur .....	7
I.2.5 Structure d'un colorant .....	7
I.2.6. Familles des colorants .....	8
I.2.6.1 Les colorants naturels .....	8
I.2.6.2 Les colorants synthétiques .....	9
I.2.7 Classification des colorants .....	10
I.2.7.1 La classification selon la constitution chimique .....	10
I.2.7.1.1 Les colorants azoïques .....	11
I.2.7.1.2 Les colorants anthraquinoniques.....	12
I.2.7.1.3 Les colorants indigoïdes.....	12
I.2.7.1.4 Les colorants xanthène.....	12
I.2.7.1.5 Les phtalocyanines.....	12
I.2.7.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés.....	12
I.2.7.1.7 Les colorants triphénylméthanés.....	13
I.2.7.1.8 Les colorants thiazines .....	13
I.2.7.2 La classification tinctoriale .....	13
I.2.7.2.1 Les colorants acides ou anioniques.....	14
I.2.7.2.2 Les colorants basiques ou cationiques.....	14

I.2.7.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	14
I.2.7.2.4 Les colorants de cuve .....	15
I.2.7.2.5 Les colorants directs.....	15
I.2.7.2.6 Les colorants à mordants.....	15
I.2.8 Application des Colorants .....	15
I.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	16
❖ Eutrophisation .....	16
❖ Sous oxygénation .....	16
❖ Couleur, turbidité, odeur .....	17
1.3.1 Danger à long terme :.....	17
❖ Persistance.....	17
❖ Bioaccumulation :.....	17
❖ Cancer.....	18
I.3.2. Toxicité des colorants .....	18
I.4.Le colorant étudié: Bleu de méthylène.....	20
I.4.1 Généralités :.....	20
I.4.1.1. Nature du colorant.....	20
I.4.1.2. Présentation.....	20
I.4.1.3. Propriétés physico-chimique:.....	21
I.4.1.4.Utilisation :.....	21
<b>Chapitre II : Procédés de traitement des polluants organiques</b>	
II.1 Introduction.....	23
II.2. Traitement physique .....	23
II.2.1 Adsorption.....	23
II.2.1.1 Adsorption sur charbon actif.....	24
II.2.2 Extraction Liquide-liquide.....	24
II.2.3 Filtration membranaire.....	25

II.2.4 Décantation .....	25
II.2.5 Centrifugation.....	26
II.2.6 Coagulation/floculation.....	26
II.3 Traitement chimique.....	26
II.3.1 Les procédés d'oxydation classique.....	26
❖ L'hypochlorite de sodium .....	27
❖ L'ozone.....	27
❖ Le peroxyde d'hydrogène.....	27
II.3.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	27
II.3.2.1 Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton.....	28
II.3.2.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique.....	28
II.3.2.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique.....	28
II.3.4 Echange ionique.....	29
II.4 Traitement biologique.....	29
II.4.1 Traitement aérobie.....	29
II.4.2 Traitement anaérobie.....	29
II.5 Aspect comparatif entre les procédés physico-chimiques étudiés.....	30
<b>Chapitre III : Echange Ionique</b>	
III.1 Introduction.....	34
III.2 Généralité.....	34
III.3 Utilisation.....	35
III.4 Définitions et principe de base.....	35
III.5 Structure des échangeurs.....	36
III.5.1 Squelette.....	36
III.5.2 Groupes fonctionnels.....	38
III.5.2.1 Echangeurs de cations fortement acides.....	38
III.5.2.2 Echangeurs de cations faiblement acides.....	38

III .5.2 3 Echangeurs d'anions fortement basiques.....	38
III .5.2 4 Echangeurs faiblement basiques.....	39
III.6 Principe de Fonctionnement.....	39
III.6.1 Echange cationique.....	40
III.6.2 Echange anionique.....	40
III.7 Caractéristiques des REI.....	41
III.7.1 Le type.....	41
III.7.2 La forme ionique.....	41
III.7.3 La nature chimique du squelette et son taux de réticulation.....	42
III.7.4 La granularité.....	42
III.7.5 La porosité du squelette.....	42
III.7.6 La capacité d'échange ionique.....	42
III.7.7 La densité.....	43
III.8 Comportement des REI dans des solutions aqueuses.....	43
III.8.1 Propriétés des REI dans l'eau.....	43
III.8.1.1 Ionisation et gonflement de la résine par l'eau.....	43
III.8.1.2 Influence de différents paramètres sur le gonflement des REI dans l'eau.....	43
❖ Influence de la porosité de la résine.....	44
❖ Influence de la solvation des groupements fonctionnels et des ions fixés sur la résine.....	44
III.8.2 L'échange d'ions.....	44
III.8.3 Les équilibre de Donan.....	45
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
IV.1Introduction.....	47
IV.1Matériels et Méthode analytique.....	48
IV.2.1 Réactifs.....	48
❖ L'hydroxyde de sodium (NaOH).....	48
❖ Le chlorure de sodium (NaCl).....	48

❖ L'acide chlorhydrique (HCl).....	49
❖ Colorants : bleu de méthylène .....	49
❖ Résine échangeuse cationique : PUROLITE CM-200.....	50
IV.2.3 Méthode analytique.....	52
IV.3 Résultats et discussion.....	54
IV.3.1 Effet de la concentration initiale du colorant.....	54
IV.3.2 Effet de neutralisation préalable de la résine par NaOH.....	59
IV.3.3 Effet de la masse de résine.....	61
IV.3. 4 Effet de la concentration des ions Na <sup>+</sup> (NaCl).....	64
IV.3.5 Effet de la vitesse d'agitation.....	67
IV.3.6 Effet du Ph.....	69
IV.3.7 Effet de la température.....	70
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	
Conclusion générale .....	74
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>75</b>



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	8
<b>Tableau I.2 :</b> Différentes structures des colorants textiles.....	11
<b>Tableau II.1:</b> Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants.....	30
<b>Tableaux III.1 :</b> Résines échangeuses de cations.....	37
<b>Tableaux III.2 :</b> Résines échangeuses d'anions.....	37
<b>Tableau IV.1 :</b> propriétés physico-chimiques de NaOH.....	48
<b>Tableau IV.2 :</b> propriétés physico-chimiques de NaCl.....	49
<b>Tableau IV.3 :</b> propriétés physico-chimiques de HCl.....	49
<b>Tableau IV.4 :</b> propriétés physico- chimiques du bleu de méthylène.....	50
<b>Tableau IV.5 :</b> Valeurs de k et de $R^2$ pour chaque expérience.....	58
<b>Tableau IV.6 :</b> Valeurs de k et de $R^2$ pour chaque expérience (Résine neutralisée et non neutralisée).....	61
<b>Tableau IV.7 :</b> Valeurs de k et de $R^2$ pour chaque expérience .....	63
<b>Tableau IV.8:</b> Valeurs de k et de $R^2$ pour chaque expérience.....	66
<b>Tableau IV.9:</b> Valeurs de k et de $R^2$ pour chaque expérience.....	69

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Représentation de l'indigo et la pourpre.....	9
<b>Figure I-2</b> : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.....	18
<b>Figure IV.1</b> : résine utilisée au laboratoire.....	51
<b>Figure IV.2</b> Différentes verreries utilisées .....	51
<b>Figure IV.3</b> Balance analytique.....	52
<b>Figure IV.4</b> Agitateur magnétique et barreau magnétique.....	52
<b>Figure IV.5</b> : Spectrophotomètre utilisé au laboratoire.....	52
<b>Figure IV.6</b> Effet de la concentration initiale du BM sur la cinétique d'élimination.....	55
<b>Figure IV.7</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (20ppm).....	56
<b>Figure IV.8</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (40ppm).....	57
<b>Figure IV.9</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (60ppm).....	57
<b>Figure IV.10</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (80ppm).....	58
<b>Figure IV.11</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (100ppm).....	58
<b>Figure IV.12</b> : Effet de la neutralisation de la résine par NaOH sur la cinétique d'élimination.....	60
<b>Figure IV.13</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.....	60
<b>Figure IV.14</b> : Effet de la masse de résine.....	62

<b>Figure IV.15</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.....	62
<b>Figure IV.16</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.....	63
<b>Figure IV.17</b> : Effet des concentrations des ions Na <sup>+</sup> (NaCl) sur la cinétique d'élimination.....	65
<b>Figure IV.18</b> : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.....	66
<b>Figure IV.19</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination....	67
<b>Figure IV.20</b> Linéarisation selon la loi du Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre.....	68
<b>Figure IV.21</b> Effet du pH sur la cinétique d'élimination .....	70
<b>Figure IV.22</b> Effet de la température sur la cinétique d'élimination.....	71

## INTRODUCTION GENERALE :

La pollution de l'environnement et les problèmes écologiques retiennent de plus en plus l'attention du monde, surtout à notre époque après que l'homme a vu se développer son savoir-faire. Les problèmes de la pollution sont devenus une réalité incontournable qui menace la vie actuelle et future de l'homme. Les activités humaines exercent sur l'environnement diverses formes de pollution qui peuvent conduire à des effets nuisibles sur la faune, la flore et l'homme lui-même. Tous les compartiments de l'entourage sont affectés ; l'air, les sols et l'eau. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel par la civilisation contemporaine [1].

Quelques-uns des importants polluants, sont les colorants qui, une fois dissous dans l'eau, seront parfois difficile à traiter, car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, de ce fait il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté, comme une unité de décoloration.

Le procédé de séparation par échange d'ion est un procédé dont l'échangeur d'ions est une substance (résine) solide qui, placée dans un liquide, a la faculté de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide. Ces résines se présentent sous forme de petites billes.

L'objectif de ce travail est la récupération et le recyclage de la coloration d'une solution (bleu de méthylène) par échange d'ion (ion cationique) aussi, l'optimisation de certains paramètres visant à améliorer l'efficacité de l'échange. Ce manuscrit est divisé en deux volets :

Le premier volet est une étude bibliographique générale consacrée à la description des colorants, à leurs effets sur l'environnement, aux procédés de traitement et sur les échanges ioniques, leurs caractéristiques ainsi que le mode de fonctionnement.

Le second volet, sera consacré aux paramètres opératoires tels que le temps d'agitation, la quantité de résine, la variation de la concentration et la température, l'effet du pH.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Nadjette, Dégradation photo catalytique de polluants organiques (Méthyle orange, pentachloro phénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel, mémoire de Magister, université de Annaba, (2009).
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.

# REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

# **CHAPITRE I : LES COLORANTS**

## **I.1 INTRODUCTION :**

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Dans ce contexte la partie bibliographique est consacrée aux généralités sur les colorants, leurs effets sur l'environnement, les différents procédés de traitement, les échanges ioniques, leurs caractéristiques ainsi que leur mode de fonctionnement.

## **I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS :**

### **I.2.1 Définition :**

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (chromophore). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant mais réfléchi. Les doubles liaisons conjuguées constituent une structure chimique favorable à l'absorption de la lumière. Ainsi, les matières colorantes contiennent souvent des amines aromatiques [1].

### **I.2.2 Historique des colorants :**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.



L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres.

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché.

Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [2].

Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliard de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une grande durabilité et plus grande brillance. Même si presque chacun de nous a déjà été en contact avec des colorants, le principe de la teinture n'est pas si simple. En effet, ce ne sont pas tous les colorants qui peuvent être utilisés pour teindre les tissus. De plus, il ne faut pas seulement que le tissu soit coloré, mais aussi qu'il le demeure. Le tissu coloré doit donc résister aux agents destructeur (lavage, soleil, blanchissage, vapeur, etc..).

Par exemple, les colorants utilisés pour teindre les vêtements de sport doivent résister au lavage, aux rayons de soleil et à la transpiration [3].

### **I.2.3 Les matières colorantes :**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400a 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien importante puis qu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support.

En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat [4].

#### **I.2.4 Théorie de la couleur :**

La première théorie générale qui relie la couleur à la structure moléculaire émane de Witt (1876). Ce dernier a mis en évidence que tous les colorants connus à son époque contenaient des cycles aryles substitués par des groupes insaturés, tels que  $-C=O$ ,  $-N=O$  ou  $-N=N-$ , qu'il a nommé «chromophores ».

L'intensité de la couleur d'un groupe chromophore, ou chromogène, peut être développée en attachant au cycle aryle des substituants tels que les groupes  $-OH$  et  $-NH_2$ , appelés «auxochromes ». Ces groupes servent également de points d'interaction avec la fibre par ponts hydrogène. Ensuite, la théorie quinoïde d'Armstrong (1888) Bien qu'obsolète, a permis d'expliquer la coloration intense des colorants triarylméthanes, prévalent à cette époque. Une meilleure compréhension des interactions entre les radiations UV-Visible et les structures organiques éveillent l'intérêt pour les capacités tautomériques des molécules de colorants [5-6].

### I.2.5 structure d'un colorant :

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En, général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus de groupes  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe auxochrome a certains composés incolores peut leur apporter de la couleur.

Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

**Tableau I.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$ )	Méthyl amino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyl ( $=\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyl ( $-\text{C}=\text{C}-$ )	Hydroxyl ( $-\text{HO}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Sulfure ( $>\text{C}=\text{S}$ )	Groupes donneurs d'électrons

## I.2.6. familles des colorants :

On distingue deux grandes familles de colorants :

- Les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques).
- Les colorants issus de la synthèse chimique.

### I .2.6.1 Les colorants naturels :

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve [7].

Les premiers colorants connus sont les pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Des 1500 avant notre ère, les égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). La majorité des colorants utilisés sont d'origines végétales, extraites des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou de mollusques comme la pourpre [8].

