



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par

✱ M^{elle} Rechache Fatima

✱ M^{elle} Cherief Nafissa

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

Chimie inorganique et environnement

Thème :

**Elaboration et caractérisation d'un nouveau
matériau à base d'oxyde mixte.
Application à l'adsorption pour la dépollution**

Soutenu le 05 juin 2016 à 13H devant la commission du jury :

Président	Mr <i>Kebir Tahar</i>	Maître de conférences « B » à l'université de Saida
Encadreur	Mr <i>Elaziouti Abdelkader</i>	Maître de conférences « B » à l'université de Saida
Examineur	Mr <i>Hadad Boumeddiene</i>	Maître de conférences « A » à l'université de Saida
Examinatrice	Mme <i>Zaoui Fatiha</i>	Maître de conférences « B » à l'université de Saida

Année universitaire 2015/2016

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida.

*Nous avons l'honneur d'exprimer ici nos respectueuses gratitudee a notre encadreur Monsieur A. Elaziouti maitre de conférences *B* pour sa compréhension et ses conseils durant tout la période de préparation de ce modeste travail.*

Nos sincères remerciements s'adressent à Monsieur T. Kebir pour son aide, son soutien et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury .

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à Mme F. Zaoui maitre de conférences*B* et Monsieur B. Hadad maitre de conférences*A* pour leurs aides et leurs soutiens, qu'ils nous ont apportés en vue de concrétiser ce travail et pour avoir accepté de participer à ce jury.*

Nous remercions très chaleureusement madame W. Belarbi en tant que chef de spécialité.

Dédicaces

A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

Aux êtres les plus chers a mon cœur, ma mère REKIA et mon père HADJE CHEIKHE qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont toujours soutenu que dieu les protège

✍ *A toute ma grande famille, RECHACHE*

✍ A mes sœurs : AMINA, SARA .RITAGE

✍ A mon frère : LAIDE, KHALIFA, ABD WAHAB, DJALOUL

✍ A mes grands parents

✍ *A mes meilleurs Amis.S. NOUR EDDINE- A.AMINA*

✍ A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "MESTER"

✍ A Merci à Tous

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à
mes très chère mère et père que j'ai tout aimé et pour
leurs sacrifices et leurs réconforts moral et psychologiques.

✍ A Mes frères et sœurs .

✍ A toute la famille.

✍ A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie
universitaire

✍ A mon binôme «*RECHACHE FATIMA*»

✍ A tous amis

✍ A tous mes enseignants.

✍ A toute la promotion «2^{ème} année Master ».

✍ A Merci à Tous

Sommaire

Sommaire.....	3
Lise des figures.....	7
Liste des tableaux.....	10
Liste des abréviations.....	11
Introduction générale	12

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les phénomènes d'adsorption et les ferrites spinelles de Ni-Zn

I-1 Introduction	14
I-2 Définition de l'adsorption	14
I.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	14
I.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption).....	15
I-3 Le mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	15
I-4 Les adsorbants : Propriétés générales	15
I-5 Principaux types d'adsorbants.....	16
I-6 Les propriétés des adsorbants.....	17
I.6.1 Structure poreuse	17
I.6.2 La surface spécifique.....	18
I-7 Les ferrites spinelle de nickel-zinc.....	19
I-8 Propriétés des ferrites spinelle de nickel-zinc.....	19
I.8.1 Composition chimique.....	19
I.8.2 Structure cristalline.....	20
I.8.3 Aimantation.....	21
I.8.4 Propriétés électriques.....	22
I-9 Isothermes d'adsorption.....	24

I.9.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	24
Références bibliographiques.....	27

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II-1 Introduction.....	28
II-2Généralités sur les colorants	28
II-3Définition d'un colorant	28
II-4 Structure Chimique.....	29
II-4-1 Groupes Chromophores	29
II-4-2 Groupes auxochromes	29
II-5 Classification des colorants.....	30
II-5-1 Classification technologique ou (appellation usuelle).....	30
II-5-2 Classification technique.....	30
II.5.2.1 Les colorants naturels.....	31
II-5-2-2. Les colorants synthétiques.....	31
II-5-3 Classification chimique.....	32
II-5-3-1 Colorants azoïque.....	32
II-5-3-2 Colorants anthraquinomiques.....	32
II-5-3-3 Les colorants triphénylméthanes	33
II-5-3-4 Les colorants indigoïdes	34
II-5-3-5 Les colorants xanthènes.....	34
II-5-3-6Les phtalocyanines.....	34
II-5-3-7Les colorants nitrés et nitrosés.....	34
II-5-4 Classification tinctoriale	35
II-5-4-1Colorants réactifs	35
II-5-4-2 Colorants directs	35
II-5-4-3Colorants dispersés	36
II-5-4-4 Les colorants acides ou anioniques	36
II-5-4-5 Les colorants basiques ou cationiques	36
II-5-4-6 Les colorants à mordants	36

II-5-4-7 Colorants de cuve	37
II-6 Toxicité des colorants.....	38
II-7 Procédés d'élimination des colorants	38
II-7-1 Procédés chimiques.....	38
II-7-1-1 Les procédés d'oxydation classique.....	38
II-7-1-2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	39
II-7-1-3 Procédés physicochimiques.....	40
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentale

III-2-Caractérisation	43
III-2-1-Diffraction des Rayons X.....	43
III-2-2-Microscopie électronique à balayage.....	44
III-2-3-Spectroscopie UV-visible	46
III-2-4 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier.....	46
III-3Les produits parents.....	47
III-3-1 Le composé $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ (NZF).....	47
III-3-2 Réactifs.....	47
III-3.3 Choix du polluant organique.....	48
III-4 Substrat	48
III-5- Matériels	49
III-5-1-L'agitateur magnétique.....	49
III-5-2- pH métrie	50
III-5-3- Analyse par spectrophotométrie UV/visible	50
III-5-4-Centrifugeuse	51
III-5-5-Calcination	52
III-6 Méthodes expérimentales	52
III-6-1- Préparation d'une solution mère de Bleu bromophenol (BBP).....	52
III-6-1-1 Courbe d'étalonnage	52
III-6-1-2 Cinétique d'adsorption.....	53

III-6-1-3 Protocole expérimental de la cinétique d'adsorption.....	53
III-6-1-4 Effet de pH	54
III-6-2 Modèles cinétiques.....	55
III-6-2-1 Modèle pseudo- premier-ordre	55
III-6-2-2 Modèle pseudo-second ordre	55
Références bibliographiques.....	56

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1 Introduction.....	57
IV-2 Caractérisation du composé NZF	57
IV-2-1 Analyse par DRX.....	57
IV-2-2 Analyse par MEB.....	59
IV-2-3 Analyse par IRTF.....	59
IV-3 Etude paramétrique de l'adsorption de BBP sur NZF.....	62
IV-3-1 Courbe d'étalonnage.....	62
IV-3-2 Effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du colorant BBP.....	62
IV-4.1 Détermination du temps de réaction d'adsorption.....	64.
IV-4-2. Facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption du colorant sur le Catalyseur.....	66
IV-4-3 Influence de la concentration du catalyseur NZF.....	66
IV-4-4 Effet de la concentration initiale du colorant BBP.....	69
IV-4-5 Effet pH de solution.....	71
IV-5 Modélisation des cinétiques de rétention.....	73
IV-5-1 Modèle de pseudo-premier-ordre.....	73
IV-5-2 Modèle de pseudo-second ordre.....	74
Références bibliographiques.....	78.
Conclusion générale.....	79

Liste des figures	
Figure I-1: Représentation schématique des différents types de pores	17
Figure I-2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	18
Figure I-3. Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique	20
Figure I-4. Aimantation à saturation de quelques ferrites de la série $Ni_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ portée en fonction de la température.	22
Figure I-5. Variation de la résistivité ρ en fonction de la teneur en fer des ferrites $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_{2+\delta}O_{4-\varepsilon}$ frittés à la température de 1250°C dans une atmosphère d'oxygène. La valeur de δ est déterminée par la composition initiale et celle de ε par les conditions de frittage.	23
Figure I-6. Permittivités réelle et imaginaire d'un échantillon de $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ et sa conductivité σ en fonction de la fréquence.	24
Figure I-7 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. 1960	25
Figure II-1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10 dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	32
Figure II-2 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10 dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	33
Figure II-3 : Structure moléculaire du colorant triphénylméthane	33
Figure II-4 : Structure moléculaire de l'indigo	34
Figure II-5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthèn	34
Figure II-6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.	35
Figure II-7 : Structures moléculaires des colorants réactifs	35
Figure II-8 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile	36
Figure III-1: Schéma de principe du diffractomètre RX	45
Figure III-2 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.	46
Figure III-3 : Structure moléculaire du colorant bleu de bromophénol (BBP)	50
Figure III-4: Agitateur SpeedSafe™ HANNA.	50

Figure III-5: pH-mètre HANNA pH 210	51
Figure III-6: Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240 HIMA HIDZU	52
Figure III-7: Centrifugeuse (EBA-Hetlich) .	52
Figure III-8: Four à moufle (Linn High Them)	53
Figure IV.1. Spectre de diffraction de la solution solide NZF préparé par voie sol-gel.	59
Figure IV.2. Photo MEB du composé NZF synthétisé par la méthode sol-gel.	60
Figure IV.3 Spectre infrarouge de NZF élaboré par voie sol-gel avant calcination.	62
Figure IV.4 Spectre infrarouge de NZF élaboré par voie sol-gel après calcination.	62
Figure IV-5: La courbe d'étalonnage du colorant bleu bromophénol (BBP)	63
Figure IV.6 : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBP) en solution aqueuse à différents pH de la solution ([BBP]= 10 mg/ L, T=ambiante).	64
Figure IV.7: Evolution de la quantité adsorbée de BBP au cours du temps d'adsorption sur le NZF ([BBP]= 10 mg L ⁻¹ , pH= 6, [NZF]= 0,5g L ⁻¹ et T= ambiante).	66
Figure IV.8: Evolution temporelle de la concentration réduite en BBP lors de la rétention à différentes concentrations massiques de NZF ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	69
Figure IV.9: Effet de la concentration massiques de NZF sur l'efficacité de rétention de BBP ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	69
Figure IV.10: Evolution temporelle de la capacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes concentrations initiale de BBP ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	71
Figure IV.11: Effet de la concentration initiale de BBP sur l'efficacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	71
Figure IV.12: Evolution temporelle de la capacité de rétention de BBP par le	73

catalyseur NZF à différentes pH de la solution ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	
Figure IV.13: Effet de pH de la solution sur l'efficacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	74
Figure IV.14: Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la rétention à différentes concentrations massiques de NZF ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	75
Figure IV.15: Modèle cinétique pseudo second ordre lors de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes concentrations initiales de BBP ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	76
Figure IV.16: Modèle cinétique pseudo second ordre lors de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes pH de la solution ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	77

Liste de tableau

Tableau I-1: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [10].	16
Tableau II-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	23
Tableau III-2: Les principales spécifications des réactifs utilisés	30
Tableau III-3 : Les principales spécifications du colorant bleu de bromophénol (BBP)	49
Tableau III-4 Données expérimentales de l'adsorption de RN sur le catalyseur $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à différents pH	50
Tableau IV-1 : Les caractéristiques cristallographiques de la maille de NZF élaboré par voie par voie sol gel.	59
Tableau IV-2: Valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations en BBP pour le traçage de la courbe d'étalonnage.	63
Tableau IV-3: Quantités adsorbées du colorant BBP sur le NZF à différents temps de contact.	66
Tableau IV-4 : Constantes cinétiques de la rétention de BBP par le catalyseur NZF.	67
Tableau IV-5: Les paramètres cinétique de la rétention de BBP à différentes concentration massiques de NZF ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	76
Tableau IV-6: Les paramètres cinétique de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes à différentes concentrations initiales de BBP ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	77
Tableau IV-7 : Les paramètres cinétique de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes pH de la solution ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).	78

Liste des abréviations

POA	Procèdes d'Oxydation Avancés.
λ	Longueur d'onde.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
DRX	Diffraction de rayon X.
IRTF	Infra rouge à transformé de Fourier.
BBP	Bleu de bromophénol.
NZF	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
d_{DRX}	Taille moyenne des cristallites.
θ	Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),
R	coefficient de regression.
Q_{max}	Quantité adsorbée du soluté en mg par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche
$\eta(\%)$	Efficacité de rétention.
k_2	Constante de vitesse apparente du second ordre.
K_1	Constante de vitesse apparente du premier ordre.

Introduction générale

Introduction générale

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agro-alimentaire, la transformation du papier, les matériaux de construction, cosmétique, produits pharmaceutiques, les diagnostics médicales, la production d'énergie et le textile. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante. Les rejets de l'industrie du textile sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leurs grandes parties récalcitrantes et non biodégradables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

La production annuelle des colorants synthétiques mondiale est de 700 000 tonnes dont 140 000 tonnes rejetés dans les effluents. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables. La complexité chimique et la diversité des colorants rendent les traitements dits "traditionnels" insuffisants pour être efficaces. Les méthodes classiques de traitement des eaux usées basées sur la destruction et l'oxydation des polluants organiques telles que le traitement biologique, l'oxydation par voie chimique et les méthodes physiques basées sur les phénomènes de transfert de matière telles que la filtration, la décantation, les techniques membranaires et l'adsorption sont parfois impuissantes à éliminer certaines molécules récalcitrantes très stables comme les composés phénoliques, ou alors, elles ne font que transférer la pollution d'une phase à une autre, nécessitant encore un traitement supplémentaire plus coûteux.