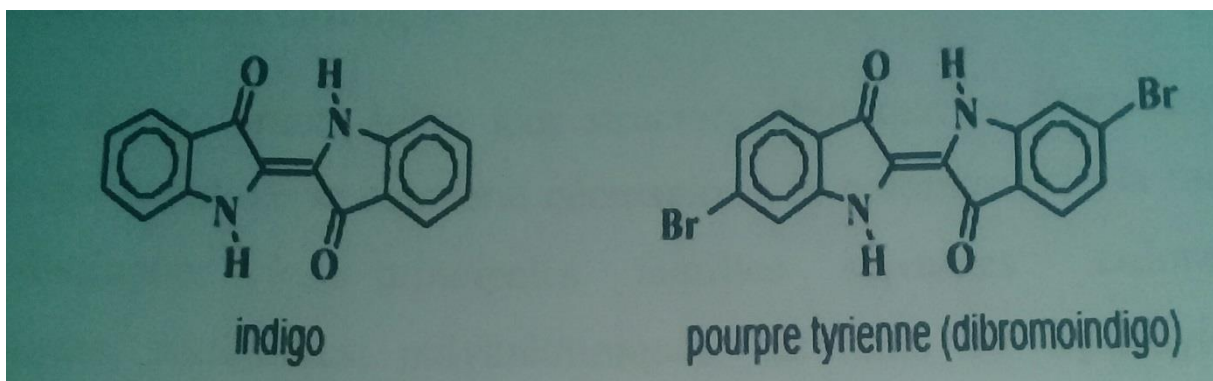


Figure I.1 : Représentation de l'indigo et la pourpre

### **I.2.6.2 les colorants synthétiques :**

A partir de 1856 sont apparus les colorants synthétiques (industriels). C'est à cette date que fût découvert le premier colorant de synthèses par hasard par un jeune chimiste William Henry Perkin le premier colorants est la mauvéine (utilisé pour la soie et le coton) [9].

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [10].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et de textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [11].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques par ce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de nom de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite ils furent désignés selon la constitution chimique de composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, etc.), actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R=red ; Y=yellow ou G=green ; B=Blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière) [12].

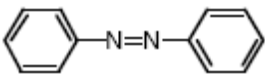
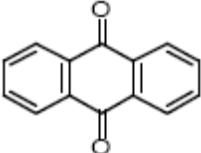
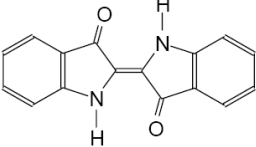
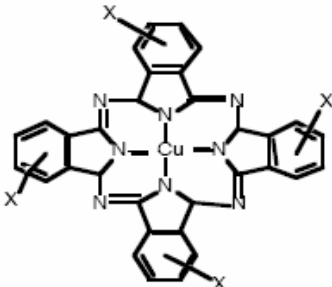
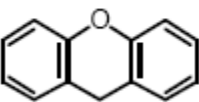
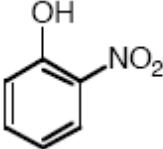
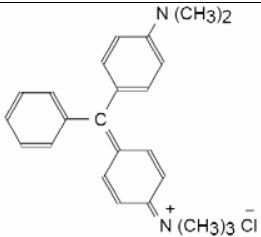
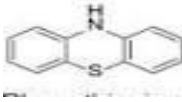
## I.2.7 classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (Colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.), ou selon le domaine d'application.

### I.2.7.1 la classification selon la constitution chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [13].

**Tableau I.2 : différentes structures des colorants textiles [14]**

Colorant azoïque	Colorant anthraquinonique	Colorant indigoïde	Colorant phtalocyanine
			
Colorant xanthène	Colorants nitré et nitrosés	Colorant triphénylméthane	Colorant thiazine
			

#### I.2.7.1.1 Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils reposent sur une quantité importante de la production

mondiale de matières colorantes, que celui de la multiplicité des structures étudiées.

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Ils sont toxiques, cancérrogènes et récalcitrants aux traitements biologiques. Ils constituent 50% de la production mondiale des colorants et se répartissent en colorants acides, basique, direct etc.

#### **I.2.7.1.2 Les colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

#### **I.2.7.1.3 Les colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. L'indigo est un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ces colorants peuvent être appliqués sur diverses fibres comme le nylon, la soie ou la laine, mais la plus importante reste le coton.

#### **I.2.7.1.4 Les colorants xanthènes**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

#### **I.2.7.1.5 Les phthalocyanines**

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

#### **I.2.7.1.6 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 (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel.

#### **I.2.7.1.7 Les colorants triphénylméthanes**

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.



#### **I.2.7.1.8 Les colorants thiazines [9] :**

Les thiazines sont des composés organiques qui contiennent un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre. Les produits chimiques qui renferment le thiazine sont utilisés pour les teintures et les insecticides.

#### **I.2.7.2 La classification tinctoriale [9] :**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Ces types de colorants renferment des caractéristiques suivantes :

- Stable en milieu neutre ou alcalin.
- Possède une solidité à la lumière variable selon leur formulation chimique.
- Le pH des solutions de ces colorants est compris entre 6-10.
- Solubles dans les alcools et les glycols (pour l'utilisation de peintures).

#### **I.2.7.2.1 Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

### **I.2.7.2.2 Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

### **I.2.7.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque

### **I.2.7.2. 4 Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean.

### **I.2.7.2.5 Les colorants directs**

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives

électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

#### **I.2.7.2.6 Les colorants à mordants**

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

### **I-2.8 Application des Colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### I-3. LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [15]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

#### ❖ Eutrophisation [16]:

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

#### ❖ Sous oxygénation [16]:

Lorsque des échanges importants de matière organique sont apportés au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

#### ❖ Couleur, turbidité, odeur [16]:

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goût, prolifération bactérienne, odeur pestilentielle et colorations anormales. Une coloration pouvait être aperçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6} \text{ g/L}$ . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la

capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### 1.3.1 Danger à long terme :

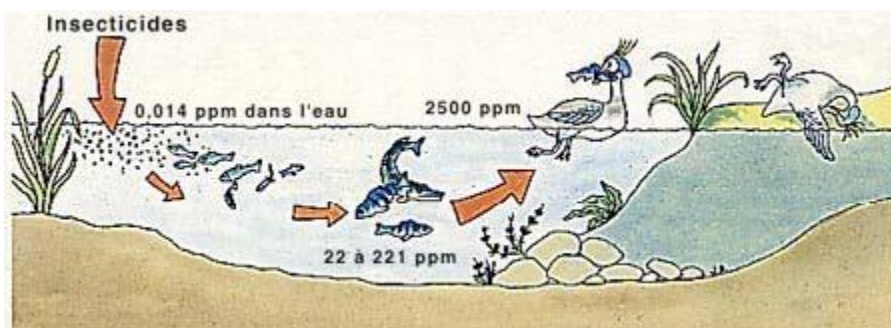
#### ❖ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

#### ❖ **Bioaccumulation :**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure I-2).



**Figure I-2: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [17].**

## ❖ Cancer

Si la plus part des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous – produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthane.

### I-3-2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et Cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [18,19]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [20]. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [21]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [22]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta géniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine [23-26].

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [27]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [28].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [29]. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

## **I.4.LE COLORANT ETUDIE : Bleu de méthylène**

### **I.4.1 Généralités :**

#### **I.4.1.1. Nature du colorant :**

Le **bleu de méthylène**, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent. C'est un colorant basique.

Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le bleu de méthylène nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme ; ils sont très voisins dans leur action), le violet de méthylène, l'azur de méthylène et le vert de méthylène (bleu de méthylène nitré).

ATTENTION à ne pas confondre avec les bleus de méthyle (la fuchsine acide (rubine acide, Magenta S), le vert lumière (Lichtgrün ou vert acide S), le bleu à l'eau, les bleus 1 et 2 de Saint-Denis, le bleu de diphenylamine, le bleu coton, le bleu de Chine, le bleu naphyle, le bleu d'isamine... qui constituent toute une famille de colorants bleus acides.

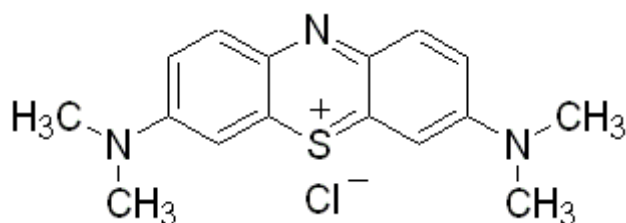
#### I.4.1.2. Présentation:

Le bleu de méthylène est un composé organique (de son vrai nom le méthythionium chlorure) utilisé dans de nombreux domaines. Il existe sous plusieurs formes : poudre (appelé aussi cristaux) d'un bleu sombre, soluble dans l'eau moins soluble dans l'alcool.

Les solutions aqueuses ou alcooliques ont une couleur bleu peu profonde c'est un colorant non toxique. Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant bactériologique et aussi comme indicateur.

Formule brute :  $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Formule développée :





### **I.4.1.3. Propriétés physico-chimique:**

Couleur : bleu foncé

Odeur : presque inodore

Masse volumique : 319,86g/mol

Point de fusion : 100°C

### **I.4.1.4. Utilisation :**

- C'est le plus important des colorants basiques. On peut utiliser le bleu de méthylène en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon. En biologie le bleu de méthylène est un colorant extrêmement pratique pour étudier les cellules en milieu aqueux. Il s'agit d'un colorant vital c'est à dire susceptible d'être utilisé sur les cellules vivantes.
- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleu tandis que sa forme réduite est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon.
- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure.
- C'est un bon antiseptique à usage interne et externe.

# **CHAPITRE II : PROCÉDES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES**

## **II.1 INTRODUCTION:**

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Comme la majorité des colorants azoïques est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux.

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimique (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent.

## **II.2. TRAITEMENT PHYSIQUE:**

### **II.2.1 Adsorption :**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés.

L'adsorption est un phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé adsorbant, d'un gaz, d'une vapeur, d'un liquide ou d'un soluté, appelé adsorbat.

L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eau résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination des composés organiques peu ou pas biodégradables souvent à l'origine de la coloration. L'adsorbant le plus utilisé industriellement par suite de sa très grande surface spécifique est le charbon actif pouvant être mis en œuvre à l'état pulvérulent, ou mieux, sous forme de grains disposés en lits fixes dans des colonnes semblables aux filtres à sable [30].

### **II.2.1.1 Adsorption sur charbon actif:**

Le charbon actif ou d'autres matériaux (tiges de dattes) adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [31-32].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [33].

En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [34]

### **II.2.2 Extraction Liquide-liquide :**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation et de concentration de composés ou d'élément chimique. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscible dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs attractants dissous dans un diluant encore appelé solvant.

### **II.2.3 Filtration membranaire**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [35], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [36]. 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" [37]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) et des solides en suspension [38], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

### **II.2.4 Décantation :**

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquide non miscibles de densités différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide.

Lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, il suffit de laisser reposer le mélange pour que le liquide le plus dense se dépose au-dessous du moins dense. Au laboratoire ce procédé est couramment employé lors des extractions liquide-

liquide impliquant une phase aqueuse et une phase organique. Le matériel utilisé est une ampoule à décanter permettant de séparer les deux liquides [39].

Cette technique de séparation est surtout utilisée pour le traitement des eaux usées des milieux urbain.

### **II.2.5 Centrifugation:**

La centrifugation est une technique permettant de séparer les composés d'un mélange en fonction de leur densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut être constitué soit de deux liquides, soit de particules solides en suspension dans un liquide. L'appareil utilisé est une machine tournante à grande vitesse appelé centrifugeuse.

### **II.2.6 Coagulation/floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [40]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$ , le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

## **II.3 TRAITEMENT CHIMIQUE:**

### **II.3.1 Les procédés d'oxydation classique**

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O<sub>3</sub>), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est un procédé utilisé en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [41].

#### **L'hypochlorite de sodium :**

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [42], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

#### **L'ozone :**

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [43].

#### **Le peroxyde d'hydrogène :**

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à

l'état pur, il est nécessaire de l'activer [42]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

### **II.3.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [43]. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc.

#### **Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton**

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [42].

#### **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [44].

### **II.3.2.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photo dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyyles [43].

### **II.3.4 Echange ionique :**

Les travaux réalisés dans le laboratoire étant basé sur l'adsorption du bleu de méthylène par échange d'ion (résine échangeuse de cation) de ce fait, le chapitre suivant sera consacré aux échanges ioniques.

## **II.4 TRAITEMENT BIOLOGIQUE:**

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

### **II.4.1 Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [45].



Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [45,46]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation

#### **II.4.2 Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO (Demande Chimique en Oxygène) relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [45,47].

#### **II.5 ASPECT COMPARATIF ENTRE LES PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES ETUDIÉS**

Le tableau II-1 présente les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants [48].

On peut constater que chaque technique peut être employée en décoloration moyennant des objectifs bien établis et des conditions opératoires de traitement bien déterminées. On peut remarquer aussi la mise en valeur et l'apport du procédé électro-Fenton aux POA pour l'élimination de la coloration.

**Tableau II-1 : Principaux avantages et inconvénients des techniques de traitements des colorants [48].**

<b>Technologie</b>	<b>Exemples</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Chaux, FeCl <sub>3</sub> , poly électrolyte.	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement Nécessaires
<b>Adsorption</b>	Carbone activé, Silice,	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue



En conclusion dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux, la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

En conclusion, nous avons vu que les colorants occupaient une place très importante dans la vie depuis quelques décennies. Les colorants étaient d'abord d'origine naturelle puis les hommes ont appris à créer des colorants synthétiques. La couleur de ces additifs est conférée par leur structure moléculaire qui peut varier en fonction de facteurs de tel que le pH. Les colorants favorisent les ventes en apportant une meilleure apparence aux produits. Quelques rares colorants ont des effets positifs, mais la plus part posent quelques inconvénient pour l'environnement, ainsi que l'homme puisqu'ils peuvent être nocifs (cancérigènes...). C'est pourquoi il existe une réglementation les concernant. Et finissons par cette citation de Goethe :

*« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de couleur, l'œil en a besoins comme il a besoin de lumière. »*

# CHAPITRE III : ECHANGE IONIQUE

## III.1 INTRODUCTION

L'existence des phénomènes d'échange d'ions est connue depuis le milieu du XIX siècle, mais leur application pratique à des fins industrielles ne date que des premières années du XX siècle. L'application la plus ancienne est l'adoucissement de l'eau. Ce chapitre est consacré aux résines échangeuses d'ions (REI).

Nous y décrivons leur structure, leurs principales caractéristiques, ainsi que leurs utilisations.