Le nombre important de textes promulgués montre que l'Algérie est l'un des pays les plus actifs en matière de législation et réglementation relative à la protection de l'environnement et à la conservation de la nature. L'Algérie est dotée d'un décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, obligent tous les industriels à réduire fortement les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'adsorption et aussi à la détermination des conditions optimales de la rétention du colorant textile choisi pour cette étude en l'occurrence : le colorant triphénylméthane ; Bleu de Bromophénol (BBP). Ce colorant a été choisi à cause de sa toxicité et sa forte utilisation dans l'industrie textile en Algérie. Les colorants triphénylméthanes sont connus pour être parmi les substrats les plus toxiques et cancérigènes. La toxicité de ces colorants est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes méthyles, nitro ($-\text{NO}_2$), halogènes (Br et Cl) et les sulfonâtes (SO_3H).

Après une introduction générale, le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre est entièrement consacré à une synthèse bibliographique sur les phénomènes d'adsorption et les ferrites spinelles de Ni-Zn. Des généralités sur l'adsorption concernant les aspects théoriques, ses lois cinétiques et ses modèles mathématiques. Une revue sur les caractéristiques des oxydes et leurs structures. Le chapitre deux est consacré à des généralités sur les colorants. Le troisième chapitre concerne les techniques expérimentales adoptées dans cette étude, notamment la préparation des solutions, l'appareillage utilisé et les protocoles expérimentaux.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de la décoloration de solution aqueuse du colorant utilisé dans notre étude en présence du catalyseur $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF). Une étude paramétrique a été développée en précisant les influences d'un certain nombre de facteurs sur la réaction de rétention, comme : le temps de la réaction, le pH de la solution, la concentration initiale de la solution du polluant et la concentration massique du catalyseur NZF.

Pour vérifier l'applicabilité des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, une étude cinétique basée sur la variation temporelle de la concentration réduite en fonction des différents paramètres expérimentaux explorés dans ce travail est réalisée.

Pour conclure notre travail, une synthèse des résultats acquis est proposée.

Chapitre I :
Généralités sur les phénomènes
d'adsorption
et les ferrites spinelles de Ni-Zn

I-1 Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination décolorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche. En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agroindustrielles de nombreux pays, où notamment les résidus de l'agriculture représentent une part importante.

I-2 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [1]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I-2-1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [2]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [3].

I-2-2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20kcal/mol [2]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou van der Waals (La liaison physique est plus faible) [4]. La physisorption est rapide et réversible.

I-3 Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [5,6]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de la concentration du soluté.

Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

I-4 Les adsorbants : propriétés générales

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [7]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont

généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [8]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [9].

I-5 Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I-1.

Tableau I-1: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [10].

adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

- i. **Silicagel :** Le silicagel est disponible dans le commerce sous forme d'un matériau en poudre ou en granulés de tailles différentes, ce matériau peut être représenté par la formule $(\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O})$. Il est amorphe et fortement poreux; les pores ayant un diamètre moyen de 40\AA . Il a la capacité d'adsorption d'eau la plus élevée ($40 \text{ kg H}_2\text{O} / 100 \text{ kg}$ silicagel). Il permet d'avoir un point de rosée de -60°C ($10 \text{ ppm vH}_2\text{O}$).
- ii. **Alumine activée :** L'alumine active est une forme amorphe, poreuse et partiellement hydratée de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) sa capacité d'adsorption est inférieure à celle du silicagel, et elle permet d'avoir un point de rosée de -75°C ($1 \text{ ppm v H}_2\text{O}$).

- iii. **Charbon actif :** Les charbons actifs sont des bons adsorbants pour les hydrocarbures et les matières organiques en général ; ils sont surtout utilisés pour la récupération des solvants. Cet adsorbant peut être préparé à partir d'un certain nombre de matières premières dont les principales sont : les coquilles de noix et le charbon, son traitement s'effectue thermiquement en absence d'air. Les charbons actifs sont disponibles sous formes de granules. Et ils sont régénérés à une température qui ne doit pas dépasser les 150 °C.
- iv. **Tamis moléculaire :** Les tamis moléculaires sont des aluminosilicates cristallins de telle manière qu'ils forment une structure moléculaire poreuse dont les diamètres des pores sont parfaitement définis. Un tamis moléculaire est capable d'adsorber environ 10 % de son poids en eau. Il est régénéré par un passage du gaz sec à 200 °C.

I-6 Les propriétés des adsorbants

I-6-1 Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide (**Figure I-1**). Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes:

- ✓ les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- ✓ mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

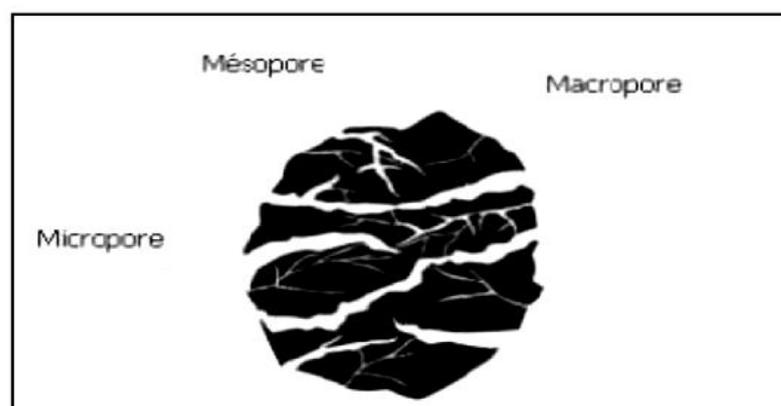


Figure I-1: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [8].

I-6-2 La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **Figure I-2**.

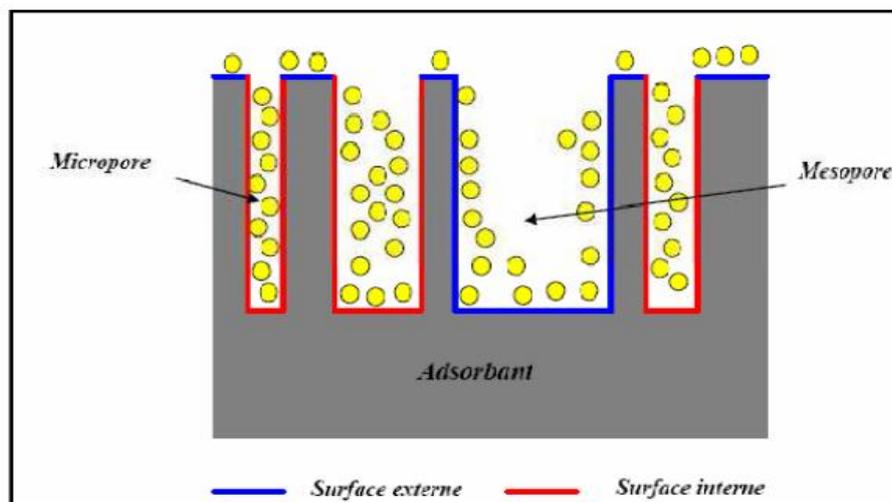


Figure I-2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [11].

I-7 Les ferrites spinelle de nickel-zinc

Les ferrites se classent en trois sous-familles : les spinelles, les grenats et les ferrites hexagonaux. On les distingue par leurs structures cristallines différentes : cubique pour les spinelles (de type $MgAl_2O_4$) et les grenats (de type $Mn_3Al_3Si_3O_{12}$), hexagonale pour les ferrites hexagonaux (de type $BaFe_{12}O_{19}$).

Les ferrites spinelle sont des oxydes magnétiques dont le principal constituant est le fer. Louis Néel fut un des premiers à apporter sa contribution à la compréhension des propriétés magnétiques de ces oxydes.

I-8 Propriétés des ferrites spinelle de nickel-zinc

I-8-1 Composition chimique

La formule la plus générale de ferrite possédant la structure du minéral spinelle $MgAl_2O_4$ est $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$

Où X est un cation divalent

Y est un cation trivalent

O est l'anion oxygène divalent.

Dans le cas des ferrites simples, Y correspond au fer. Les cations trivalents Al^{3+} ou Cr^{3+} peuvent également se substituer au fer en position Y.

X est un ion divalent de la série des métaux de transition ou Mg^{2+} dont le rayon ionique est compris entre 0,6 et 0,9 Å. Pour les ferrites les plus courants, il représente Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} ou Cd^{2+} . Une combinaison de différents ions divalents est possible et on parle alors de solution solide de ferrites ou de façon générale de ferrite mixte.

Dans certaines ferrites spinelle, le soufre peut même remplacer l'oxygène.

I-8-2 Structure cristalline

La structure spinelle tire son nom du minéral $MgAl_2O_4$ qui cristallise dans le système cubique. La maille élémentaire du réseau spinelle a une symétrie cubique et contient huit molécules de $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ (**Figure I-3**). Son groupe d'espace est $Fd3m$. Les anions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type d'empilement, deux types de sites interstitiels existent, tétraédriques et octaédriques entourés respectivement par 4 et 6

oxygènes. Dans une maille élémentaire existent 64 sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques (B) dont seulement 8 et 16 respectivement sont occupés.

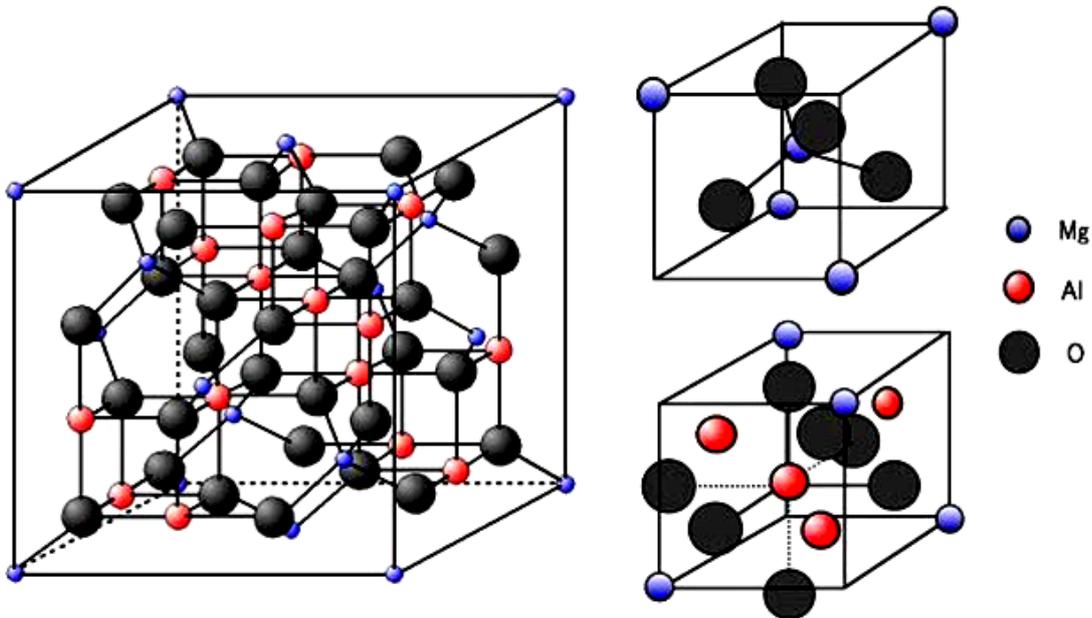
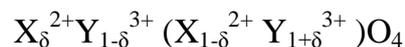


Figure I-3.Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique

Si les 8 ions divalents se trouvent dans les sites tétraédriques et les 16 ions trivalents dans les sites octaédriques, *le spinelle est dit normal*. C'est le cas du minéral $MgAl_2O_4$.

Cependant, il existe des spinelles dans lesquels les 8 ions divalents occupent 8 des 16 sites octaédriques et les 16 ions trivalents se répartissent entre sites octaédriques et sites tétraédriques. *Le spinelle est dit inverse*.

La distribution la plus générale des cations peut être représentée par la formule :



où les ions en sites tétraédriques précèdent les parenthèses et ceux en sites octaédriques sont notés entre parenthèses.

Ainsi, pour le ferrite $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ qui est un ferrite mixte partiellement inverse, on a



Puisque la maille primitive contient huit molécules $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$, on peut établir pour la masse volumique des ferrites la relation :

$$\rho = \frac{80M}{\mathcal{V}a^3} (\text{g/cm}^{-3})$$

où M est la masse moléculaire

a le paramètre de maille (Å)

η le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

Pour une solution solide des ferrites NiFe_2O_4 ($a=8,32$ Å) et ZnFe_2O_4 ($a=8,44$ Å), on peut obtenir avec une bonne approximation par interpolation linéaire les paramètres de maille des compositions intermédiaires, donc de la masse volumique théorique.

I-8-3 Aimantation

Les propriétés magnétiques découlent des ions métalliques qui possèdent un moment magnétique non nul. Comme les autres membres de la famille des ferrites, ce sont des matériaux ferrimagnétiques.

L'interaction d'échange dans les ferrites est du type super échange. L'énergie d'échange entre spins d'ions métalliques (Me) voisins est négative. Elle dépend de la distance entre ces ions et l'ion oxygène (O) par l'intermédiaire duquel s'effectue le super échange, mais aussi de l'angle Me-O-Me. Un aspect intéressant du ferrimagnétisme est celui présenté par les ferrites mixtes de zinc. La présence d'ions non magnétiques tels que Zn^{2+} dans la structure conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation. L'aimantation du réseau tétraédrique est affaiblie et l'aimantation résultant de la différence des deux sous-réseaux s'en trouve renforcée jusqu'à une certaine limite (**Figure I-4**) [12].