## III.2. GENERALITES

**Echangeur d'ions** : l'échangeur d'ions est une substance solide qui, placée dans un liquide, a la faculté de libérer des ions ou de fixer les ions contenus dans ce liquide.

Ce sont par exemple les zéolithes naturelles ou artificielles qui sont utilisées pour adoucir l'eau. Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeurs d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeurs de cations (résines dites cationiques).

Elles sont régénérables : c'est-à-dire qu'elles peuvent être remises sous leurs formes ionisées initiales par action chimique.

Les échangeurs d'ions sont utilisés non seulement pour adoucir l'eau, mais aussi pour produire de l'eau douce à partir d'eau saumâtre ou d'eau de mer. Il existe également des échangeurs d'ions sélectifs qui fixent, exclusivement une espèce particulière d'ions. Le nombre des résines échangeuses d'ions est très élevé; certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers.

Cette technologie est présente dans les peintures, les adhésifs, les produits d'entretien ménager, les ordinateurs, les matériaux de construction.

Ces résines se présentent sous forme de petites billes.

### **III.3.UTILISATION**

Les résines sont donc utilisées pour le traitement d'eau industrielle et domestique, la production d'eau ultra pure dans l'industrie électronique, dans les applications alimentaires et pharmaceutiques, comme catalyseur dans différents procédés industriels et pour le traitement des effluents. Cette technologie est présente dans les peintures, les adhésifs, les produits d'entretien ménager, les ordinateurs, les matériaux de construction.

### **III.4. DEFINITION ET PRINCIPE DE BASE [49]**

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui au contact d'une solution, échange les ions qu'il contient contre d'autres ions, de même signe, présents dans la solution. Nous considérerons principalement les résines échangeuses d'ions qui représentent la classe des polymères greffés. Cependant, il est important de savoir que d'autres matériaux existent : certains sont naturels, comme les échangeurs minéraux tels que les aluminosilicates ou les zéolithes.

Si la résine échange des cations, on parle de résine cationique, et si ce sont des anions qui sont échangés, on parle de résine anionique. La découverte de ce phénomène d'échange remonte au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle lorsque Thompson et Way montrent qu'il se produit un échange entre calcium et ammonium lorsqu'ils percolent des solutions sur des sols arables. Si, à l'origine, des produits naturels étaient utilisés: terres, silices, alumines, les échangeurs synthétiques ont fait leur apparition au début du 20<sup>ème</sup> siècle et leur évolution a été constante jusqu'à aujourd'hui.

Les résines se présentent généralement sous la forme de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 0,3 et 1,2 mm ; la tendance actuelle est de

synthétiser des billes parfaitement sphériques et bien calibrées. En utilisation industrielle, la taille des particules résulte d'un compromis entre la vitesse de réaction d'échange, qui est d'autant plus élevée que les billes sont fines, et les débits élevés nécessitant de grosses particules pour limiter les pertes de charge. On distingue deux grands types d'échangeurs, par similitude avec les acides et les bases: les échangeurs forts et les échangeurs faibles : les échangeurs fortement acides ou basiques et les échangeurs faiblement acides ou basiques.

### **III.5. STRUCTURE DES ECHANGEURS**

#### **III.5.1 Squelette**

Les Résines Echangeuses d'ions, notées REI, sont des échangeurs d'ions artificiels de nature organique, constitués d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements actifs ionisables (groupements fonctionnels). Le réseau macromoléculaire constitue le squelette de la résine et lui confère sa résistance mécanique, tandis que les groupements fonctionnels confèrent à la résine la propriété d'échangeur ionique.

On distingue deux catégories de résines selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique :

- les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique ;
- les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique.

Remarque : les ions fixés sur les résines sont aussi appelés « contre-ions » [50].

Les références des principales résines échangeuses d'ions dans l'industrie sont décrites dans les tableaux suivant. Pour chacune d'elles, le groupement fonctionnel est précisé [50]

**Tableaux III.1 : Résines échangeuses de cations**

Résines échangeuses de cations	
Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupement fonctionnel
Polystyrène-sulfoné (copolymère styrène + divinylbenzène sulfoné)	$-\text{SO}^{3-}$
Polyméthacrylate et Polyacrylate	$-\text{CO}^{2-}$
Polystyrèneaminodiacétate	$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{C-N-CH}_2\text{CO}_2\text{-}$
Poly-alkylphosphonates	$-\text{PO}_3^{2-}$

**Tableaux III.2 : Résines échangeuses d'anions**

Résines échangeuses d'anions	
Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupement fonctionnel
Polystyrène-ammonium Quaternaire	$-\text{N}^+\text{R}_3$ $-\text{N}^+(\text{R}'\text{OH})\text{R}_2$  $\begin{array}{c}    \\    \\ \diagdown \text{N}^+ \text{---} \text{R} \end{array}$
Polystyrène-sulfonium	$-\text{S}^+\text{R}_2$

La plupart des échangeurs de synthèse présente un squelette polymère de type polystyrène (PS), qui a été réticulé avec du divinylbenzène (DVB) pour obtenir un réseau tridimensionnel. Sans DVB, la polymérisation du styrène conduit à



des chaînes linéaires indépendantes. Le DVB permet la réticulation (ou pontage) des chaînes, ce qui apporte à la fois de l'espace entre les chaînes pour la migration des ions et de la rigidité au réseau polymérique. Il existe une relation entre le taux de DVB utilisé pour la polymérisation et les propriétés mécaniques et d'échange d'une résine. C'est pour cela que cette information est donnée dans les caractéristiques d'une résine sous le nom de taux de DVB ou taux de réticulation ("Crosslinking"). Plus on augmente ce taux, plus le squelette est rigide.

Ce squelette est ensuite greffé par un groupe fonctionnel sur le noyau benzénique. C'est ce groupe qui apporte les propriétés d'échange à la résine.

Il est à noter qu'il existe de nombreux autres squelettes comme par exemple : polyacrylique, formophénoliques, polyalkylamines [49].

### **III .5.2 GROUPES FONCTIONNELS**

#### **III .5.2 1. Echangeurs de cations fortement acides**

Le groupe fonctionnel est généralement l'acide sulfonique:  $R-SO_3H$ . Son acidité est voisine de celle de l'acide sulfurique. Le groupement est fortement dissocié en  $-SO_3^-$  et se comporte comme un acide fort (d'où son nom). L'ion  $H^+$  sera facilement échangé contre un autre cation d'une solution de pH 1 à 13.

#### **III .5.2 2. Echangeurs de cations faiblement acides**

Ce sont généralement des échangeurs carboxyliques, de formule générale

$R-COOH$  (R étant bien souvent un squelette polyacrylique). Sous forme  $H^+$ , ils sont capables de libérer l'acide carbonique par fixation des cations ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ...) correspondant aux bicarbonates présents dans l'eau, mais ne peuvent pas échanger les cations en équilibre avec des anions d'acide fort ( $SO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ...). Sous une forme neutralisée ( $Na^+$  par exemple), ils peuvent fixer des anions divalents et/ou trivalents d'une solution de pH 3 à 8.

### **III .5.2 3. Echangeurs d'anions fortement basiques**

Le groupement fonctionnel est un groupe ammonium quaternaire. Par convention, on distingue deux groupes :

Type I: les groupes benzyles triméthyl ammonium, les plus fortement basiques. Ces échangeurs sont utilisés pour l'élimination de tous les types d'anions, même ceux d'acides faibles (silice).

Type II : les groupes benzyl diméthyl éthanol ammonium, dont la basicité est légèrement plus faible. Ils éliminent bien les anions et présentent l'avantage de se régénérer plus facilement avec la soude. Ils ont donc une capacité d'échanges élevés et un bon rendement de régénération. Cependant, ils sont moins stables chimiquement que ceux de type I et ont de plus tendance à produire des fuites de silice.

### **III .5.2 4. Echangeurs faiblement basiques**

Le groupe actif est dans ce cas une amine. La basicité peut varier considérablement : les amines tertiaires sont parfois appelées moyennement basiques, alors que les amines primaires ont une basicité très faible, et sont d'ailleurs rarement utilisées. Par conséquent, les résines faiblement basiques les plus utilisées sont les amines tertiaires. Elles fixent les acides forts dans la solution à traiter mais pas les sels neutres ni les acides faibles.

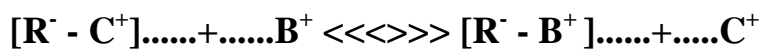
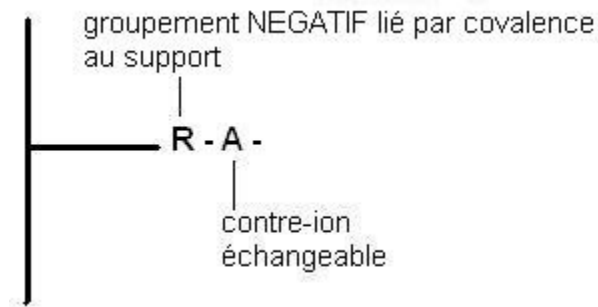
## **III.6 PRINCIPRE DE FONCTIONNEMENT**

### **Réactions d'échanges**

La structure moléculaire des résines comporte des radicaux (R) acides basiques sur lesquels les ions fixés, cations ( $C^+$ ) ou unions ( $A^-$ ) sont susceptibles d'être remplacés, par certains ions (B) de même charge électrique, d'une solution aqueuse.

### III.6.1 Echange cationique

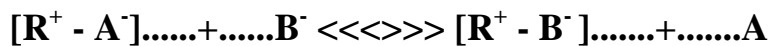
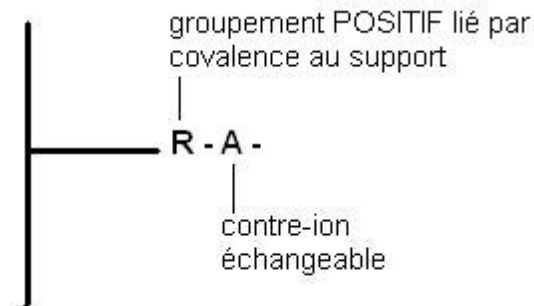
Résine échangeuse de cations (cationique) :



Résine.....Ions de l'eau

### III.6.2 Echange anionique

Résine échangeuse d'anions (anionique):



Résine.....Ions de l'eau

#### Exemple 1 :

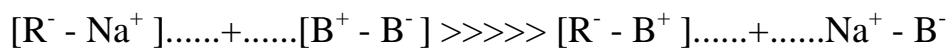
- Soit une résine saturée en chlorure :  $[\text{R}^+ - \text{Cl}^-]$ ,
- Principaux anions présents dans l'eau :  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  (soit au total B<sup>-</sup>),
- Principaux cations présents dans l'eau :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , etc (soit au total B<sup>+</sup>),

Nous avons :  $[\text{R}^+ - \text{Cl}^-] \dots + \dots + [\text{B}^+ - \text{B}^-] \ggg \ggg \ggg [\text{R}^+ - \text{B}^-] \dots + \dots + \text{Cl}^- - \text{B}^+$

### Exemple 2 :

- Soit une résine cationique saturée en sodium :  $[R^- - Na^+]$ ,
- Principaux cations présents dans l'eau :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , etc. (soit au total  $B^+$ ),
- Principaux anions présents dans l'eau :  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  (soit au total  $B^-$ ),

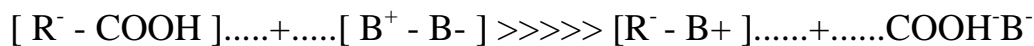
Nous avons :



### Exemple3 :

- Soit une résine cationique carboxylique :  $[R^- - COOH]$ ,
- Principaux cations présents dans l'eau :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , etc (soit au total  $B^+$ ),
- Principaux anions présents dans l'eau :  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  (soit au total  $B^-$ ),

Nous avons :



## III.7 CARACTERISTIQUES DES REI [50]

Les principales caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions sont les suivantes :

### III.7.1 Le type

La résine est soit de type cationique et fixe les cations, soit de type anionique et fixe les anions.

### III.7.2 La forme ionique

La forme ionique de la résine est déterminée par la nature des ions fixés sur les groupements fonctionnels. On dira par exemple que la résine est sous forme sodium lorsque la résine fixe sur son squelette des ions sodium.

### **III.7.3 La nature chimique du squelette et son taux de réticulation**

Le taux de réticulation correspond au pourcentage en masse de DVB dans le squelette. Plus celui-ci est important, plus le squelette est rigide.

### **III.7.4 La granularité**

Les REI se présentent en général sous forme de petites billes (diamètre de 500 à 700  $\mu\text{m}$ ) éventuellement broyées (taille de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ).

### **III.7.5 La porosité du squelette**

La porosité des résines dépend de leur taux de réticulation. Plus la résine est réticulée (c'est-à-dire plus la proportion de DVB est élevée), plus le réseau tridimensionnel devient serré, et moins la porosité est importante.

Un agent porogène peut également être ajouté lors de la polymérisation du squelette (heptane, acides gras saturés, etc.) pour créer une porosité artificielle. Cette substance se mélange aux monomères sans pour autant polymériser et laisse après élimination une porosité de l'ordre de 100 nm. Les résines ainsi obtenues sont appelées résines macroporeuses. Les autres résines avec une porosité « naturelle » sont dites de type gel. Pour compenser l'effet négatif de la porosité sur la résistance mécanique, les résines macroporeuses sont souvent plus fortement réticulées que les résines de type gel.

### **III.7.6 La capacité d'échange ionique**

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre précis de groupements fonctionnels : c'est la capacité d'échange de la résine. Il s'agit du nombre de moles d'ions monovalents théorique que peut fixer une résine. La capacité d'échange est souvent rapportée à la masse de résine sèche ou à son volume.

### **III.7.7 La densité**

La densité des résines se situe généralement entre 1,02 et 1,12 pour les échangeurs d'anions et entre 1,13 et 1,38 pour les résines échangeuses de cations.

## **III.8 COMPORTEMENT DES REI DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES [50]**

### **III.8.1 Propriétés des REI dans l'eau**

#### **III.8.1.1 Ionisation et gonflement de la résine par l'eau**

Dans une résine échangeuse d'ions, les groupements fonctionnels et les ions qui y sont fixés sont solvatés : la résine contient ainsi toujours une certaine quantité d'eau (environ 50 % en masse pour une résine commerciale).

Lorsque la résine est placée dans de l'eau les molécules d'eau pénètrent dans le grain de résine afin de diluer la solution interne très concentrée et équilibrer les potentiels chimiques des deux solutions (interne et externe à la résine). Cette pénétration d'eau s'accompagne d'un gonflement des grains de résine. La résine atteint son volume d'équilibre lorsque la pression osmotique générée par la différence de potentiel chimique égale la pression mécanique résultant de la déformation de la résine.

#### **III.8.1.2 Influence de différents paramètres sur le gonflement des REI dans l'eau**

Le gonflement de la résine dans l'eau dépend de deux facteurs :

- la porosité de la résine,
- la solvataion des groupements fonctionnels greffés sur la REI et des ions qui y sont fixés.

Nous allons détailler l'influence de ces deux facteurs qui dépend de certaines caractéristiques des résines.

#### ❖ Influence de la porosité de la résine

Le gonflement de la résine dépend dans un premier temps de sa porosité, c'est à dire de son taux de réticulation. Plus la porosité est élevée, moins le réseau est rigide, et plus l'eau peut s'insérer facilement à l'intérieur du grain

#### ❖ Influence de la solvatation des groupements fonctionnels et des ions fixés sur la résine

Pour un taux de réticulation donné, le gonflement de la résine est d'autant plus important que la solvatation des groupements fonctionnels et des ions fixés soient élevée. Plus le nombre de molécules d'eau susceptibles de se lier aux groupements fonctionnels ou aux ions échangeables est important, plus la résine gonfle.

### III.8.2 L'échange d'ions

Comme son nom l'indique, la résine échangeuse d'ions peut échanger les ions fixés sur les groupements fonctionnels avec ceux présents dans la solution externe. Les équilibres de fixation des ions sur une résine sont différents suivant les ions considérés. Ceci est à la base de l'utilisation des REI, qu'il s'agisse de séparer des ions comme en chromatographie ionique, ou de débarrasser une solution aqueuse d'ions gênants. Dans les deux cas, l'affinité de la résine pour les ions à fixer doit être plus forte que celle des ions initialement fixés sur la résine

L'affinité d'une résine pour un ion est d'autant plus grande que la densité de charge de ce dernier est élevée. Ainsi, l'affinité d'une résine cationique pour un cation augmente avec la charge de celui-ci ( $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ ), et entre cations de même charge, l'affinité augmente généralement avec le numéro atomique  $Z$  de l'élément ( $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+, \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ ).

Les ions fixés n'ont en général ni la même taille, ni surtout la même sphère

d'hydratation que les ions déplacés. Les grains de résine peuvent donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de l'échange.

Comme vu précédemment dans l'eau, plus le taux de réticulation de la résine est important, plus le squelette est rigide et moins le phénomène d'expansion ou de contraction est important. De même, plus la capacité d'échange de la résine est faible, plus son volume est stable.

### **III.8.3 L'équilibre de Donnan**

Si la solution mise au contact de la résine n'est pas ionique, ou si les ions échangeables dans la résine et dans la solution sont identiques, aucun échange ionique ne se produit, mais des phénomènes de partage des solutés entre les deux phases peuvent tout de même avoir lieu. Ils répondent généralement à la dénomination **d'équilibres de Donnan**.

La pénétration de solutés dans la résine modifie elle aussi le gonflement de la résine.

En conclusion Les résines échangeuses d'ions sont des échangeurs d'ions artificiels de nature organique, constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements actifs ionisables. Une REI se définit par : le type, la forme ionique, la nature chimique du squelette et son taux de réticulation, la granularité, la porosité du squelette, la capacité d'échange et la densité.

Selon le milieu dans lequel elles sont placées, les REI peuvent gonfler ou se contracter.

Les variations dimensionnelles des REI résultent :

- de flux d'eau qui entrent ou sortent de la résine en fonction de la concentration de la solution externe à la résine
- d'échanges ioniques,
- de la pénétration de solutés dans la résine.

Le gonflement des REI sera d'autant plus important que :



- le taux de réticulation de la résine sera faible,
- la solvataion des groupements fonctionnels ou des ions fixés sera élevée,
- la capacité d'échange ionique sera importante.

# Partie expérimentale

## IV.1 INTRODUCTION :

Les colorants sont généralement considérés comme des polluants, la quasi-totalité des travaux de recherches se consacrent alors au côté environnemental ; avec négligence total du coût des colorants rejetés.

Leurs recyclages peuvent rendre le procédé plus rentable, pour être réutilisé dans une industrie donné (textiles par exemple avec 40 millions de tonnes comme rejets).

La plupart des efforts consistent alors à éliminer ces colorant soit en détruisant leurs molécules par les procédés d'oxydation avancés par exemple, qui sont des procédés pouvant traiter des concentrations limitées de colorants ( $< 10$  ppm) et dont le taux de minéralisation n'est jamais totale. Les sous-produits de cette oxydation (non complète) incolores alors peuvent être plus néfastes que les colorants eux-mêmes. Il y a aussi les procédés d'adsorption sur des déchets solides peu couteux, mais dont l'efficacité est nettement inférieure à celles des adsorbants traditionnels plus couteux comme le charbon actif.

La pollution de l'environnement par les molécules des colorants, nous a conduit vers un procédé ayant pour but leur fixation sur des résines échangeuses d'ions afin d'être régénéré, et recyclé dans le procédé industriel.

Ce procédé permettra à la fois d'économiser le coût et éviter les rejets à cet effet, nous avons essayé d'étudier la faisabilité d'une telle proposition sur un colorant cationique qui est le bleu de méthylène.

## IV.2 MATÉRIELS ET MÉTHODE ANALYTIQUE :

### IV.2.1 Réactifs :

#### ❖ L'hydroxyde de sodium (NaOH) :

L'hydroxyde de sodium (NaOH) pur est appelé soude caustique, dans les conditions normales, c'est la forme solide cristalline.

Il se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches ou d'aspect translucide.

Danger : irritation de la peau et des yeux

**Tableau IV.1** : propriétés physico-chimiques de NaOH

Masse molaire	39,9971g/mol
Pka	Base forte
T° fusion	318°C
T° ébullition	1390°C
Masse volumique	2,1g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau 20°C	109g/100ml
Densité	2,13

#### ❖ Le chlorure de sodium (NaCl):

Le chlorure de sodium est un composé chimique de formule NaCl. Il est utilisé dans l'industrie chimique pour produire de la soude, du chlore, puis de la soude caustique et de l'hydrogène. Il a une apparence de poudre blanche ou transparente, cristaux cubiques à faces lisses souvent (agglomérés) en trémies.

Danger : Peut causer des irritations de la peau et des yeux.

**Tableau IV.2 : propriétés physico-chimiques de NaCl**

Masse molaire	58,443g/mol
T° <sub>fusion</sub>	801°C
T° <sub>ebullition</sub>	1465°C
Masse volumique à 20°C	2,16g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau 20°C	357g/l
Densité	2,13

❖ **L'acide chlorhydrique (HCl) :**

Il se présente sous forme d'une solution aqueuse contenant des solutés ioniques.

Danger :

Inhalation : Les vapeurs peuvent être mortelles.

Peau : Peut provoquer des graves blessures.

Ingestion : Toxique, parfois mortelle.

**Tableau IV.3 : propriétés physico-chimiques de HCl**

Masse molaire	36,461g/mol
T° <sub>fusion</sub>	-30°C
T° <sub>ebullition</sub>	48°C
Masse volumique à 20°C	1,19g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau 20°C	700g/l

❖ **Colorants : bleu de méthylène**

C'est un solide cristallin inodore soluble dans l'eau et dans une moindre mesure dans l'éthanol.

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible ;
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible ;

Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène

**Tableau IV.4** : propriétés physico- chimiques du bleu de méthylène.

Masse molaire	319,852g/mol
T° <sub>fusion</sub>	Se décompose par chauffage au-delà de 190°C
Masse volumique à 20°C	1,19g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau 20°C	40g/l
Densité	1,757 (22°C)
Couleur	bleu foncé
Odeur	presque inodore
Point de fusion	100°C
Température de stockage	Température ambiante

❖ Résine échangeuse cationique : PUROLITE CM-200

C'est une résine commerciale utilisée pour l'adoucissement de l'eau, constituée du sulfonates de polystyrène, un polymère contenant des groupements fonctionnels sulfones  $-SO_3H$ , greffées sur les cycles benzéniques. L'échange cationique se fait par déplacement de l'atome H liée au groupement sulfone.

La résine se présente sous forme de perles, d'un diamètre moyen de 1mm, et de texture microporeuse permettant une très grande surface de contact.

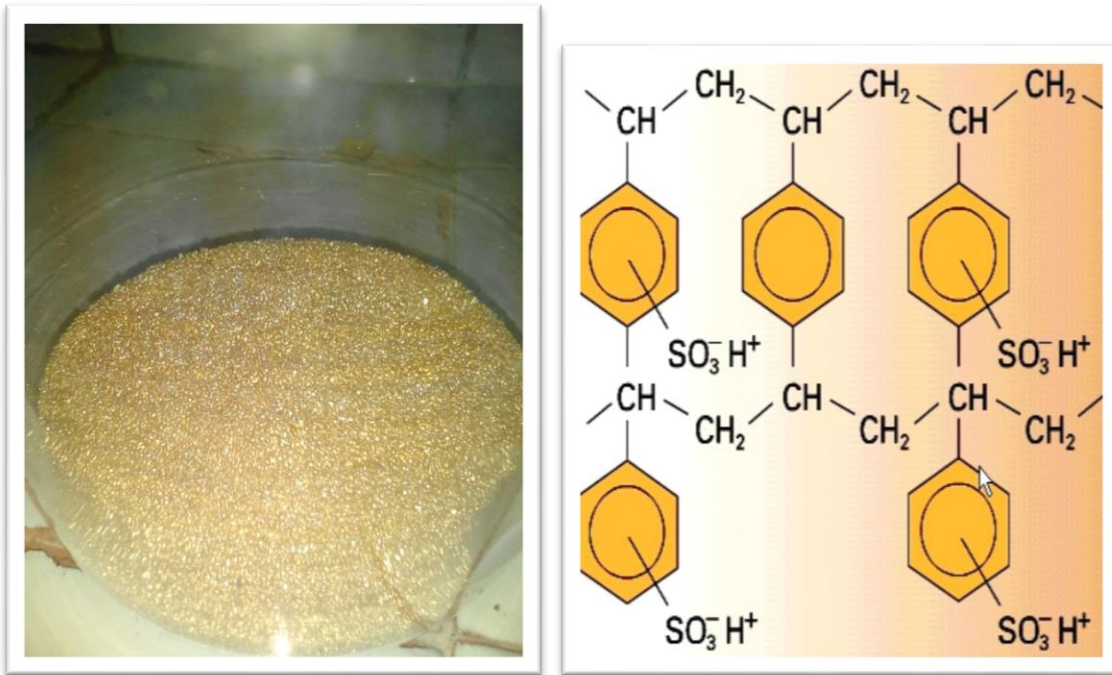


Figure IV.1 : **résine utilisée au laboratoire**

#### IV.2.2 Matériels utilisés :



Figure IV.2 **Différentes verreries utilisées**

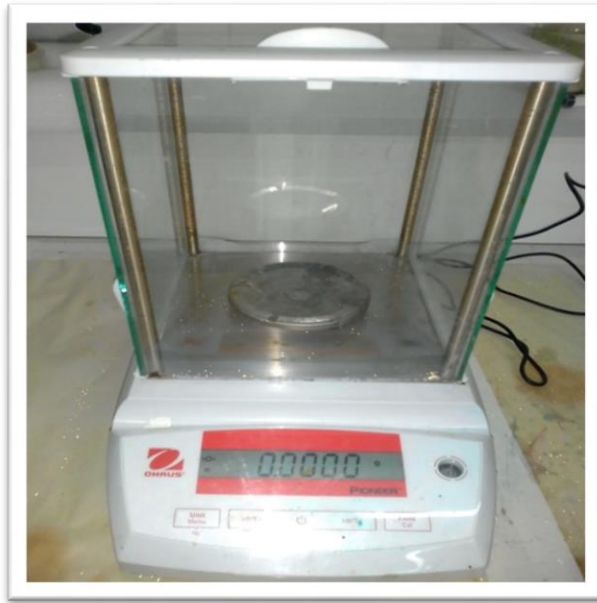


Figure IV.3 **Balance analytique**



Figure IV.4 **Agitateur magnétique et barreau magnétique**

### IV.2.3 Méthode analytique :

Pour suivre la concentration du colorant nous avons utilisé le spectrophotomètre, en préparant plusieurs solutions de concentrations connues et en mesurant leurs absorbances



Figure IV.5 : **spectrophotomètre utilisé au laboratoire.**

**Un spectrophotomètre :** est un instrument qui mesure l'absorbance  $A$  d'une solution colorée, pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée.



- Une source de lumière blanche traverse un monochromateur qui sélectionne une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ . Le faisceau de lumière monochromatique traverse alors une solution colorée. Un photo capteur convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. Enfin un analyseur traite le signal électrique et affiche la valeur de l'absorbance.
- Sur un spectrophotomètre mono faisceau, il faut faire le réglage du zéro ou réaliser "un blanc». Cela consiste à faire une mesure de l'absorbance de l'ensemble {cuve, solvant} sans l'espèce colorée puis à régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

### **Préréglage d'un spectrophotomètre mono faisceau :**

- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde  $\lambda$  désirée et le sélecteur de filtre (à l'intérieur du capot) sur la position correspondant à  $\lambda$ .
- Régler le spectrophotomètre en absorbance (Abs).
- Les cuves présentent deux faces lisses et deux faces dépolies. Le faisceau de lumière doit entrer par la face lisse repérée par la flèche sur le haut de la cuve.
- Réglage du blanc : remplir une cuve avec le solvant. Placer la face lisse de la cuve avec la flèche à l'intérieur du capot : la flèche de la cuve doit être en face de la flèche symbolisant le faisceau lumineux.
- Régler le zéro de l'absorbance : le spectrophotomètre indique alors 0,000.
- Retirer la cuve avec l'eau distillée.
- Remplir une autre cuve avec la solution du bleu de méthylène, la placer dans le spectrophotomètre et mesurer son absorbance.