Lorsqu'on élève la température d'un matériau ferromagnétique, son aimantation spontanée décroît pour disparaître complètement à une température appelée température de Curie (T_c).

La forme concave des courbes représentées sur la **figure I-4** se déduit de la théorie du champ de Weiss. Pour un composé mixte de zinc, l'interaction d'échange diminuant lorsque la concentration en zinc augmente, la température de Curie s'abaissera parallèlement. Pour un ferrite de nickel-zinc qui est une solution solide de ferrite de nickel ferrimagnétique ($T_c=585^\circ\text{C}$) et de ferrite de zinc paramagnétique, on aura une variation continue de T_c en fonction du taux de zinc δ de 585°C à environ 100°C , température correspondant à un taux $\delta=0,8$ au-dessus duquel le ferrite perd ses propriétés ferrimagnétiques.

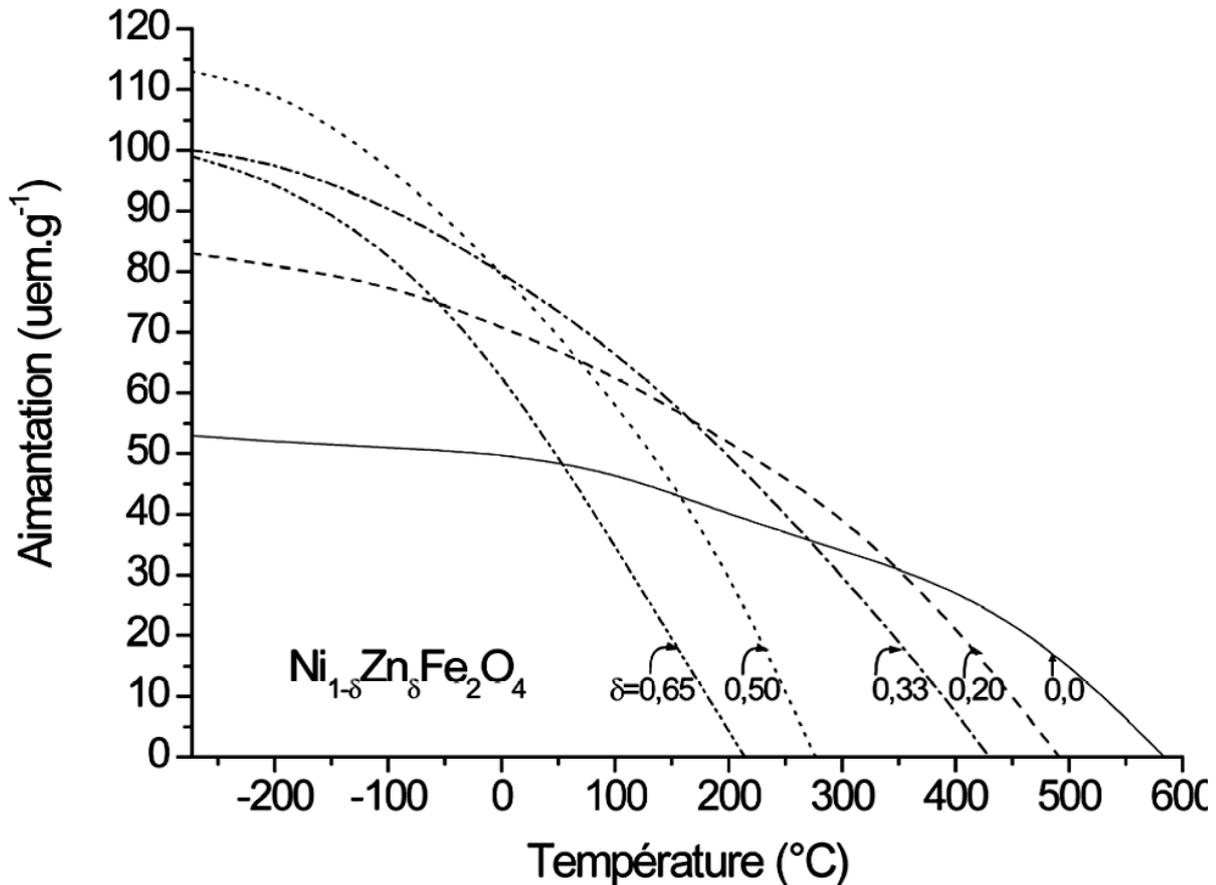


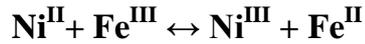
Figure I-4. Aimantation à saturation de quelques ferrites de la série $Ni_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ portée en fonction de la température.

L'énergie d'anisotropie cubique dépend essentiellement des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 . Les valeurs de K_1 sont toujours négatives, à l'exception des ferrites spinelles contenant du cobalt. Cela signifie que l'axe de facile aimantation est confondu avec une diagonale du cube (axe [111]). Ces constantes dépendent de la température mais aussi, en ce qui concerne les ferrites mixtes, du taux des cations divalents. Ainsi, dans le cas du ferrite de nickel, le remplacement d'ions magnétiques Ni^{2+} par des ions non magnétiques Zn^{2+} permet une diminution de l'anisotropie

I-8-4 Propriétés électriques

La résistivité des ferrites spinelle à température ambiante dépend de leur composition chimique. Elle varie de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ jusqu'à des valeurs supérieures à $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Les ferrites à faible résistivité contiennent simultanément des ions ferriques et ferreux dans des

sites cristallins équivalents (sites octaédriques)[12]. Dans ces cas, on observe une faible résistivité associée à une forte constante diélectrique. Van Uitert[13] suppose que cette amélioration de la conductivité résulte d'une légère dissociation dans le ferrite :



ce qui rend possible la conduction entre Fe^{II} et Fe^{III} ainsi qu'entre Ni^{II} et Ni^{III} . La présence de fer (II) peut ainsi induire une forte diminution de la résistivité (**Figure I-5**). Dans le cas d'excès de fer, la conduction est de type électronique (semi-conducteur de type n) alors qu'elle se fait normalement par migration de trous (semi-conducteur de type p). La mobilité des électrons étant beaucoup plus grande que celle des trous, la résistivité diminue fortement.

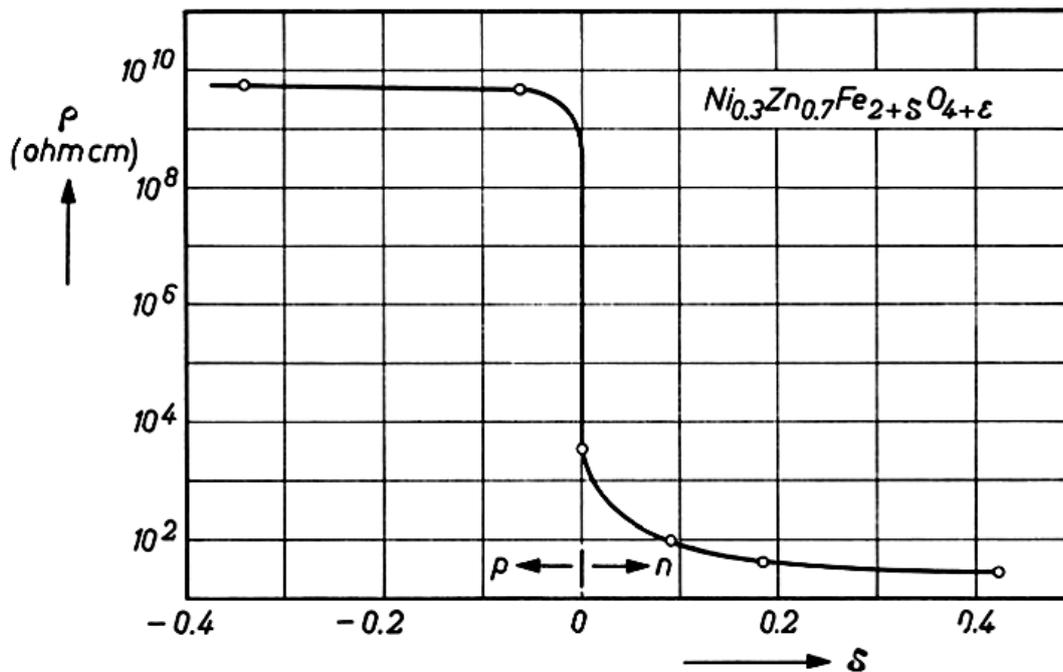


Figure I-5. Variation de la résistivité ρ en fonction de la teneur en fer des ferrites $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_{2+\delta}\text{O}_{4+f}$ à la température de 1250°C dans une atmosphère d'oxygène. La valeur de δ est déterminée par la composition initiale et celle de ϵ par les conditions de frittage.

Plusieurs auteurs ont trouvé que les ferrites qui présentaient une conductivité élevée aux basses fréquences possédaient toujours une constante diélectrique élevée ($\epsilon \approx 105$).

On peut relier la permittivité ϵ à la conductivité σ et à la pulsation ω par l'équation :

$$\epsilon = \epsilon' - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$$

Une valeur de ϵ'' faible implique donc une faible conductivité. La **Figure I-6** relative au ferrite de nickel-zinc de composition $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ montre les variations de la permittivité et de la conductivité avec la fréquence.

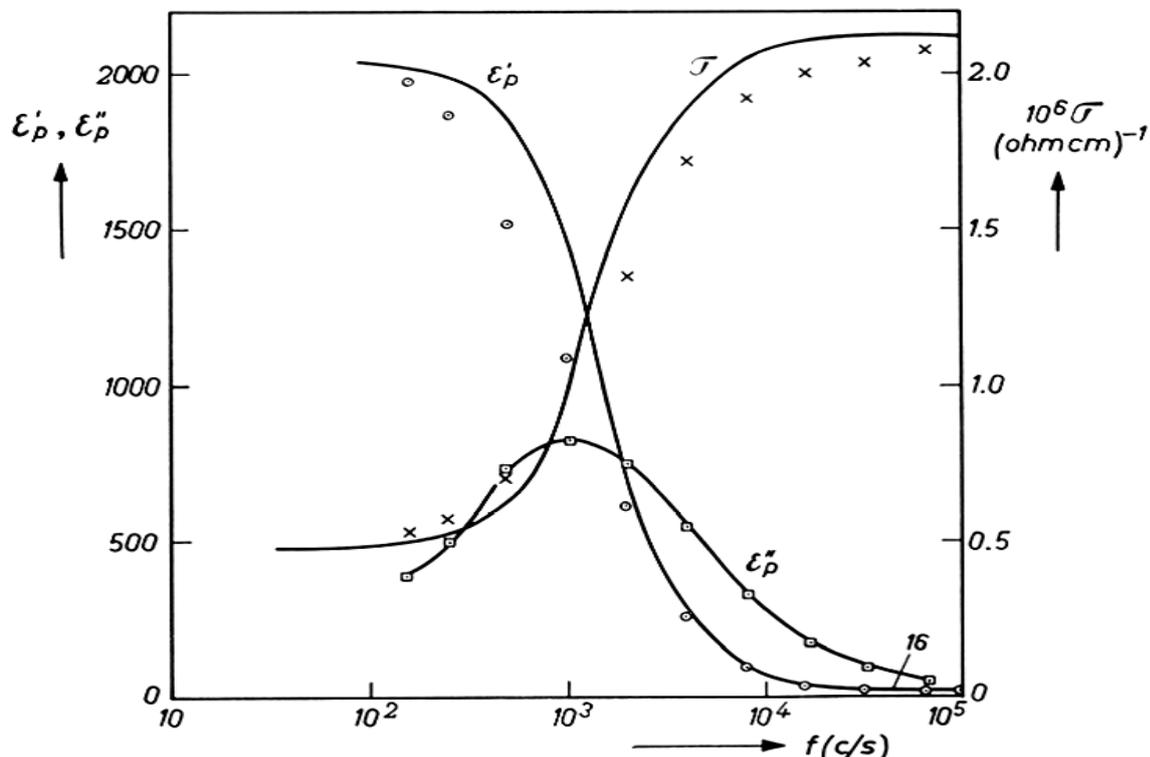


Figure I-6. Permittivités réelle et imaginaire d'un échantillon de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et sa conductivité σ en fonction de la fréquence.

I-9 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I-9-1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La **figure I-7** illustre la forme de chaque type d'isothermes.

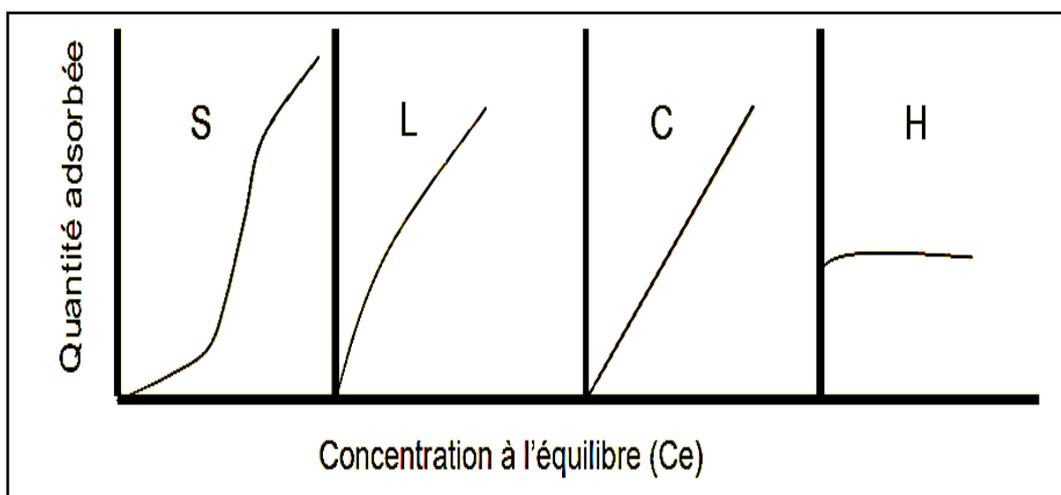


Figure I-7 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. 1960[14]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses:

- i. Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ii. Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- iii. L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- iv. Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales .

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Références bibliographiques

- [1] N. Barka. Thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [2] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu. Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [3] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla. Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [4] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin. (1989) 37-90.
- [5] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. J. Taiwan Inst. Chim. Engin. 44 (2013) 646-653.
- [6] L. Yu, Y-M Luo. J. of Environmental chemical Engineering 2 (2014) 220-229.
- [7] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, - Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2730 (2003) 1-8.
- [8] N. J. Krou. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010).
- [9] N. Petit. Thèse doctorat, Université de Rennes 1, (2007).
- [10] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007) J 2 730.
- [11] C.C. Manole. Thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [12] J. Smit, H. P. J. Wijn, Ferrites : Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications (Philips technical library, 1959)
- [13] L. G. v. Uitert, DC resistivity in the nickel and nickel-zinc ferrite system. J. Chem. Phys 23 (1955) 1883-1887.
- [14] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. Smith. J. Chem. Soc. (1960) 3973-3993.

Chapitre II :

Généralités sur les colorants

II-1- Introduction

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argile..), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation.

II-2-Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène[1].

II-3-Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [2]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion,

résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée).

II-4- Structure Chimique

D'après la théorie de Witt, la coloration est due à la présence dans la molécule de groupement C=O, C=S, -C=N-, -N=N-, -N=O, -NO₂. Pailleurs, une chromogène n'est pas nécessairement une matière colorante, elle le devient si elle renferme, en outre, des groupements salifiables appelés auxochromes[3]. Ce sont les groupes -NR₂, -OH, SO₃H, -COOH.

II-4-1 Groupes Chromophores

La coloration d'une molécule est due à la présence de groupements fonctionnels insaturés dits groupements « chromophores » qui absorbent la lumière. Il dispose les orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergies peu éloignés de ceux d'orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visible d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux. [4].

II-4-2 Groupes auxochromes

Ce sont des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisage ; pour qu'une matière organique soit un colorant il faut que sa molécule comporte certains groupements fonctionnels appelés « auxchromes » (- OH, -NH₂, -NHR, -SH) ; dont le rôle est de Déplacer la longueur d'onde et de rendre la coloration plus visible [5]. On distingue deux grandes familles des colorants:

- Les colorants naturels (extrait de minérales ou organique) ;
- Les colorants issus de la synthèse chimique (Naphtalène).

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le **tableau II-1** ci après.

Tableau II-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)

Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH₃)₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II-5 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II-5-1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- ✓ Le nom générique de la classe d'application ;
- ✓ La couleur ;
- ✓ Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ".

II-5-2-Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [6]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- ✓ Colorants naturels ;
- ✓ Colorants synthétiques.

II-5-2-1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué.

Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

II-5-2-2. Les colorants synthétiques

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 des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (Toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [7]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [8].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, 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 [9].

II-5-3 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (**Tableau II-1**). Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude, seront traités plus en détail au paragraphe V.

II-5-3-1 Colorants azoïque

Ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) [10], et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques (rouge Congo, benzopurpurin 4B...) et les polyazoïques (**Figure II-1**)

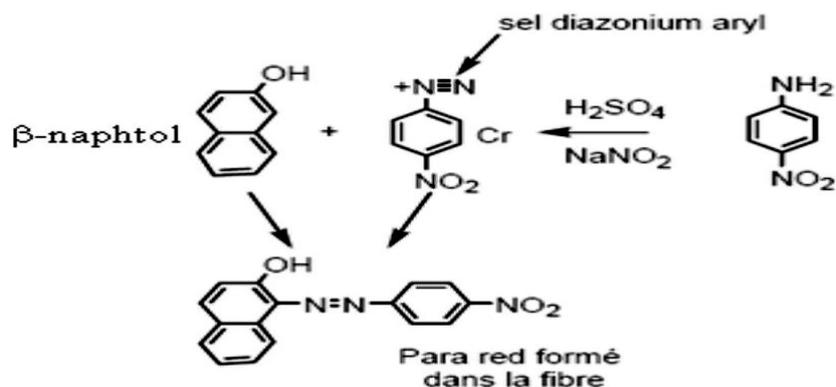


Figure II-1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10 dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

II-5-3-2 Colorants anthraquinomiques

Ce sont d'un point vu commercial, les plus importants après les colorants azoïques. La formule de base dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. En effet, cette classe de colorants (**figure II-2**) présente la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents d'attaque chimiques[11].

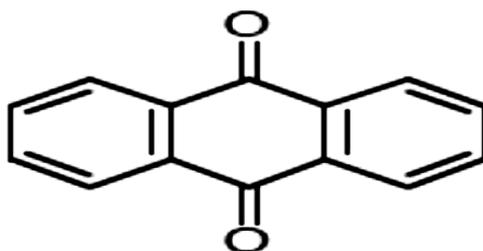


Figure II-2 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10 dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

II-5-3-3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne Les colorants triphénylméthanés (**Figure II-3**) et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation

central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

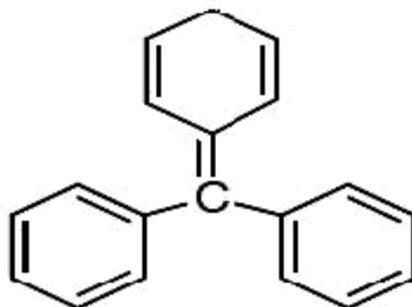


Figure II-3 : Structure moléculaire du colorant triphénylméthane

II-5-3-4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante (**figure II-4**) :

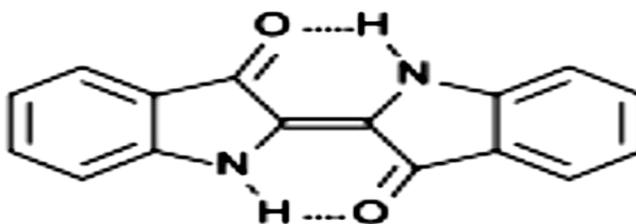


Figure II-4 : Structure moléculaire de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

II-5-3-5 Les colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés 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 (**figure II-5**).

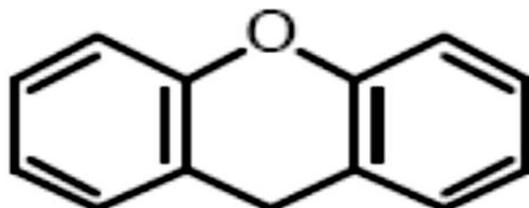


Figure II-5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

II-5-3-6 Les phtalocyanines

Les phtalocyanines 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.) [12].

II-5-3-7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés (**figure II-5**) forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

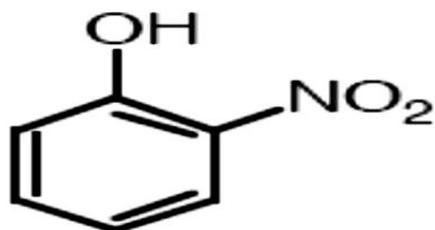


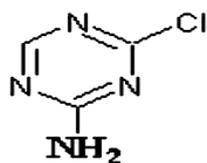
Figure II-6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

II-5-4 Classification tinctoriale

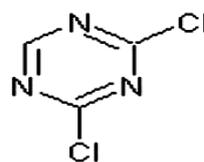
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

II-5-4-1 Colorants réactifs

Les colorants réactifs (**figure II-7**) constituent la classe la plus récente de colorant. Ils contiennent des groupes chromophore issus essentiellement des familles Azoïques anthraquinoniques phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsoflone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.



a) Monochlorotriazine



b) Dichlorotriazine

Figure II-7 :Structures moléculaires des colorants réactifs

II-5-4-2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.

II-5-4-3Colorants dispersés

Ils conviennent pour la teinture des fibres peu polaires, c'est-à-dire dont des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrolysables. Ils sont caractérisés une certaine lenteur dans la(montée)des teintures, ce qui oblige à opérer à température et même sous pression. Ils sont générale authraninomiques.

II-5-4-4 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou, 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.

II-5-4-5 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.

II-5-4-6 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants (**figure II-8**) 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.

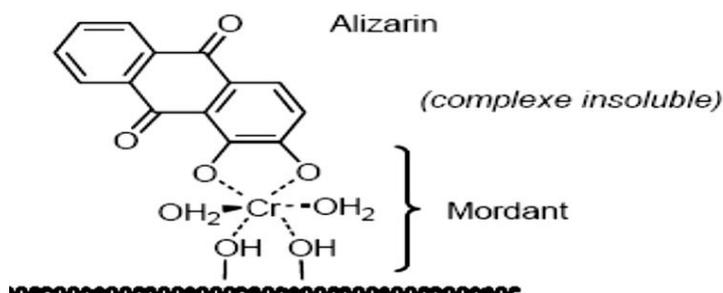


Figure II-8 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile

II-5-4-7 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

II-6 Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, halogènes, cyanurés, sel de baryum et déplomba. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire)

attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

II-7 Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico-chimiques.

II-7-1 Procédés chimiques

II-7-1-1 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_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), 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 sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano-filtration [13].

- ✓ **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 [14], 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 [15].
- ✓ **Le peroxyde d'hydrogène** : Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 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 [14] 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-7-1-2 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_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [15].

- ✓ **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 [14].
- ✓ **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 [16].
- ✓ **Procédés d'oxydation avancée photochimique** : La photodégradation 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 hydroxyles [15].

II-7-1-3 Procédés physicochimiques

- ✓ **La coagulation-précipitation :** Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [17]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrinediméthylamine.
- ✓ **Les techniques membranaires :** Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc.... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [18, 19] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.
- ✓ **L'échange d'ions :** L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [16].
- ✓ **L'adsorption :** L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. 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 [20].

Références bibliographiques

- [1] J.A. Moore. Chimie organique moderne, travaux pratiques, MASSON, (1975).
- [2] J. Majault. Textiles chimiques, fibres modernes, Editions Eyrolles, 161.
- [3] Les colorants, Données encyclopédies, Copyright Hachette Multimédia/Hachette livre, tout droits réservés.(2001).
- [4] Y. Fu, T.Viraraghavant. Fungal decolorisation of dye wastewater, Review.Bioressourcetechnology. 79 (2001)251-262
- [5] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition Paris(1989).
- [6] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile, Chapitre 11, édition industrie textile (1982).
- [7] J.Griffiths : Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction. Society of Chemistry Industry, Oxford, (1984)1- 30.
- [8] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments, VCH Publications, New York, N.Y. (1991).
- [9] J.MGaulhier, M. Geze, R. Santus, T. SaaMelo, J. C. Maziere, M. Bazin, P. Morliereand L. Dubertret.Photochem.Photobiol. 62(1995)114-22.
- [10] D. Robert, S. Parra, C.Pulgarin, A.Krzton, J.V. Weber. Appl. Surf. Sci. 167 (2000)51-58
- [11] M. Stolte, M. Vieth. ActaEndosc. 31 (2001) 125–130
- [12] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Catal Today. 53(1999)51-59.
- [13] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris(2007).
- [14] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments. 37 (1998) 335-356.
- [15] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon,(2009).

- [16] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [17] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.
- [18] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, (2002).
- [19] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [20] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.

Chapitre III :
Méthodes et techniques
expérimentale

III-1- Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser l'échantillon élaboré par la voie sol-gel et d'en décrire les propriétés d'oxydation hétérogène, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF). Nous s'attacherons à expliquer la démarche expérimentale suivie durant ce travail.

III-2-Caractérisation :

III-2-1-Diffraction des Rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} où h, k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (**Equation III.1**) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hl) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III. 1})$$

Avec d_{hkl} Distances réticulaires (en Å),

n Ordre de la réflexion,

θ Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),

λ Longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Bruker AXS muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0,15406 \text{ nm}$ et $\lambda(K_{\alpha 2}) = 0,15440 \text{ nm}$. L'équipement est muni d'un filtre en Ni qui élimine le rayonnement $K_{\alpha 2}$, d'une chambre haute température (Anton PaarHTK 1200N) et d'un détecteur linéaire type PSD (Position Sensitive Detector) à dispersion d'énergie de type LynEye. La chambre haute température HTK 16 intégrée au diffractomètre D8 est équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante Kanthal (un alliage d'aluminium, fer et chrome) (110*10*1 mm) et de deux thermocouples Pt-10% RhPt pour contrôler la montée de la température. Spécifications techniques de la chambre : température maximum 1600 °C (air, vide et gaz inerte) ; débit de chauffage maximum 5 °C/seconde. L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille: le faisceau incident

irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle θ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle 2θ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles θ et 2θ sont couplés dans un domaine angulaire en 2θ variant de 10° à 70° , avec un pas de mesure est de 0.0148° et le temps de comptage par pas 0,2sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la **figure III-1**.