### **IV.3 Résultats et discussion :**

#### **IV.3.1 Effet de la concentration initiale du colorant :**

pour étudier l'effet de la concentration initiale sur la cinétique de la réaction d'élimination du colorant, nous avons essayé de suivre l'absorbance de plusieurs

solutions avec différentes concentration initiales à savoir 20, 40, 60, 80 et 100 ppm en fonction du temps, les résultats sont montrés dans la figure.

### Préparation des solutions

**Solution mère (1000ppm):** Dans une fiole d'un litre ajoutez 1g de bleu de méthylène en poudre et complétez avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

$$C_i V_i = C_f V_f \quad \text{avec} \quad V_i = C_f V_f / C_i$$

$C_i$  = Concentration initiale (solution mère 1000ppm)

$C_f$  = Concentration finale (concentration désirée en ppm)

$V_i$  = Volume initial (volume à déterminer)

$V_f$  = Volume final (fixer à 500 ml)

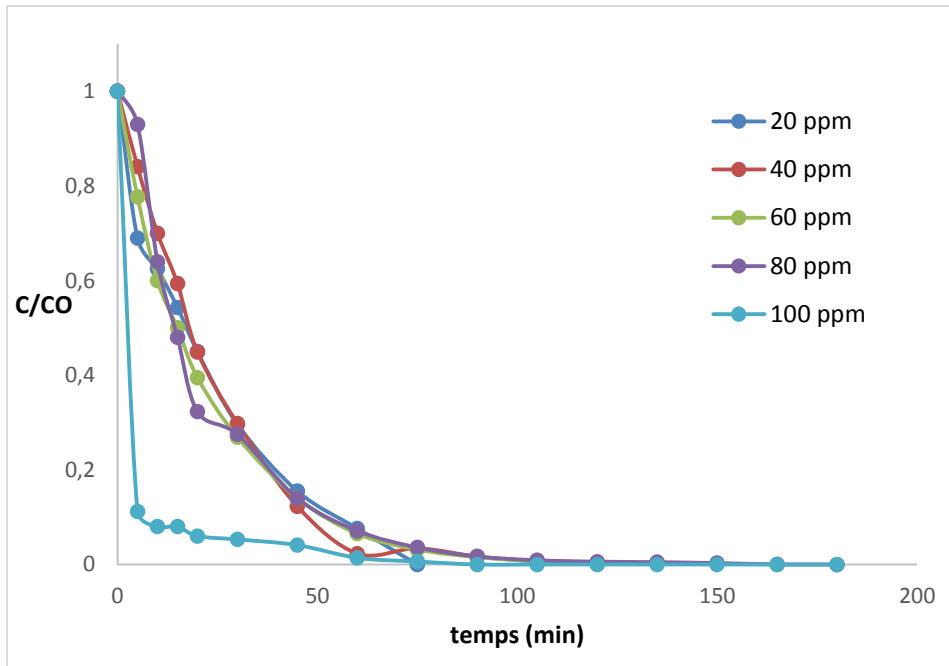
20ppm: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 10ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée. Ajoutez 1g de résine et agitez.

40ppm: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 20ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée. Ajoutez 1g de résine et agitez.

60ppm: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 30ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée. Ajoutez 1g de résine et agitez.

80ppm: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 40ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée. Ajoutez 1g de résine et agitez.

100ppm: Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 50ml de la solution mère, puis complétez avec de l'eau distillée. Ajoutez 1g de résine et agitez.



**Figure IV.6** Effet de la concentration initiale sur la cinétique d'élimination.

D'après les graphes de la figure IV.6, la concentration initiale n'influe pas d'une façon notable la vitesse de réaction ; cependant la concentration de 100 ppm montre une vitesse nettement supérieure.

Afin de mieux décrire la cinétique d'élimination, on pose la réaction d'échange comme pseudo premier ordre, alors la loi cinétique s'écrit :

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$$

C'est à dire

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot dt$$

Par intégration par rapport à t :

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \cdot t$$

$$\ln C - (\ln C_0) = -k \cdot t$$

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k \cdot t$$

On a tracé  $-\ln \frac{C}{C_0}$  en fonction de t et on a trouvé une droite, l'ajustement de la courbe (curve fitting) par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constante de vitesse k) et le coefficient de régression.

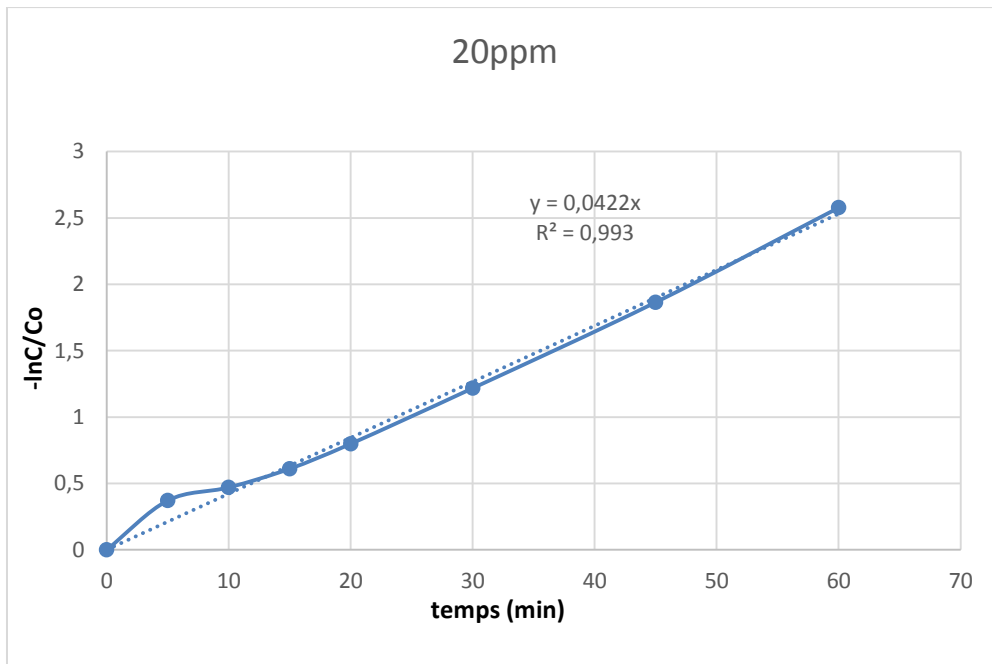


Figure IV.7 : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

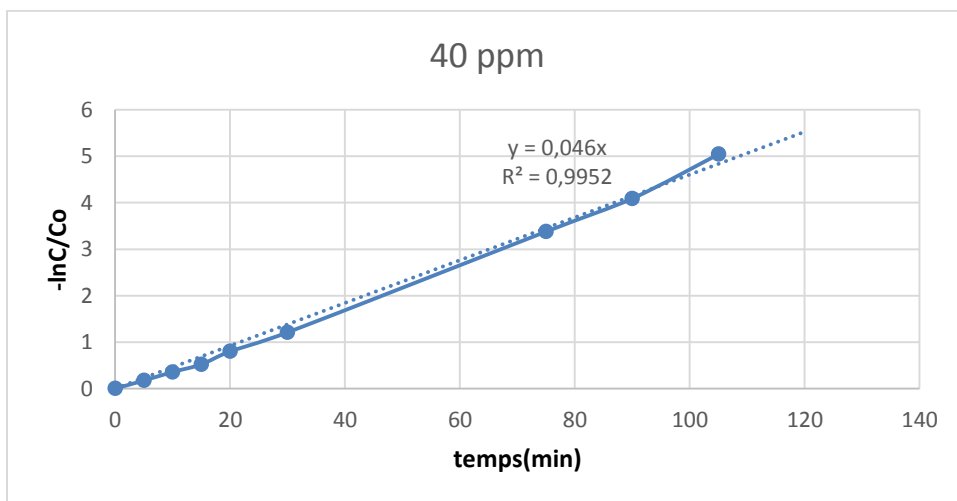


Figure IV.8 : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

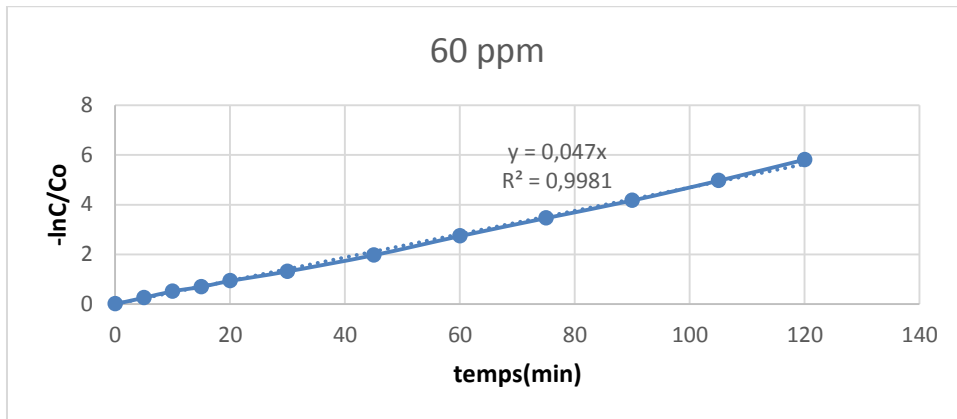


Figure IV.9 : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

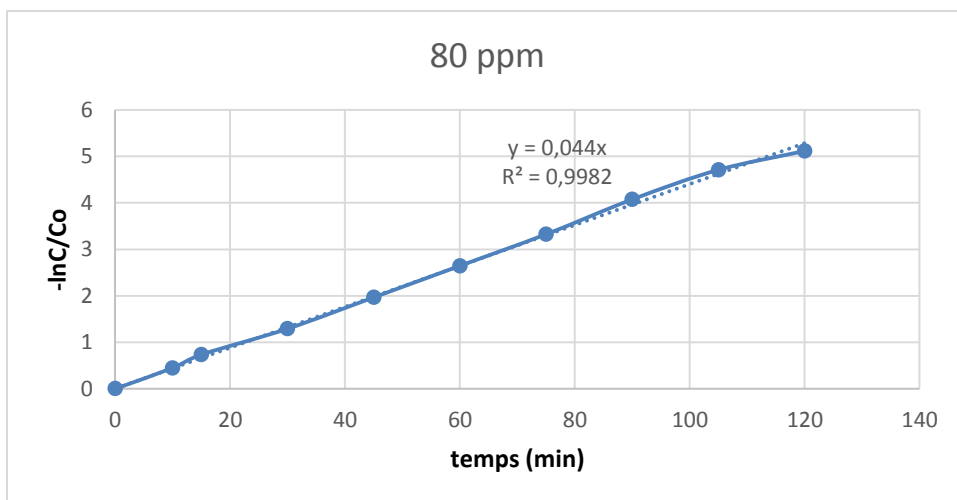
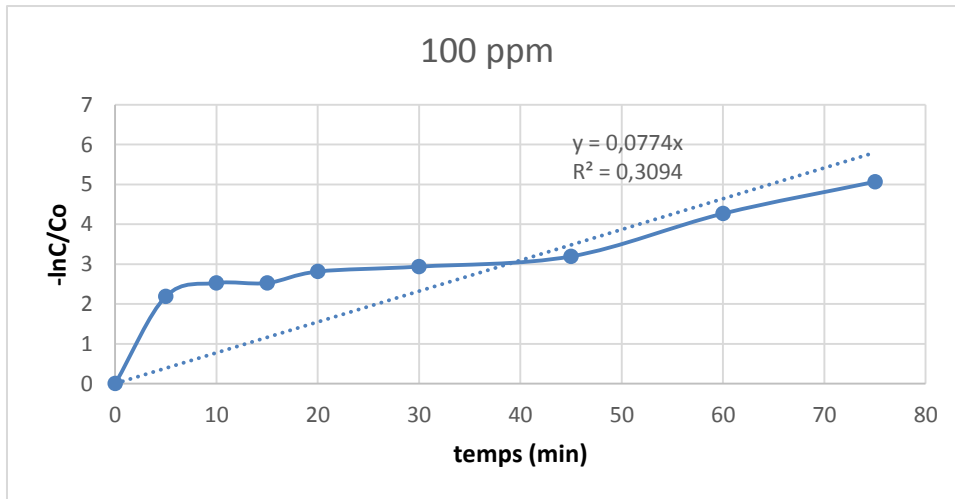


Figure IV.10 : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.



**Figure IV.11 :** Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

**Le tableau IV.5 :** Valeurs de k et de R<sup>2</sup> pour chaque expérience

C <sub>0</sub>	20 ppm	40 ppm	60 ppm	80 ppm	100 ppm
k (min <sup>-1</sup> )	0,0422	0,046	0,047	0,044	<u>0.077</u>
R <sup>2</sup>	0.993	0,995	0,998	0,998	<u>0.309</u>

Le Tableau IV.5 confirme le résultat exprimé par les graphes de la Figure IV.6, la constante de vitesse ne varie pas beaucoup avec la concentration initiale, excepté la concentration de 100 ppm. Le résultat de l'expérience de cette dernière contredit l'hypothèse du pseudo linéarité, ce qui confirme que le mécanisme d'échange ne fait pas intervenir seulement la réaction chimique, mais aussi d'autres phénomènes tel que le transfert de masse, et la diffusion dans les pores contenus dans les perles de la résine.