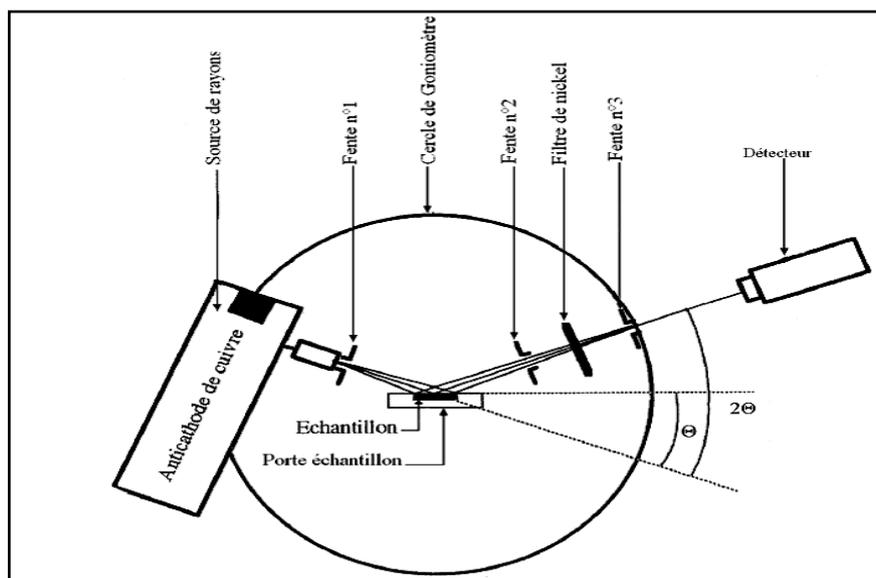


Figure III-1: Schéma de principe du diffractomètre RX

III-2-2-Microscopie électronique à balayage:

III-2-2-1- Principe :

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [1]. A côté de ces phénomènes,

il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [2]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié de principe du dispositif de MEB est illustré sur la **figure III.3**.

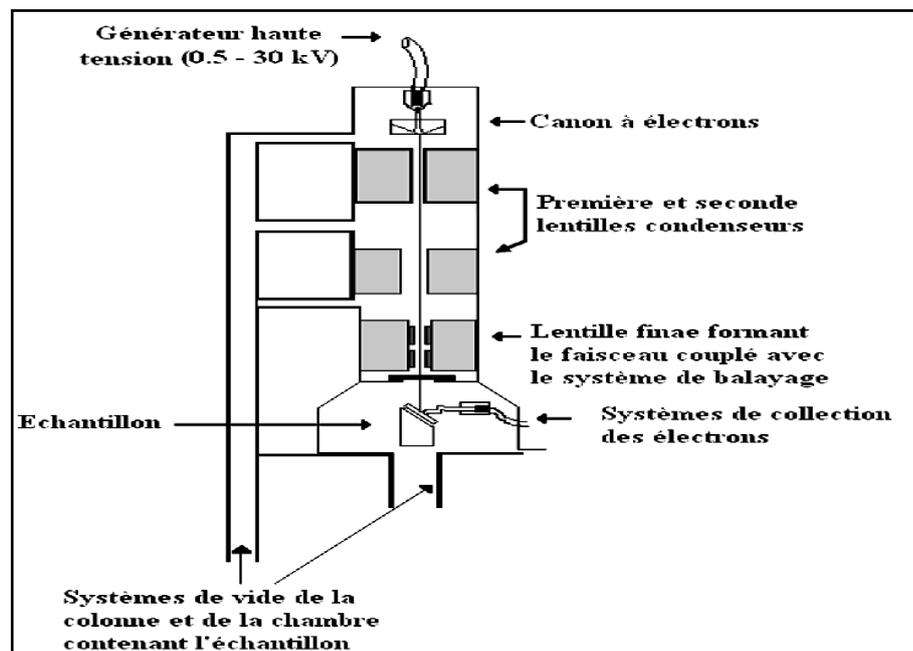


Figure III-2 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

Les images ont été obtenues sur un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM 6360LV. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en aluminium qui permet l'évacuation des charges. La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 15 kV.

III-2-3-Spectroscopie UV-visible :

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert
(Equation III.2) :

$$D = \varepsilon_{\lambda} l c \quad (\text{III.2})$$

Avec : **D** Absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),

ε_{λ} Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$),

c Concentration du milieu en substance absorbante (mol L^{-1})

l Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et UV (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe à décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes.

Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à mono faisceau de type UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU du département de chimie de l'Université de Saida). Ce dernier est piloté par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en plastique. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

III-2-4 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une des méthodes les plus répandues utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Classiquement l'étude d'un échantillon se fait entre 400 et 4000 cm^{-1} . On n'observe pas simplement des pics de transition mais des bandes d'adsorption plus larges car l'énergie des transitions vibrationnelles est plus grande que celle des transitions rotationnelles. Il existe plusieurs modes de vibrations observables par spectroscopie infrarouge :

- ✓ Les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- ✓ Les vibrations de déformation (δ).

Les échantillons sont préparés sous forme de dispersion du tamis moléculaire dans une pastille de bromure de potassium KBR (2/200 en poids). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre FTIR-4200 type A transformée de Fourier, dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 10 cm^{-1} .

III-3 Les produits parents

III-3-1 Le composé $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)

La mise en évidence d'une nouvelle phase NZF par voie sol gel peut être préparée à partir d'un mélange stœchiométrique de trois sels : FeCl_3 (99%) Prolabo, ZnCl_2 (99,8%) Rectapur, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %) Prolabo. Chaque sel est dissout dans une quantité appropriée d'eau distillée ou autre solvant afin d'obtenir des solutions claires et limpides avant de les mélanger dans un bêcher et d'y ajouter une quantité équivalente d'acide citrique comme ligand, et ceci pour chaque rapport. Le mélange est ensuite porté sous agitation, avec une température maintenue entre 70 et 80°C pendant 24 heures, jusqu'à obtention d'un gel qui sera séché dans l'étuve puis broyé à l'aide d'un mortier en agate et ensuite mis dans des creusets en alumine pour subir un traitement thermique à une température de 700°C pendant 24 heures, dans un premier temps ensuite le contenu sera chauffé à 800 et 900°C pendant 24 heures, puis broyé et stocké. A la fin, nous obtenons notre produit sous forme d'une poudre très fine.

III-3-2 Réactifs

Les solutions de composés minérales ont été préparées dans de l'eau distillée. Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable. Les principales spécifications des réactifs utilisés dans notre travail sont présentées sur le **Tableau III-2**.

Tableau III-2: Les principales spécifications des réactifs utilisés

Réactifs	Masse moléculaire (g/mol)	Masse volumique(g/cm^3)	Pureté %	Provenance

NH₄OH	35,05	0,88	34	Sigma Aldrich
H₂SO₄	98	1,84	95-98	Sigma Aldrich

III-3.3 Choix du polluant organique :

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (soluble ou pigmentaire) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [3,4], en effet il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agent fixant. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il n'est nécessaire de traiter avant leur rejets [5]. Nous avons estimé l'adsorption sur une matrice d'un polluant organique susceptible de polluer les eaux. Le choix de ces molécules a été motivé d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau [6]. Les colorants se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380-750nm)[7].

III-4 Substrat

Le bleu de bromophénol (aussi appelé BBP) ou tétrabromophénolsulfonephthaléine est un colorant de la famille des sulfonephthaléines utilisé comme indicateur coloré de pH.

Il est jaune pâle pour un pH < 3, et bleu pour un pH > 4,6. Il peut parfois être utilisé comme teinture bleue en milieu neutre. Sa zone de virage 3 < pH < 4,6 est donc verte. La structure moléculaire du colorant bleu de bromophénol (BBP) est présentée sur

la **Figure III-5** et Les principales spécifications de ce colorant sont reprises dans le **Tableau III-3**.

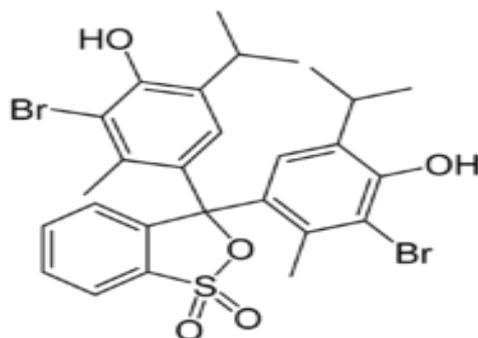


Figure III-3 : Structure moléculaire du colorant bleu de bromophénol (BBP)

Tableau III-3 : Les principales spécifications du colorant bleu de bromophénol (BBP)

Paramètres	Spécification
Formule moléculaire brute	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$
Masse moléculaire (g/mole)	624.38
Densité (g/cm^3)	1,25
Solubilité	soluble
Colorant	Acide
λ max	592 nm
pKa	7

III-5- Matériels

III-5-1-L'agitateur magnétique :

L'agitation magnétique des suspensions étudiées à été effectuée au moyen d'un agitateur de marque SpeedSafe™ HANNA (**figure III-4**).



Figure III-4: AgitateurSpeedSafe™ HANNA.

III-5-2- pH métrie :

- Les mesures de pH (potentiel d'Hydrogène) des solutions ont été menées à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de marque (HANNA pH 210) (**figure III-5**).L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Les ajustements de pH des solutions préparées ont été effectués par des solutions de NH_4OH (34% ; CISA Espagne)/ H_2SO_4 (99,99%, CISA Espagne) de différentes concentrations (0,1M, 0,2M et 0,5M).



Figure III-5: pH-mètre HANNA pH 210

III-5-3- Analyse par spectrophotométrie UV/visible :

Les spectres d'absorptions UV/VIS ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à mono faisceau du type : modèle UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU) (**figure III-6**) les mesures sont effectuées avec des cellules parfaitement transparentes, la longueur d'onde d'absorption caractéristique du colorant BBP est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.



Figure III-6: Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240HIMAHI ZU

III-5-4-Centrifugeuse :

La séparation des phases (solide-liquide) a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque EBA-Hetlich avec une vitesse de 3500 tours/min et pendant un temps de 10 min (figure III-7) .



Figure III-7: Centrifugeuse(EBA-Hetlich) .

III-5-5-Calcination :

La calcination des échantillons a été effectuée à l'aide d'un four à moufle Linn High Therm (figure III-9). Les rampes de montée et de descente sont de 5-10°C/min.



Figure III-8: Four à moufle (Linn High Them)

III-6 Méthodes expérimentales

III-6-1- Préparation d'une solution mère de Bleu bromophenol (BBP)

La solution mère de BBP a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de l'ordre de 1g du colorant BBP dans 1 litre d'eau distillée. Les dilutions successives ont été effectuées selon les concentrations requises par les expériences. Tous les produits chimiques ont été utilisés sans aucun prétraitement, les différentes solutions étudiées ont été préparées avec l'eau distillée.

III-6-1-1 Courbe d'étalonnage :

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en BBP à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/l) à pH naturel et à la température ambiante. La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant l'absorbance de la solution, sur des prélèvements de 5mL de solution BBP, à 590nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

III-6-1-2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant

l'efficacité d'une adsorption [8]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [9]. L'ensemble de la littérature sur le sujet ne considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans les pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs,...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- ✓ La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe » ;
- ✓ La diffusion dans les pores de l'adsorbat, dite « diffusion intra-particulaire » ;
- ✓ La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une ou plusieurs de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

III-6-1-3 Protocole expérimental de la cinétique d'adsorption

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans des bécher de 200 ml, on introduit 100 ml de solution de BBP à 10 mg/L, puis on ajoute 50 mg de poudre de $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec un rapport solide/liquide=0,25g/L. Le pH de la solution est ajusté entre 6 et 7 à température ambiante et sous agitation magnétique constante pendant 60 min à l'abri de la lumière. Les échantillons sont centrifugés pendant 15 min à une vitesse de 3500 tr/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde maximale ; λ_{max} déjà déterminée.

III-6-1-4 Effet de pH

L'étude du paramètre de pH de solution sur l'adsorption de BBP sur le matériau adsorbant $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a été réalisée sur des solutions aqueuses des colorants avec les données expérimentales (Tableau III-4) de l'adsorption de BBP sur le catalyseur $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tableau III-4 Données expérimentales de l'adsorption de BBP sur le catalyseur $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à différents pH

Concentration initiale du BBP	C (mg/l)	10
Volume de la solution aqueuse BBP	V (ml)	100
Masse du ZNF	m (mg)	50
Rapport massique	m/v (g/l)	0,5 g/L
pH du milieu	Ph	6-7
Température du travail	T (°C)	22-25
Vitesse d'agitation	V (t/min)	500
Temps de contact	t (min)	60
A l'abri de la lumière		

Dans tous les cas, la

capacité d'adsorption et le taux de rétention peuvent être calculés à l'aide des équations ; Eq. (1) et Eq. (2):

$$Q(\text{mg/g}) = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] v \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] 100 \quad (2)$$

Ou : Q : la quantité de polluant par unité de masse de solide (mg/g)

C_0 ; concentration initial (mg/L) ;

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

V : volume de l'adsorbant (L) et m : masse de l'adsorbant (g).

III-6-2 Modèles cinétiques

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz sur un solide. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas et ce à cause de la

taille des molécules de soluté. La vitesse de transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques. La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second ordre.

III-6-2-1 Modèle pseudo- premier-ordre

Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren [10] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps. L'équation ; Eq. (3) est présentée sous sa forme linéaire suivante:

$$\log(Q_{max} - Q_t) = \log Q_{max} + \frac{K_1}{2,303} t \quad (3)$$

Où Q_{max} et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche et à l'instant t ; $k_1(\text{mn}^{-1})$ la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (mn) le temps de contact.

III-6-2-2 Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second d'ordre ou modèle de Ho et McKay [11, 12] peut être exprimé par l'équation ; Eq. (4) :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_{max}^2 K_2} + \frac{1}{Q_{max}} t \quad (4)$$

Q_{max} et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement, $k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ la constante de vitesse apparente du second ordre et $t(\text{min})$ le temps de contact.

Références bibliographiques

- [1] E. Viccaro. Pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [2] S. Massy. Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO₃. Thèse de l'université de Limoges, (2004).
- [3] M. Ali, T.R. Sreekrishnan. Adv. environn. press. 5 (2001) 175.
- [4] G.vCrini, P.M. Badot. Traitement et épuration des eaux usées industrielles polluées ». Press universitaire de Franche Comté ; Université de Franche Comté, (2007).
- [5] O.Bouras. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [6] A. Benhamou. Thèse de Doctorat, Université des sciences et de Technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf, (2010).
- [7] S.Calmettes. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2008).
- [8] K.A. Krishnan, T-S.Anirudhan, Water SA 29 (2003) 147.
- [9] O.Bouras. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, (2005).
- [10] S. Langeren. Bout the theory of so-called adsorption of soluble substances // Handlinger, 24 (1898) 1-39.
- [11] Y. S. Ho, G. McKay. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat // *Adsorp. Sci. Technol.* 16(1998) 1-39.
- [12] Y. S. Ho. Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods // *Water. Res.* 40 (2006) 119-125.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation à multi-échelles, diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et microscope électronique à balayage (MEB) effectuées sur le composé $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) par voie sol-gel. L'étude paramétrique des propriétés d'adsorption de NZF a été réalisée à l'abri de la lumière vis-à-vis de décoloration en solution aqueuse du colorant modèle des rejets industriels (colorants textiles) en l'occurrence : le bleu bromophénol (BBP) par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction des différents paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter l'efficacité du système d'adsorption tels que :

- (i) Le temps de réaction ;
- (ii) la concentration massique du catalyseur NZF ;
- (iii) la concentration initiale en substrat organique ;
- (iv) le pH de la solution.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-premier ordre seront appliqués au processus de la rétention du colorant BBP par le catalyseur NZF.

IV-2 Caractérisation du composé NZF

IV-2-1 Analyse par DRX

Le composé NZF préparé par voie sol-gel fait l'objet d'une analyse structurale par DRX. La figure (III.1) représente le diagramme de diffraction de poudre du composé NZF. En effet, l'allure des raies de diffraction révèle que la structure est bien cristallisée et qu'il y'a formation d'une solution solide totale de symétrie cubique. L'affinement des paramètres de maille de la solution solide a été effectué à partir de l'indexation du composé de base NiFe_2O_4 [1] dans une maille cubique de groupe d'espace $Fd3m$, conformément au fichier ASTM référence (01-086-2267). Les paramètres de maille a été effectuée sur la phase de type « ferrite » à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en exploitant le programme TREOR 90 (P. E. Werner), un paramètre de maille a ($a=b=c$) d'environ 8.2864 Å a été trouvé. Toutefois, ce paramètre est inférieur à celui de NZF élaboré par différentes méthodes de synthèse telles que la voie céramique (8,400 Å) [2], la chimie humide (8,378 Å)[3] et la co-précipitation (8,371 Å)[4]. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la substitution des ions Zn^{2+} de rayon ionique $r(\text{Zn}^{2+})=0,74$ Å par les ions de Ni^{2+} de plus petit rayon ionique $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69$ Å conduit à la formation d'une solution solide NZF sous-

stœchiométrique en oxygène. Le calcul de la taille moyenne des cristallites (d_{RDX}) a été réalisé à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction caractéristique en appliquant la formule Scherrer [5]. Une taille moyenne des cristallites (d_{RDX}) de l'ordre de 81,62 nm a été enregistrée pour le NZF. Le **tableau IV.2** regroupe les résultats cristallographiques obtenus pour le NZF préparée par voie sol-gel.

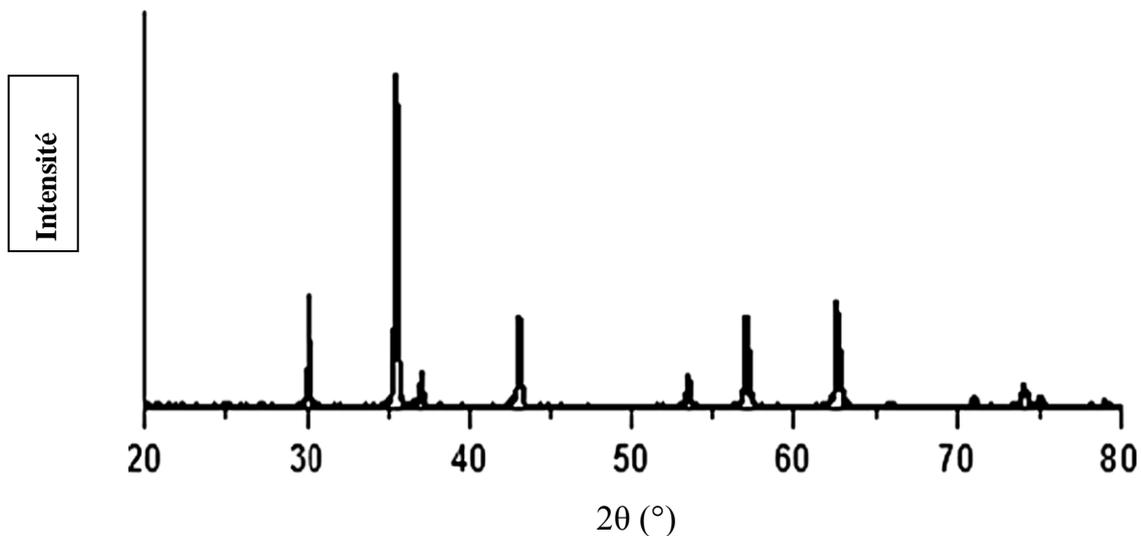


Figure IV.1. Spectre de diffraction de la solution solide NZF préparé par voie sol-gel.

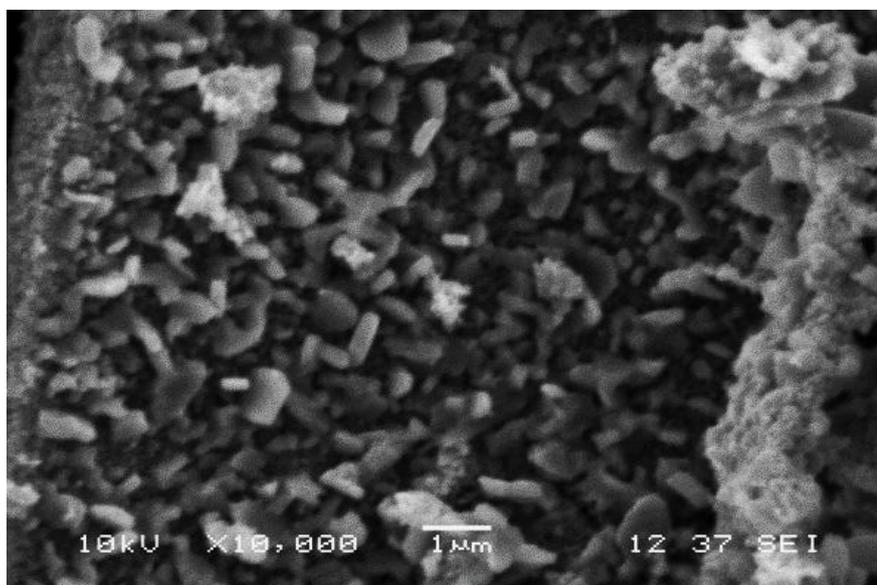
Tableau IV-1: Les caractéristiques cristallographiques de la maille de NZF élaboré par voie par voie sol-gel.

Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction 2θ (°)
(220)	30,10
(311)	35,45
(222)	37,12
(400)	43,09
(422)	53,42
(333)	56,94

(440)		62,53
Paramètres de maille	a (Å)	8,2864
Taille des particules d_{DRX} (nm)		81,62

IV-2-2 Analyse par MEB

L'analyse de l'échantillon par microscopie électronique à balayage a été réalisée par un appareil type Jeol JSM 6360LV. La **figure III.2**, donne une photo MEB du composé NZF élaboré par sol-gel. L'échantillon se présente sous forme de fragments de différentes tailles.



FigureIV.2. Photo MEB du composé NZF synthétisé parla méthode sol-gel.

IV-2-3 Analyse par IRTF

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type FT/IR-4200 type A dans le domaine situé entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les échantillons sont confectionnés

sous forme de pastilles circulaires constituées d'une masse avoisinante les 2 mg de produits réparties dans une masse d'environ 200 mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Les spectres IRTF des composés NZF élaboré par voie sol-gel avant et après calcination sont représentés dans les **figures (IV.3)** et **(IV.4)** respectivement.

Le spectre IRTF enregistré pour l'échantillon obtenu par voie sol-gel et chauffé à 105°C/2h(**figure (IV.3)**) montre que les précurseurs présentent tous les groupes communs de l'acide citrique ainsi que ceux des sels citrates.

L'acide citrique, en premier lieu apparaît dans les bandes larges 2500-3500 cm^{-1} caractéristiques des acides carboxyliques. La bande étroite située à 1670-1760 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation asymétrique $\nu(\text{C}=\text{O})$.

La présence des sels citrates (ions carboxylates) est distinguée par les deux bandes situées aux environ 1620-1540 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique COO^- du complexe monodenté et du complexe ponté, respectivement, et à la bande aux environ de 1260-1300 cm^{-1} due aux vibrations symétriques $\nu(\text{COO})$.

D'autre part des bandes intenses et larges spécifiques à l'acide citrique correspondants aux vibrations 900-910, 860 et 690 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de flexions $\gamma(\text{OH})$, (C-H) et(C-O).

Les bandes d'absorptions à proximité de 1406-1416 et cm^{-1} sont dues à la chélation du métal par le citrate.

Les bandes communes des citrates (acide et sel) sont repérées dans le spectre IR aux fréquences suivantes : Les bandes 3440, 3390 et 3380 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{C-H})$ respectivement, la bande large aux alentours de 1030 et 1060 cm^{-1} provoquée par la vibration d'élongation $\nu(\text{C-O})$, la vibration symétrique $\nu(\text{CO})$ est représentée par la bande intense et large de 1250 à 1260 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge de la phase NZF élaboré par la voie sol- gel après calcination à 900 °C (**figure (IV.4)**) révèle les vibrations d'élongations O-M et O-M-O dans la plage 410 et 640 cm^{-1} .

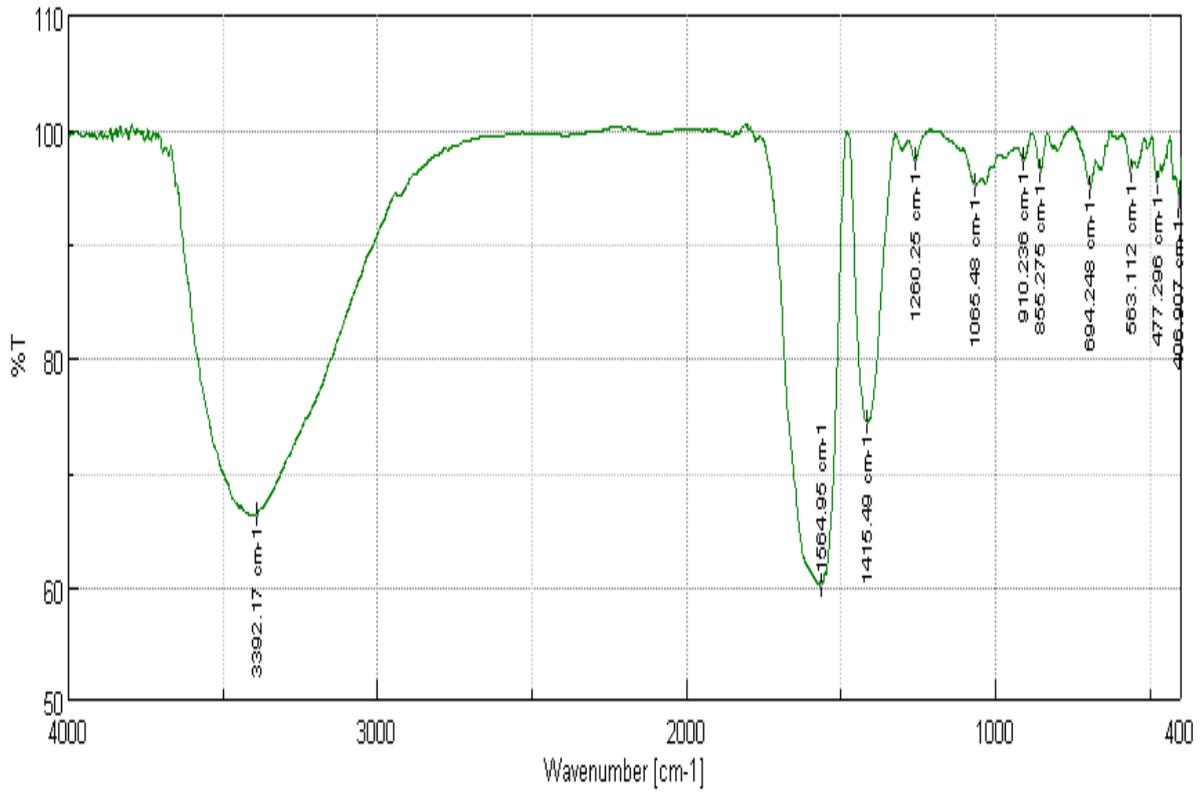


Figure IV.3 Spectre infrarouge de NZF élaboré par voie sol-gel avant calcination.