### IV.3.2 Effet de neutralisation préalable de la résine par NaOH :

La résine est formée de sulfonates de polystyrène, un polymère avec le groupement fonctionnel -SO<sub>3</sub>H, qui est apte à libérer des H<sup>+</sup> et les échanger avec des cations. Dans notre cas c'est les molécules des colorants qui sont chargés positivement, la résine est de nature acide et sa neutralisation par NaOH va

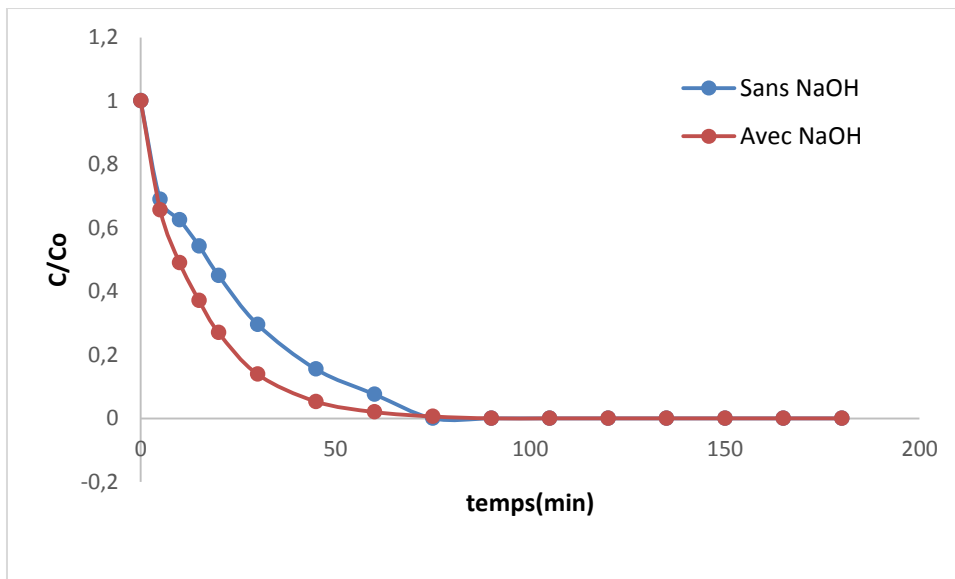
changer le groupement fonctionnel en échangeant les  $H^+$  par les  $Na^+$ , donnant naissance au groupement  $-SO_3Na$ .

### Préparation de la solution :

Rincez au préalable la résine avec une solution de NaOH, puis avec de l'eau distillée.

Dans un bécher de 500ml (réacteur) ajoutez à l'aide d'une pipette 10ml de la solution mère (1000ppm), puis complétez avec de l'eau distillée (obtention de la solution fille de 20ppm). Ajoutez 1g de cette résine et agitez.

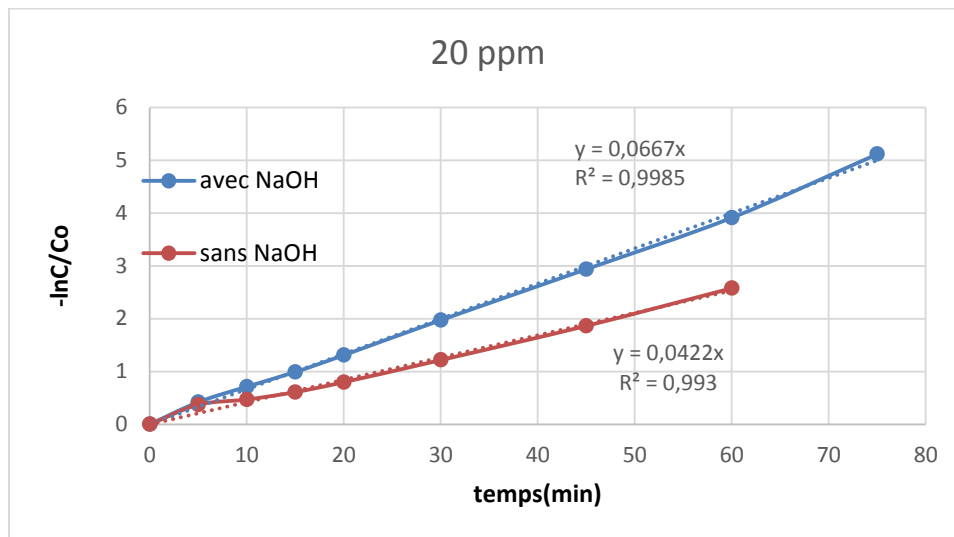
Le résultat de l'étude d'élimination du colorant (de concentration 20ppm), par neutralisation des ions  $H^+$  par les ions  $Na^+$  est montré dans la figure ci-dessous



**Figure IV.12 :** Effet de la neutralisation préalable de la résine par NaOH sur la cinétique d'élimination

Les courbes de la figure IV.12 montrent que la vitesse d'élimination augmente avec la neutralisation préalable de la résine par le NaOH.

Tracé de  $-\ln \frac{C}{C_0}$  en fonction de t. L'ajustement de la courbe par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constante de vitesse k) et le coefficient de régression R.



**Figure IV.13** Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre

Les valeurs de k (constante de vitesse) et R (constantes de régression) sont mentionnés dans le tableau ci-dessous après linéarisation est ajustement des droites :

**Le tableau IV.6 :** Valeurs de k et de R<sup>2</sup> pour chaque expérience (Résine neutralisée et non neutralisée).

	Résine non neutralisé	Résine neutralisé
k (min <sup>-1</sup> )	0.0422	0.0667
R <sup>2</sup>	0.993	0.998

D'après le tableau IV.6 on constate que la constante de vitesse augmente pour la résine qui a été préalablement neutralisé par NaOH.



Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'échange en présence de  $-\text{SO}_3\text{H}$  est plus difficile (acide fort) par la molécule du bleu méthylène que celui de  $-\text{SO}_3\text{Na}$  (sel) dont le cation  $\text{Na}^+$  est plus facilement déplaçable.

### IV.3.3 Effet de la masse de résine

Pour étudier l'effet de la masse de résine sur la cinétique de la réaction d'élimination du colorant, nous avons essayé de suivre l'absorbance d'une solution (20ppm) avec différentes masses de résine 1g, 2g, 3g, 4g, 5g, 10g, 20g en fonction du temps.

#### Préparations des solutions :

Prendre une solution de 20ppm de bleu de méthylène et ajoutez 1g de résine. Mettre sous agitation puis mesurer l'absorbance. Répétez l'opération avec différentes masses de résine (2g, 3g, 4g, 5g, 10g, 20g).

Les résultats sont montrés dans la figure ci-dessous.

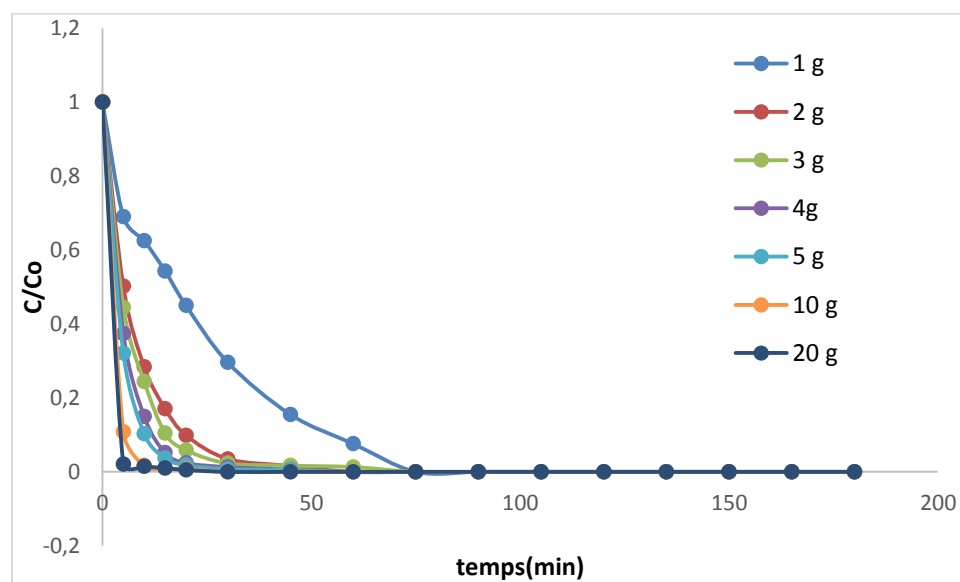


Figure IV.14 : Effet de la masse de résine sur la cinétique d'élimination.

La masse de la résine influe d'une façon considérable la cinétique d'élimination, le temps d'élimination totale vari de 60 minutes pour 1g de résine jusqu'à moins de 5 minutes pour 20 g de résine.

Tracé de  $-\ln \frac{C}{C_0}$  en fonction de t. L'ajustement de la courbe par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constante de vitesse k) et le coefficient de régression R.

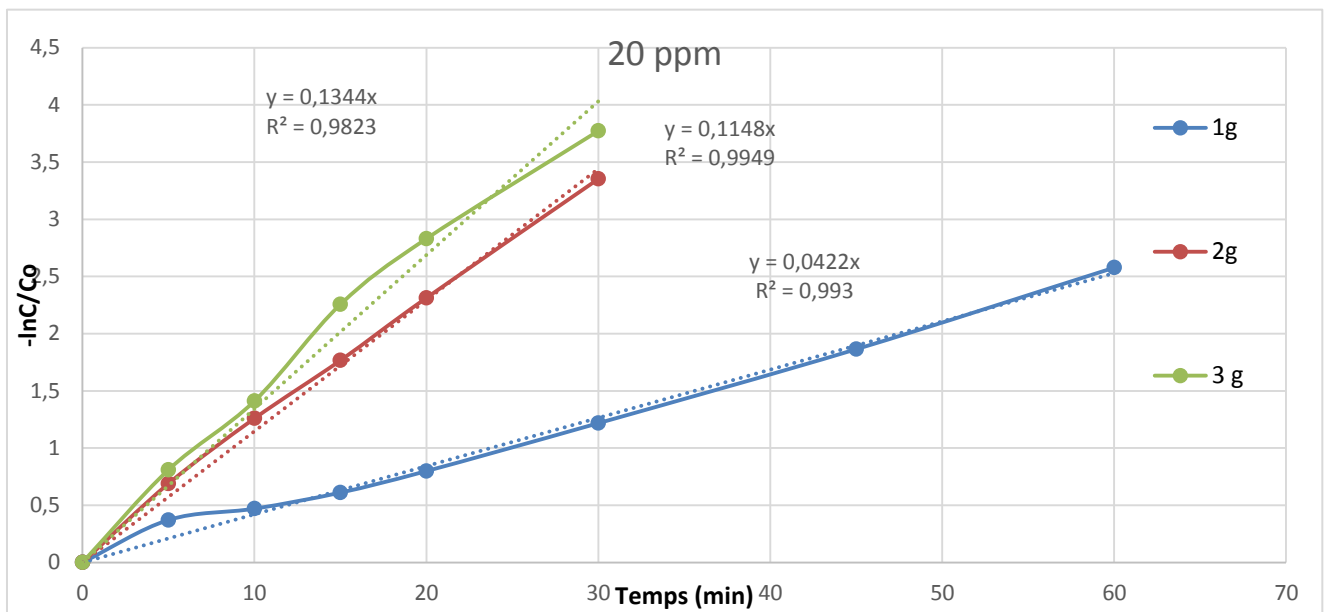


Figure IV.15 : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

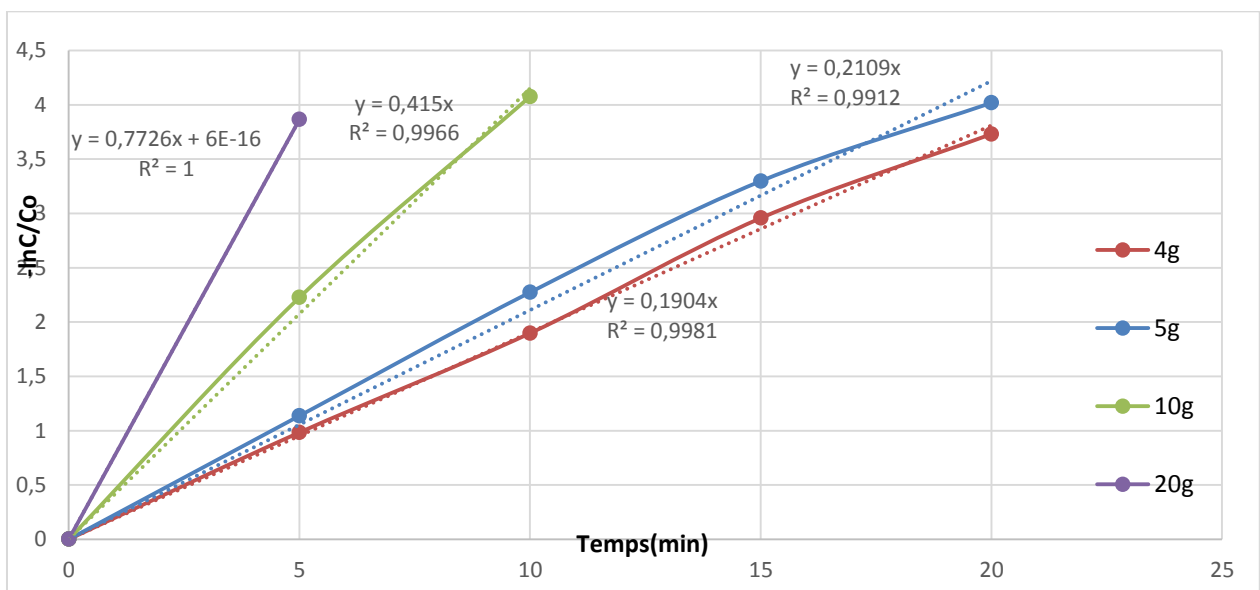


Figure IV.16 : Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

Les valeurs de k (constante de vitesse) et R (constantes de régression) sont mentionnés dans le tableau ci-dessous après linéarisation est ajustement des droites.

**Le tableau IV.7 :** Valeurs de k et de R<sup>2</sup> pour chaque expérience

Masse de résine	1g	2g	3g	4g	5g	10g	20g
k (min <sup>-1</sup> )	0,0422	0,1148	0,1344	0,1904	0.2109	0.4150	0.7726
R <sup>2</sup>	0.993	0,994	0,982	0,991	0.991	0.996	1

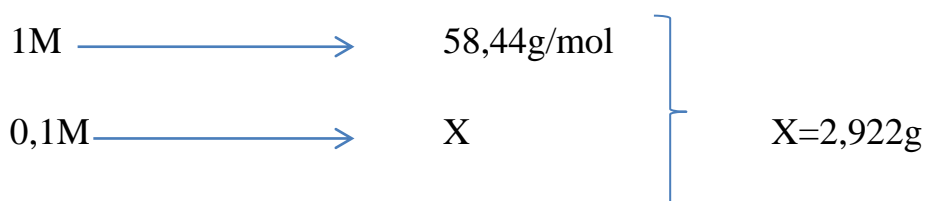
D'après le tableau IV.7 les constantes de vitesse augmentent avec l'augmentation de la masse de la résine. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la masse conduit à celle de la population des sites actifs ; ce qui favorise la probabilité de collision entre les molécules de bleu de méthylène et les groupements sulfonates.

#### IV.3. 4 Effet de la concentration des ions Na<sup>+</sup> (NaCl) :

Pour voir l'influence de la salinité (concentration en NaCl) sur la cinétique de l'élimination, nous avons préparé des solutions de NaCl à plusieurs concentrations à savoir 0,1, 1 M et une solution saturée, les résultats se trouvent sur la figure ci-dessous.

#### Préparation des solutions :

0,1M : Masse molaire moléculaire de NaCl=58,44g /mol



Prendre 2,922g de NaCl, dilué les grains dans un peu d'eau.

Prendre une solution de 20ppm de bleu de méthylène, ajoutez 10 g de résine et une certaine quantité de NaCl à 0,1M .Mettre sous agitation puis mesurer l'absorbance.

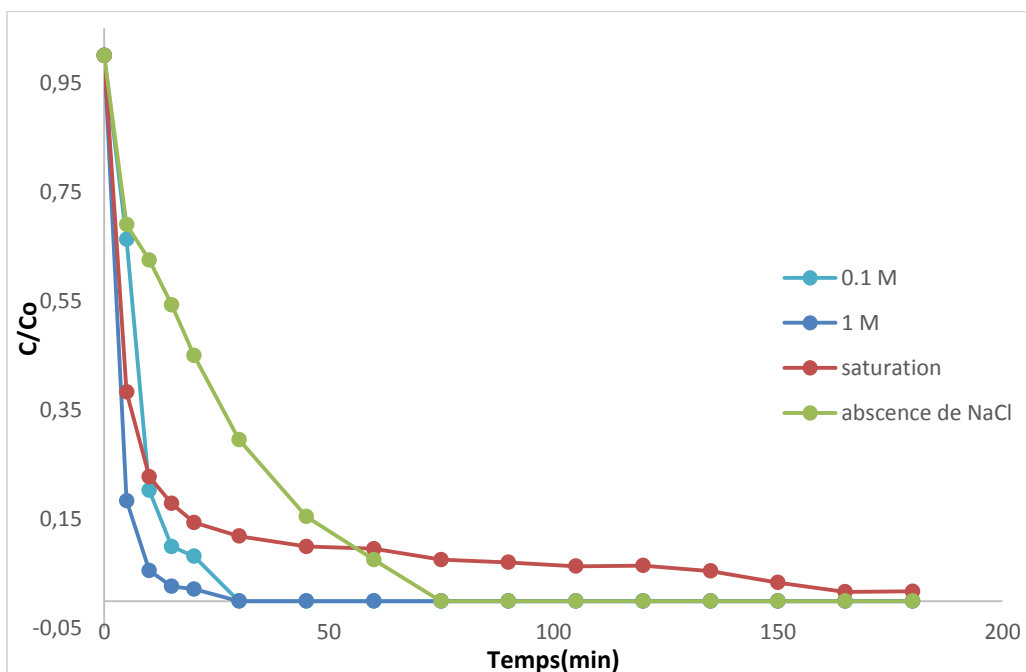
1M : Masse molaire moléculaire de NaCl=58,44g /mol

$$\begin{array}{l}
 1M \longrightarrow 58,44g/mol \\
 1M \longrightarrow X
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1M \\ 1M \end{array}} \right\} X=29,22g$$

Prendre 29,22g de NaCl, dilué les grains dans un peu d'eau.

Prendre une solution de 20ppm de bleu de méthylène, ajoutez 10 g de résine et une certaine quantité de NaCl à 1M .Mettre sous agitation puis mesurer l'absorbance.

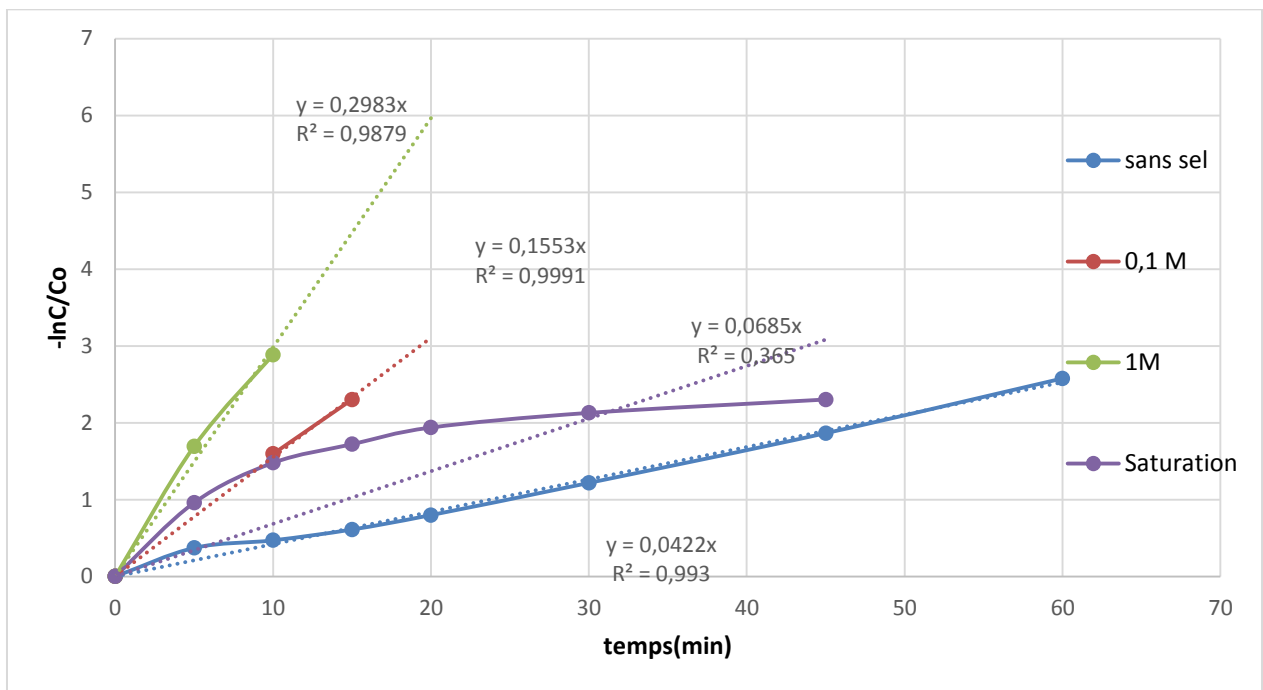
Saturation : Prendre une solution de 20ppm de bleu de méthylène, ajoutez 10 g de résine et le sel (grain de NaCl) jusqu'à saturation de la solution .Mettre sous agitation puis mesurer l'absorbance.



**Figure IV.17 :** Effet des concentrations des ions  $Na^+$  (NaCl) sur la cinétique d'élimination.

On constate d'après la figure ci-dessus que plus on augmente la concentration de  $\text{Na}^+$ , plus l'élimination du bleu de méthylène est rapide. Cependant la solution saturée en NaCl limite le taux d'élimination final.

Tracé de  $-\ln \frac{C}{C_0}$  en fonction de t. L'ajustement de la courbe par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constante de vitesse k) et le coefficient de régression R.



**Figure IV.18 :** Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

Les valeurs de k (constante de vitesse) et R (constantes de régression) sont mentionnés dans le tableau ci-dessous après linéarisation est ajustement des droites.

**Le tableau IV.8:** Valeurs de k et de  $R^2$  pour chaque expérience

Concentration De $\text{Na}^+$	0	0,1M	1M	Solution saturée
k ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0422	0,1553	0,2981	0,0685
$R^2$	0.993	0,999	0,987	0,365

D'après le tableau ci-dessus la constante de vitesse augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl, ce qui confirme les résultats des graphes.

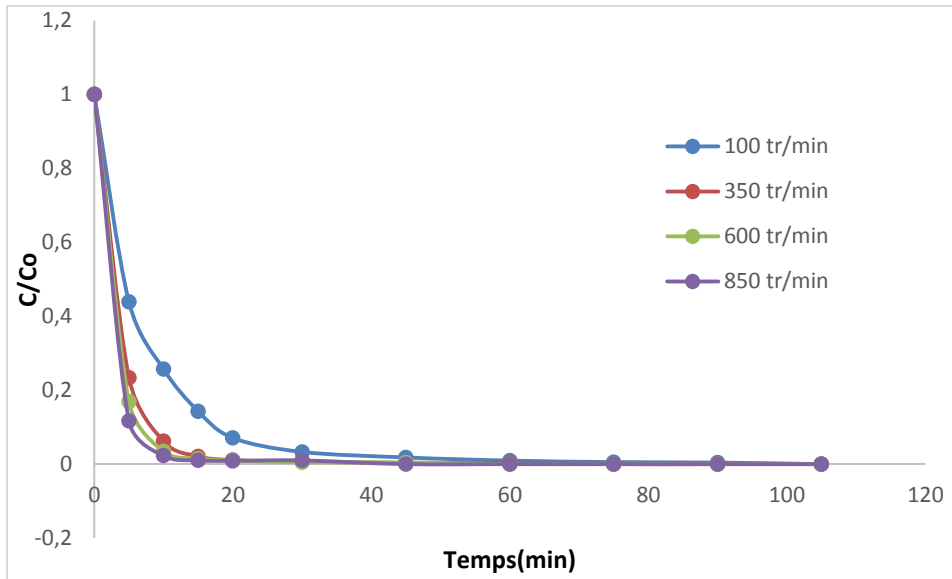
Par contre pour la solution saturée, la cinétique de l'élimination n'est plus gouvernée par une seule réaction chimique simple mais plutôt par une cinétique décrite par deux réactions simultanées de deux molécules (bleu de méthylène et  $\text{Na}^+$ ), qui concurrencent tous deux pour occuper le même site actif.

Ce qui explique la faible valeur du coefficient de régression linéaire R qui confirme que l'ordre 1 de réaction n'est plus valable.

L'amélioration de la cinétique avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Na}^+$  peut être expliquée aussi par le fait que la présence de ces ions ( $\text{Na}^+$ ) va modifier le groupement  $-\text{SO}_3\text{H}$  en  $-\text{SO}_3\text{Na}$  par simple échange cationique. Les  $\text{Na}^+$  fixées sont plus facile à déplacer par les cations moléculaires du bleu de méthylène.

**IV.3.5 Effet de la vitesse d'agitation :** Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de la réaction d'élimination du colorant, nous avons essayé de suivre l'absorbance d'une solution avec différentes vitesses à savoir 100, 350, 600 ,850tours/min en fonction du temps, les résultats sont montrés dans la figure ci-dessous.

L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise l'augmentation de la cinétique d'élimination. La figure ci-dessous permet de bien visualiser ce phénomène.

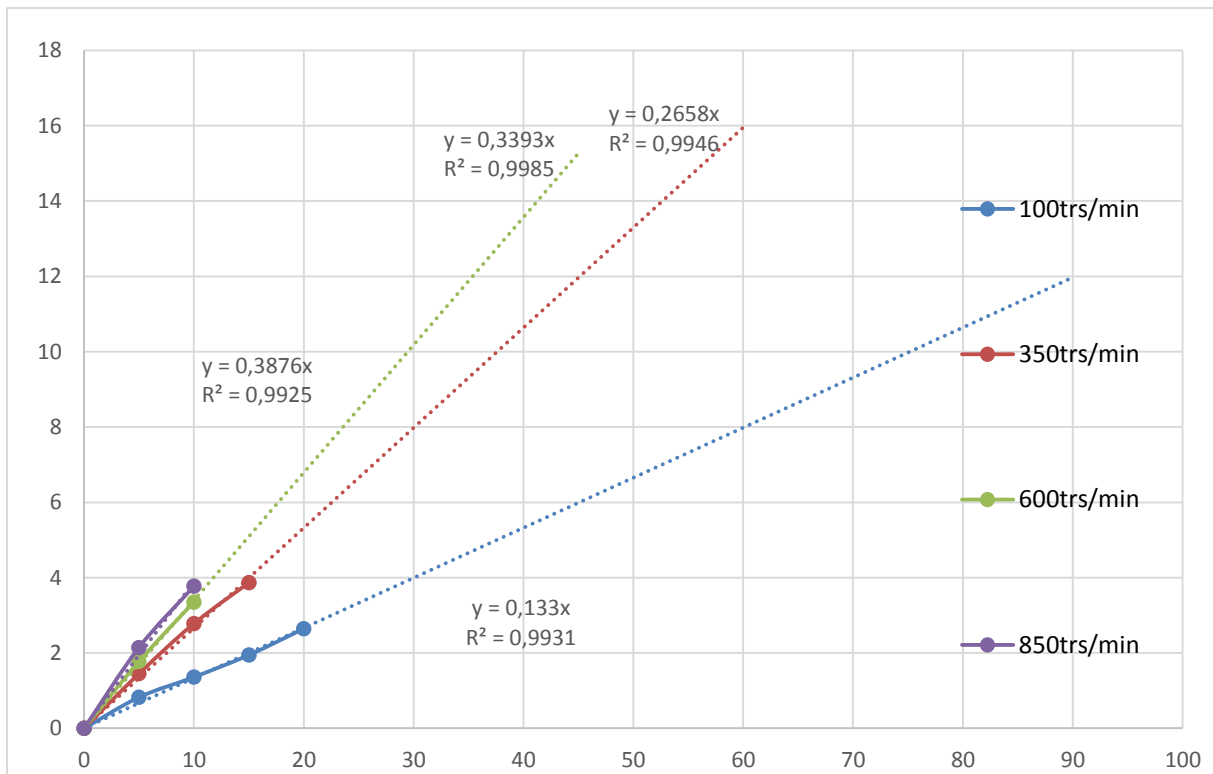


**Figure IV.19 : Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination**

D'après la figure ci-dessus on remarque la cinétique varie de façon très notable quand on passe de 100 tour/min a 850trs/min, cependant elle continue à augmenter avec l'augmentation de la vitesse mais d'une façon moins importante.