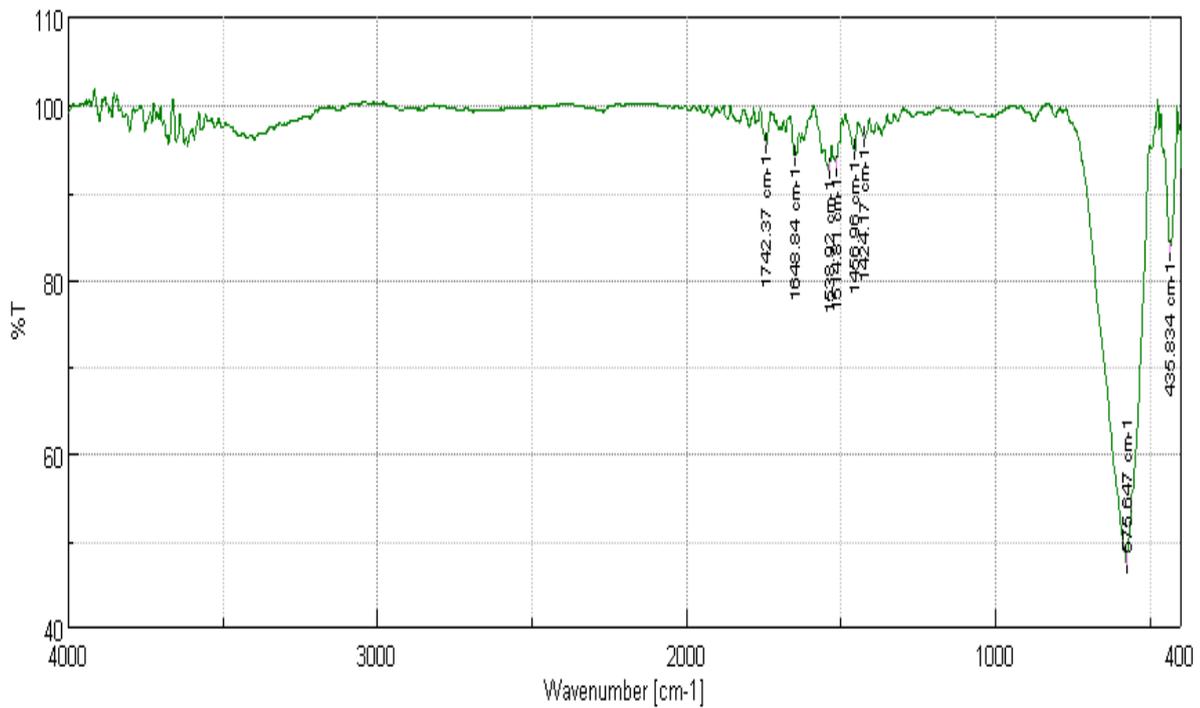


Figure IV.4. Spectre infrarouge de NZF élaboré par voie sol-gel après calcination.

IV-3 Etude paramétrique de l'adsorption de BBP sur NZF

IV-3-1 Courbe d'étalonnage

Le **Tableau IV-1** rapporte les valeurs de l'absorbance obtenues pour différentes concentrations de bleu bromophénol (BBP) en solution aqueuse. Le tracé de l'absorbance (A) en fonction de la concentration du colorant BBP (C (mg/L)) est une droite linéaire d'équation $A = 0,089 C$ (**figure IV-2**) avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9955$. Ce qui permet de dire que cette droite est en accord avec la courbe théorique de Beer Lambert.

Tableau IV-2: Valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations en BBP pour le traçage de la courbe d'étalonnage.

C (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0	0,35	0,992	1,355	1,85	2,155	2,684

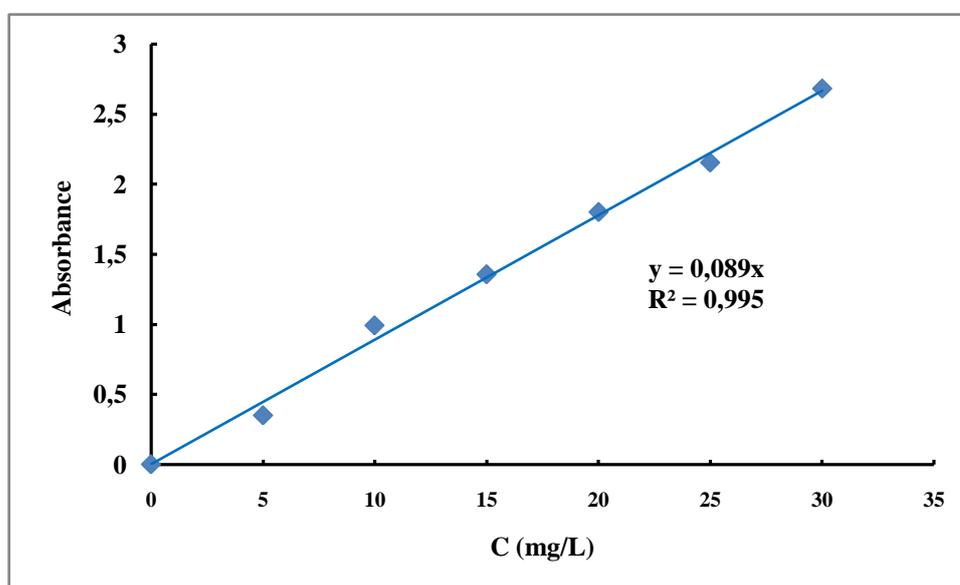


Figure IV-5: La courbe d'étalonnage du colorant bleu bromophénol (BBP)

IV-3-2 Effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du colorant BBP

L'étude par spectrophotométrie UV-visible de colorant BBP en milieux aqueux à différents pH de la solution est illustrée sur la **figure IV.6**. Le spectre d'absorption UV-visible de BBP ($C_0 = 10$ mg/L et pH naturel = 6,46) présente trois bandes d'absorption ou la plus intense située dans la région du visible à 591 nm, est attribuée à la forme monomère. Les

deux autres bandes localisées dans la région de l'ultraviolet à 308 et 380 nm. L'évolution spectrale de BBP en fonction de pH met en évidence trois profils différents :

1. En milieu acide ($\text{pH} < 4$), un effet hypsochrome qui s'est manifesté par un déplacement de la bande d'absorption caractéristique du colorant BBP vers les basses longueurs d'ondes accompagné d'une atténuation de l'intensité de la bande spectrale et l'apparition d'une nouvelle bande dans la région de visible à $\lambda = 440 \text{ nm}$, qui peut être attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein des liaisons $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$.
2. A $\text{pH}=4$, en outre les bandes d'absorption principale du BBP (592 et 308 nm), on note la disparition totale de la bande 380 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 440 nm.
3. Le pH basique n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant.

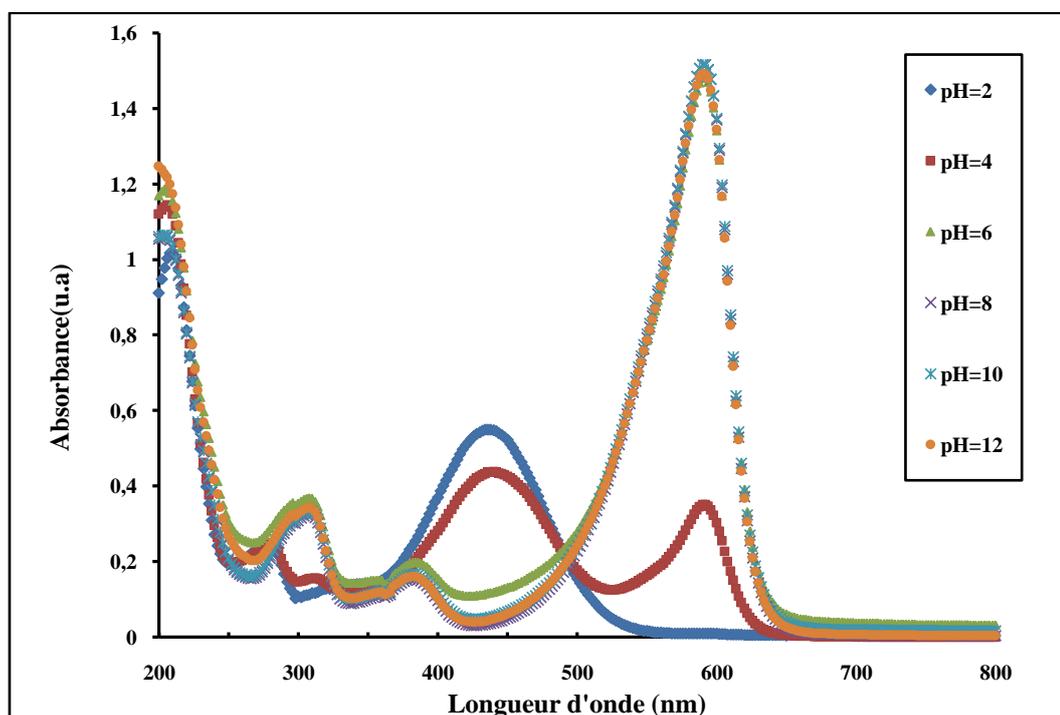


Figure IV.6 : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Bromophénol (BBP) en solution aqueuse à différents pH de la solution ($[\text{BBP}] = 10 \text{ mg/L}$, $T = \text{ambiante}$).

Le déplacement du spectre UV-Visible du colorant BBP indique qu'il existe une modification des charges de ces derniers qui est définies par leurs auxochromes (substituants).

Dans ce travail, la concentration en colorant de 10 mg L^{-1} a été choisie dans la plupart des expériences, étant donné que cette valeur présente la concentration caractéristique moyenne des colorants dans l'eau usée de l'industrie textile [6].

IV-4-1 Détermination du temps de réaction d'adsorption

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant de l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. L'étude consiste à la mise en contact, dans un bêcher d'une capacité de 200 ml, un volume de 100mL d'une solution du colorant BBP à 10 mg/ L et 50 mg du catalyseur NZF (rapport massique = $0,5 \text{ g/ L}$). L'ensemble est mis sous une agitation de 500 tr min^{-1} à l'ambiance.

Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée du colorant BBP sur le catalyseur étudié au cours du temps de contact, sont représentés sur la **figure IV.1**. On constate d'après les figures représentées ci-dessus que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minutes. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 60 minutes. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

Les capacités de rétention sont attribuées en fonction du temps de contact dans le **tableau IV.1**.

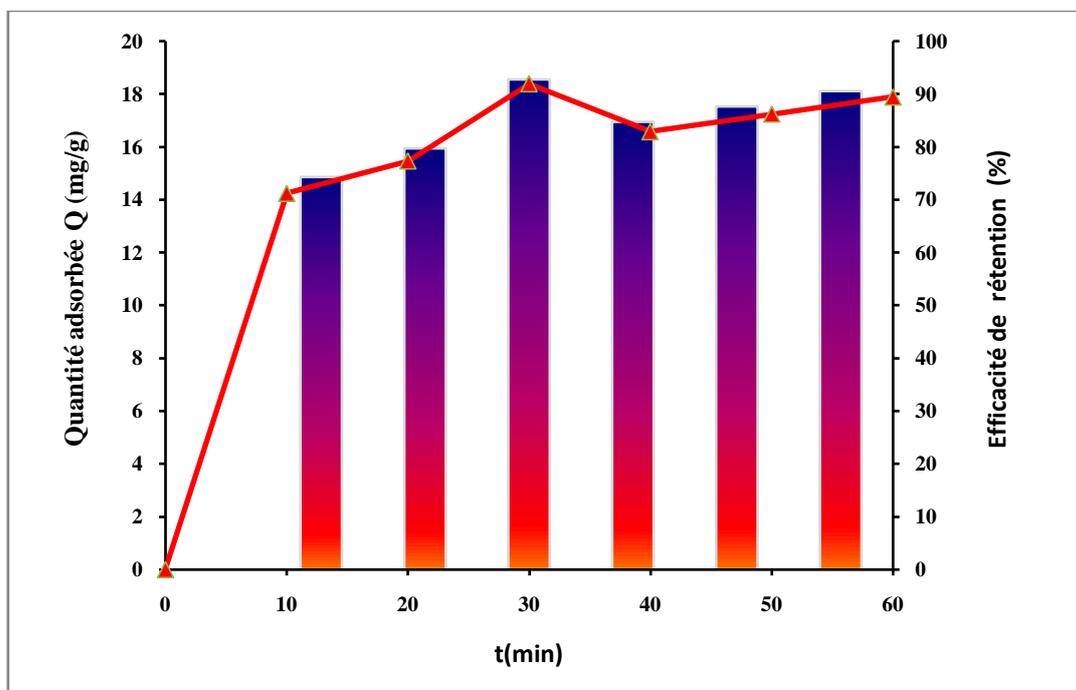


Figure IV.7: Evolution de la quantité adsorbée de BBP au cours du temps d'adsorption sur le NZF ([BBP]= 10 mg L⁻¹, pH= 6, [NZF]= 0,5g L⁻¹ et T= ambiance).