Cette augmentation est expliquée par l'augmentation du coefficient de transfert de matière en relation directe avec le nombre de Reynolds (vitesse).

Tracé de  $-\ln \frac{C}{C_0}$  en fonction de t. L'ajustement de la courbe par Excel a permis de déterminer la pente (qui représente la constante de vitesse k) et le coefficient de régression R.



**Figure IV.20** Linéarisation selon la loi du Pseudo 1<sup>er</sup> ordre.

Les valeurs de k (constante de vitesse) et R (constantes de régression) sont mentionnés dans le tableau ci-dessous après linéarisation est ajustement des droites.

**Le tableau IV.9:** Valeurs de k et de R<sup>2</sup> pour chaque expérience

Vitesse d'agitation (tour/min)	100	350	600	850
k (min <sup>-1</sup> )	0,1330	0,2658	0,3393	0,3876
R <sup>2</sup>	0,993	0,995	0,999	0,993

### IV.3.6 Effet du pH

L'ajout des acides et des bases est une opération très commune dans l'industrie textile, ainsi pour étudier l'effet de ces produits chimiques sur la cinétique de récupération du colorant, nous avons ajusté le pH de la solution à traiter par



l'ajout du HCl ou NaOH. Le pH a été mesuré par un PH mètre. Les pH utilisés sont 1.5, 3, 7.5, 9.5 et 11, la masse de la résine utilisée est 10g et la concentration initiale est 20 ppm.

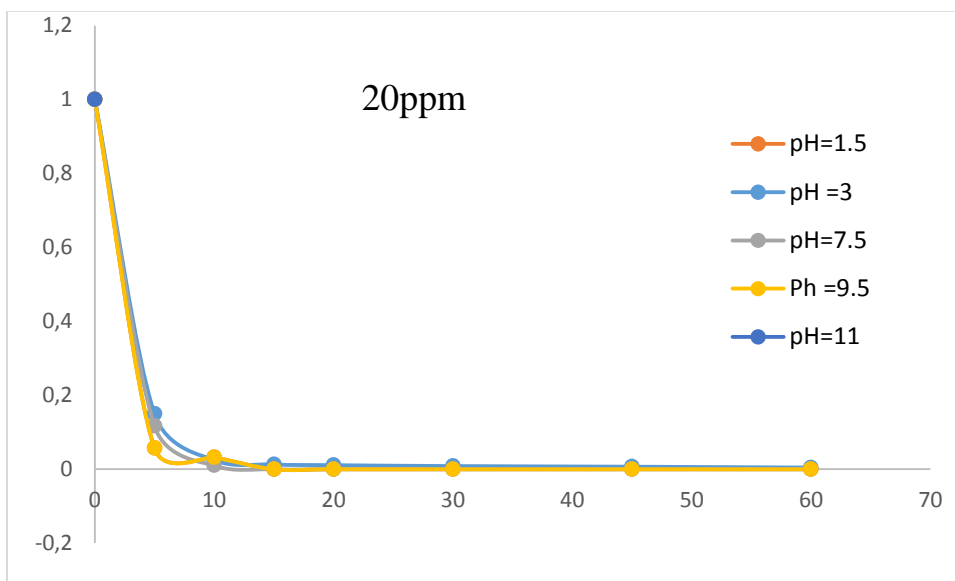
La figure ci-dessous montre les résultats obtenus.

### Préparation des solutions :

Prendre une solution de 20 ppm de bleu de méthylène et ajoutez 10g de résine. A l'aide d'une solution de HCl très concentré ou NaOH on ajuste le pH.

HCL pour diminuer le pH.

NaOH pour augmenter le pH.



**Figure IV.21** Effet du pH sur la cinétique d'élimination

Il apparait que le pH n'a pas un effet notable sur la vitesse d'élimination, par contre on n'a pas essayé les concentrations d'acides ou des bases très élevés qui peuvent avoir un effet notable,

La description avec une réaction du 1<sup>er</sup> ordre perd son sens pour ce paramètre, car les coefficients de régression linéaire trouvés sont très éloignés pour représenter une véritable droite.

### IV.3.7 Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la cinétique de la réaction d'élimination du colorant, nous avons chauffés une solution (20ppm) avec différentes températures fixes à savoir 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C et 100°C. La figure ci-dessous montre les résultats obtenus.

#### Préparation des solutions :

Prendre une solution de 20 ppm de bleu de méthylène et ajoutez 10g de résine. A l'aide d'un agitateur chauffant et d'un thermomètre, agiter la solution et chauffer le dispositif a une température de 20°C. Répétez l'expérience en modifiant juste la température pour les autres opérations.

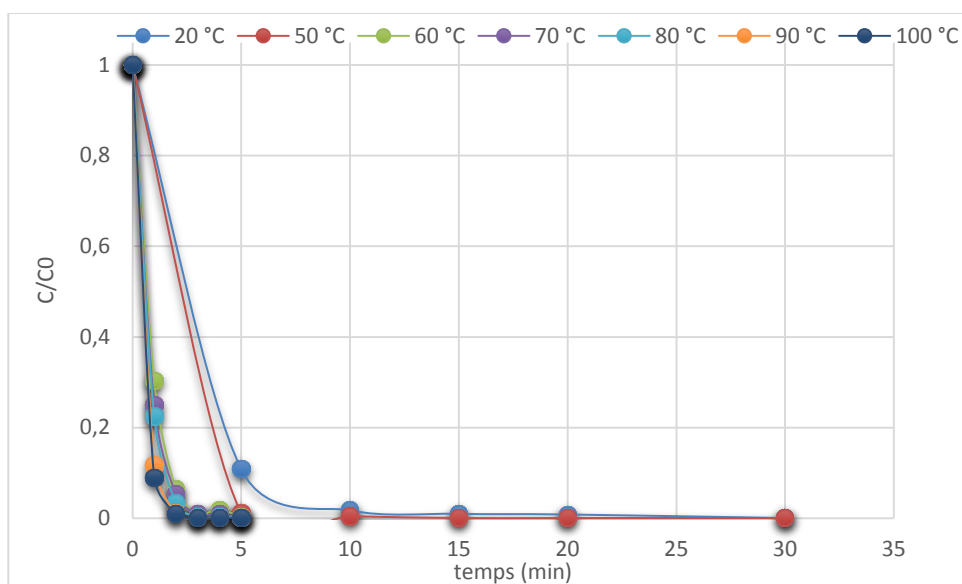


Figure22 : Effet de la température sur la vitesse d'élimination

La vitesse d'élimination augmente de façon considérable avec l'augmentation de température, une élimination totale est obtenue à moins de 5 min pour les températures supérieures à 60 °C, alors qu'elle est obtenue à environ 1 heure pour la température ambiante.

L'élimination ne peut pas être décrite par une réaction du 1<sup>er</sup> ordre, cela est explicable aussi par le fait que l'augmentation de température, va entrer en jeu d'autres phénomènes qui vont influencer la cinétique d'élimination. De ce fait la loi d'une simple cinétique de premier ordre n'est plus valable pour décrire ce phénomène.

En conclusion les résultats de ce chapitre ont démontré que l'élimination des colorants cationiques était possible par le procédé d'échange d'ions cationiques. Cette élimination peut être quasi totale en optimisant certains paramètres qui ont des effets notoires sur la vitesse.

En effet lors de ce travail nous avons eu à constater certains points à savoir :

- ✓ la neutralisation préalable de la résine par le NaOH peut augmenter la vitesse de la réaction ;
- ✓ la masse de résine utilisée est un facteur très important quand à l'amélioration de la vitesse d'élimination ;
- ✓ une concentration optimale de Na<sup>+</sup> (NaCl) pour la salinité est nécessaire quand on a pu constater la vitesse d'élimination pour 0,1 et 1M était nettement meilleur que celle de la saturation ;
- ✓ une vitesse d'agitation optimale dans notre cas elle était de 850 trs/min ;
- ✓ Une température élevée (de préférence à partir de 60°C) qui a des effets

Aussi il a été constaté que certains paramètres n'ont pas une grande influence sur la vitesse d'élimination tels la concentration initiale et le Ph.

Il faut noter aussi l'élimination de la coloration ne dépend pas seulement de la réaction chimique, mais aussi d'autres phénomènes tel que le transfert de masse, et la diffusion dans les pores contenus dans les perles de la résine.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION :

Les procédés fondés sur l'échange d'ions, se développent, tant à l'échelle analytique que dans l'industrie, où les volumes mis en œuvre sont parfois considérables et peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres cubes de résine par unité traitement.

Les échangeurs d'ions sont des procédés de traitement des effluents liquides. Ces procédés consistent à échanger les ions qui se trouvent dans l'effluent à l'aide des résines. C'est une technologie puissamment efficace pour l'élimination d'impuretés dans l'eau et dans des solutions diverses.

De nombreuses industries ne peuvent se passer de l'échange d'ions pour produire de l'eau d'une extrême pureté :

- Centrales électriques nucléaires et thermiques,
- Semi-conducteurs, puces informatiques et écrans plats
- Elimination sélective de contaminants dans l'eau potable

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] A. Kadous, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions solide-liquide & membrane liquide supportée. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2011).
- [2] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 (2000) 140-143.
- [3] A. Kargari , T.Kaghazchi, M Souleimani, Role of emulsification in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. Desalination 62,237-247, (2004).
- [4] L. Bahloul , Extraction par Membrane Liquide Emulsionnée des Colorants Cationiques Bleu de Méthylène et Méthyl Violet en Phase Aqueuse. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2007).
- [5] J. Shore, Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties, Vol.1: Colorants, J. Shore, Ed., Society of Dyers and Colourists: Bradford, 1990.
- [6] R.M. Christie, Colour Chemistry, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2001.
- [7] Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, sur le site web de l'INRS : [www.inrs.fr/fichetox](http://www.inrs.fr/fichetox).
- [8] Evaluation du modèle d'évaporation d'AVBP et application, chapitre 6
- [9] Encyclopédia Universalis, CD-ROM, 2004.
- [10] N.ZGA, traitement au méthanol du fuel chargé rejeté par la cokerie Sider-Annaba, mémoire de Magister de chimie, université de Annaba,(1999).

[11] S.BOUHROUM, Elimination du naphthalène du fuel chargé issu de lavage des gaz de la cokerie «Sider Annaba», mémoire de Magister en Chimie Industrielle, Université de Annaba ,1997.

[12] C.BOUSLA, Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancés, Thèse de doctorat, Dénie de l'Environnement, Université Badji Mokhtar Annaba.

[13] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

[14] E.Zawlotzki Guvacrch.Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée «électro-fenton» : application a la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-la Vallée, Septembre 2004.

[15] Zollinger H., Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.

[15] M .Djenouhat «préparation assistée par ultrasons des émulsions eau dans l'huile (E/H) : Application à l'élimination, des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionné. Université d'Annaba (2007).

[17] Servais P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre 1999, p. 49.

[18] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.

- [19] Little L.W., Chillingworth M.A., in Reports on selected dyes and their effect, Editor, American Dye Manufacturers Institute, 1974, New York,.
- [20] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [20] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 (1995) 352-359.
- [22] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 (1993) 249-324.
- [23] Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio. 42 (1981) 641-648.
- [26] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, Mutagenesis 5 (1990) (2) 137-146.
- [27] Cartwright R.A., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, Environ. Health Persp. (1983) 4913-4919.
- [28] Chung K.T., Cerniglia C.E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, Mutat. Res. 277 (1992) 201-220.
- [29] Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, Food Chem. Toxicol. 30 (1992) 635-660.
- [30] Meriem DJENOUHAT «Préparation assistée par ultrason des émulsions eau dans l'huile (E/H) : Application à l'élimination, des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée. Université d'Annaba (2007).



- [31] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [32] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-196.
- [33] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [34] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.
- [35] Taylor J.S., Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [36] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [37] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.
- [38] Anselme C., Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [39] B.Veynacher et P.Pottier, *Centrifugation et décantation*, Techniques de l'ingénieur, F2730, Mars (1989).
- [40] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.
- [41] S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 914–923.

- [42] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [43] R. Kumar , M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226 (2013) 377–383.
- [44] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojai pour, M. Soylak, M.K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination* 281 (2011) 226–233.
- [45] CUNNINGHAM J., AL-SAYYED G., SRIJARANAI S., (1994). Adsorption of model pollutants onto TiO<sub>2</sub> particles in relation to photoremediation of contaminated water, *Aquatic and surface photochemistry*, CRC Press, Vol 2, p17-18.
- [46] LIN H F., RAVIKRISHNA R., VALSARAJ K T., (2002). *Sep. Purif. Technol*, Vol 28, p87-102.
- [47] MENG Y., HUANG X., WANG X., QIAN Y., (2002). *Environ Pollution*, Vol 117, p307-313.
- [48] ZAWLOTSKI G V., (2004). *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée “Electro-Fenton”*. Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La- Vallée, p35-38.
- [49] Isabelle.MONZIE ; THESE, ECHANGE D'IONS POUR LA PRODUCTION D'EAU TRES PURE ; Etude des limitations cinétiques par la méthode des micro-colonnes Extension à l’électrodéionisation, 11 juillet 2003
- [50] Emilie LAFOND ; THESE, Doctorat, Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d’ions cationiques en milieu cimentaire, 13 décembre 2013 Université de Bourgogne.

## **Résumé :**

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

Cette technologie a été développée à l'échelle industrielle après la seconde guerre mondiale, principalement dans les années 1950-1970.

L'échange d'ion est à la base d'un grand nombre de procédés de l'industrie ou de laboratoire, qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

L'échange d'ion est une technologie particulièrement adaptée au traitement de solution de faible concentration, la plus part du temps inférieure à 1 g/L.