Tableau IV-3: Quantités adsorbées du colorant BBP sur le NZF à différents temps de contact.

T	0	10	20	30	40	50	60
Q (mg/g)	0	14,24	15,46	18,38	16,58	17,23	17,89
η (%)	0	74,29	79,72	92,77	84,74	87,65	90,56

Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption de BBP sur le catalyseur NZF ont été analysées par les deux modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

Le tracé de $\log_{10} (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps de contact (t) donne une forme linéaire **tableaux IV.3**. Le pseudo-second ordre a donc été examiné par la suite en traçant t/q_t en fonction du temps du contact (t). L'ensemble des paramètres cinétiques du modèle cinétique du pseudo premier ordre (K_1 , Q_{max} et R^2) et de la loi cinétique du pseudo second ordre (K_2 , Q_{max} et R^2), déterminés à partir des droites expérimentales, sont rassemblés dans les **tableaux IV.3**.

Tableau IV-4 : Constantes cinétiques de la rétention de BBP par le catalyseur NZF.

m/v (g/L)	η (%)	Q_{\max} (mg/g)	Modèle pseudo-second ordre			Modèle pseudo-premier ordre		
			Q_{\max} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	Q_{\max} (mg/g)	K_1 (min) ⁻¹	R^2
0,5	90,38	17,88	17,98	0,035	0,994	9,622	0,049	0,832

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de BBP sur le catalyseur NZF. En effet, le coefficient de corrélation est plus proche de l'unité ($R^2 > 0,99$) par rapport à celui du modèle du premier ordre. Donc on peut conclure que le modèle du pseudo-ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption de BBP sur le catalyseur NZF, indiquant une réaction chimique (chimiosorption).

IV-4-2. Facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption du colorant sur le catalyseur

L'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physicochimiques, notamment le pH de la solution, la concentration des substances présentes dans le mélange réactionnel et la température du système. Une étude paramétrique a été effectuée pour mettre en évidence l'influence des paramètres précédemment décrits sur l'adsorption du colorant choisi pour cette étude en l'occurrence le bleu de bromophénol(BBP) sur le catalyseur NZF. Les résultats obtenus sont présentés dans la suite de ce chapitre.

IV-4-3 Influence de la concentration du catalyseur NZF

Afin d'estimer la teneur optimale du catalyseur utilisé NZF pour l'adsorption du colorant BBP, des expériences ont été menées sur une solution de concentration initiale à 10 mg L⁻¹ de BBP, à laquelle différentes masses du catalyseur NZF ont été ajoutés dans un intervalle de 0,25 à 1,25 g/ L¹. Les résultats de l'évolution temporelle de la capacité de rétention à différentes doses de NZF sont illustrés sur la **figure IV.4**. Ceux-ci présentent des cinétiques de rétention beaucoup plus rapide avec des maximums atteints au bout de 10 minutes pour des doses de 0,50, 0,75, 1 et 1,25 g/L et de 30 minutes pour une dose de 0,25 g/L. Par la suite la rétention devient lente pour se stabiliser au bout de 60 minutes, traduisant un palier de saturation.

A l'examen de ces courbes de la **figure IV.5**, il ressort que l'efficacité de rétention augmente de 21,59 à 90,38% lorsque la concentration massique de NZF varie de 0.25 à 0,5g/l, puis elle diminue progressivement pour atteindre 36,07 % à 1,25 g/L. La meilleure rétention d'environ de 90,38% a été enregistrée en présence de NZF à 0,1g/L. Ce comportement peut être expliqué par :

1. l'accès facile aux sites actifs disponibles sur la surface du catalyseur NZF aux faibles concentrations massiques de NZF ajoutées à la solution du colorant.
2. Par contre, pour une concentration massique de NZF supérieure à 0.5g/L, les groupements fonctionnels du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites actifs en raison des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

Pour l'étude des autres paramètres, la concentration massique optimale de TMU choisie, sera donc 0,5 g/L.

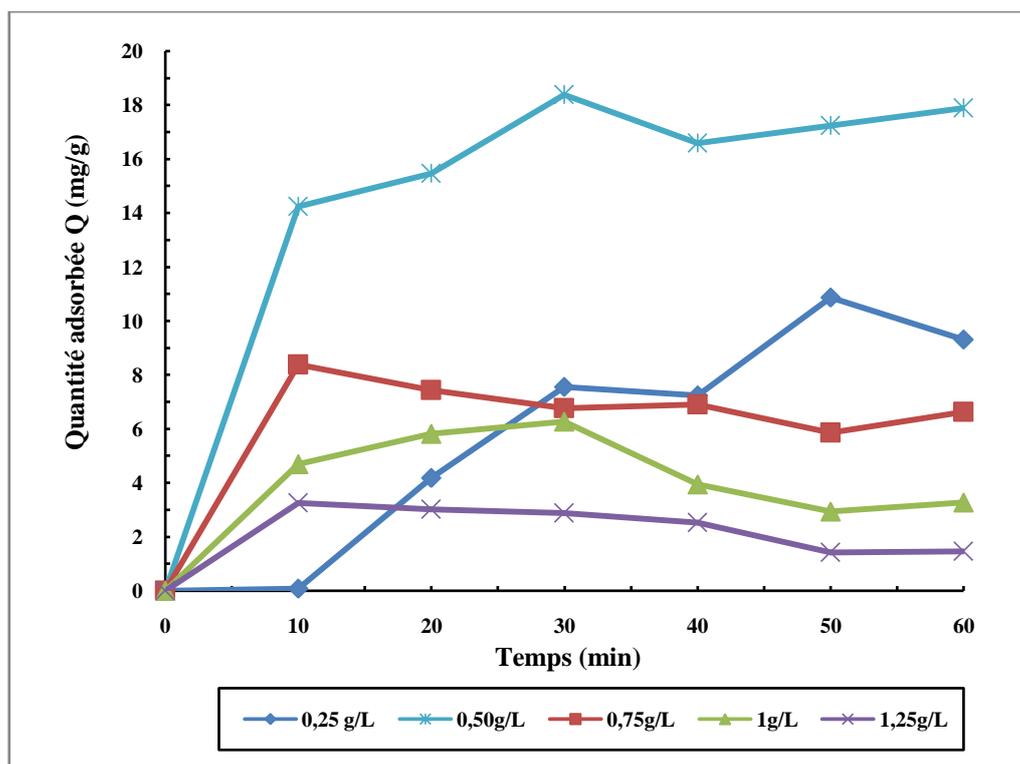


Figure IV.8: Evolution temporelle de la concentration réduite en BBP lors de la rétention à différentes concentrations massiques de NZF ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

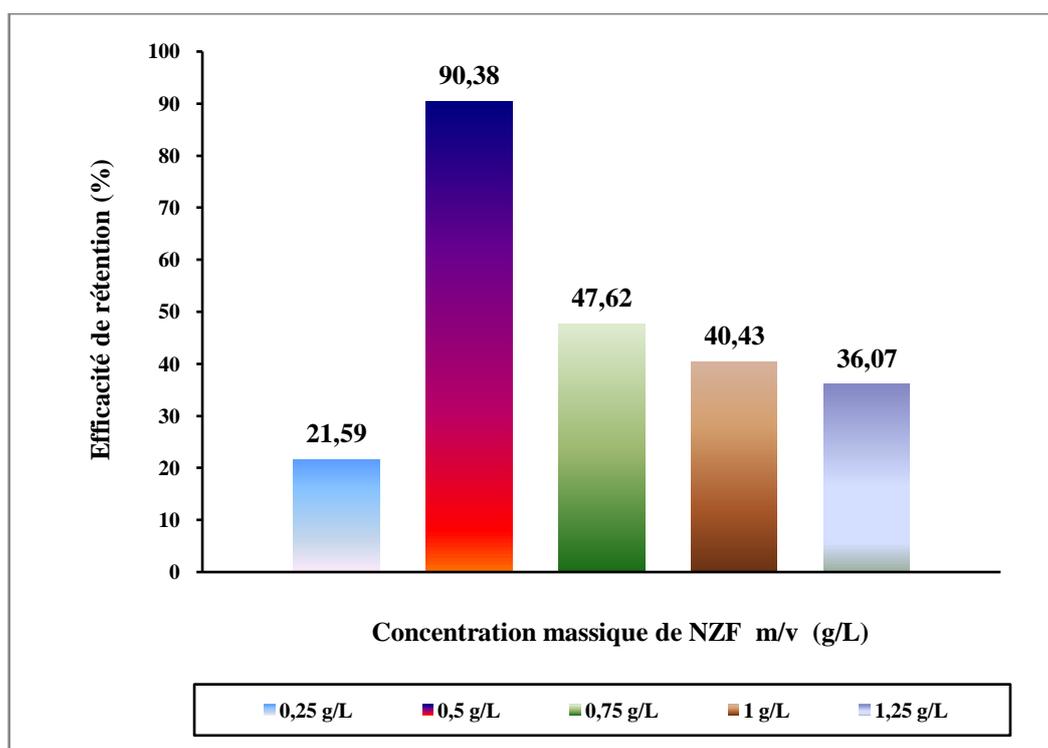


Figure IV.9: Effet de la concentration massiques de NZF sur l'efficacité de rétention de BBP ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

IV-4-4 Effet de la concentration initiale du colorant BBP

Figure IV-5 met en évidence l'évolution temporelle de la capacité de rétention de BBP en présence du catalyseur NZF à différentes concentrations initiales du colorant BBP. Toutes les courbes cinétiques présentent quasiment la même allure. En effet, les temps d'équilibre sont rapidement atteints, puisqu'on atteint un plateau de saturation au bout de 20 minutes, ce dernier indique la formation d'une monocouche. Les capacités adsorbées obtenues sont proches de 4,76, 18,38, 12,47, 24,48 et 49,00 mg/g pour les concentrations initiales de 5, 10, 20, 30 et 40 mg/L de BBP respectivement.

Figure IV-5 montre que le processus de rétention de BBP par le catalyseur NZF dépend fortement de la concentration initiale de BBP. Pour une concentration massique de NZF de 0,50 g/L, les efficacités de rétention augmentent de 73,50 à 90,38% quand la concentration

initiale de BBP passe de 5 à 10 mg/L, puis elle diminue graduellement pour atteindre 33,87 % à 40 mg/L.

1. Pendant les premières minutes de la réaction, la rétention de BBP par le catalyseur NZF est ainsi plus efficace. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du catalyseur, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps [12]. Par voie de conséquence, la diffusion des molécules du colorant BBP de la solution à la surface de l'adsorbant s'en trouve fortement accéléré par l'augmentation de la concentration locale en colorant.
2. Pour les temps de contact élevés, cependant, la diffusion des molécules de BBP à la surface du catalyseur NZF devient plus difficile pour le reste de la concentration de BBP non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant.

A partir de la **Figure VI.2** nous constatons que la concentration initiale optimale qui permet d'adsorber le maximum du colorant BBP est de 10 mg/L.

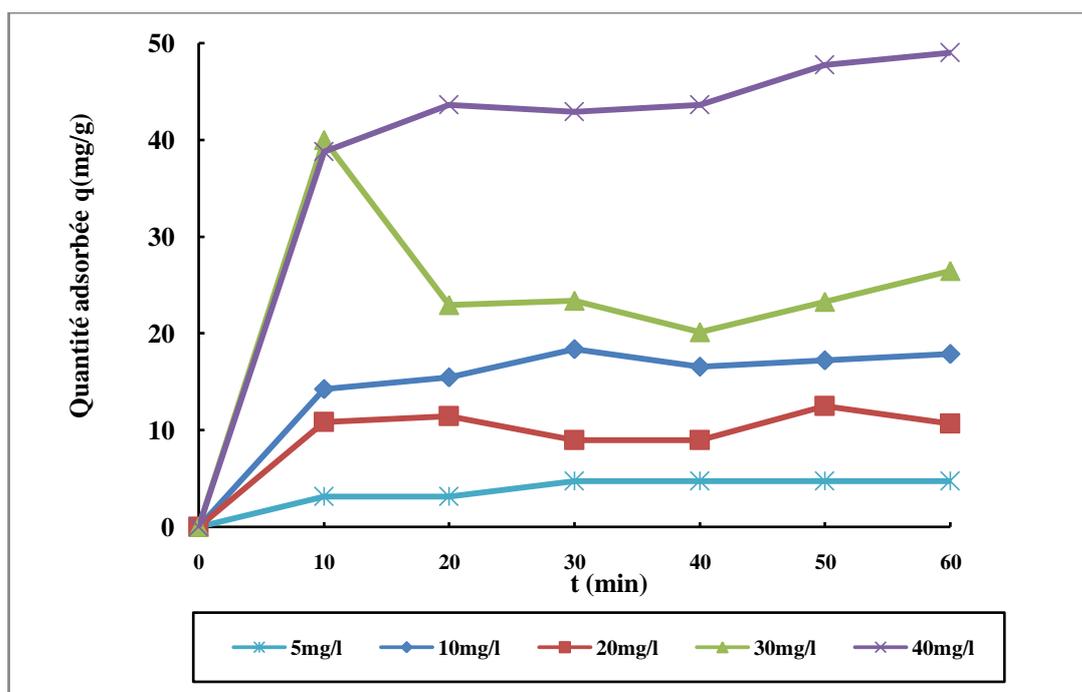


Figure IV-10: Evolution temporelle de la capacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes concentrations initiale de BBP ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

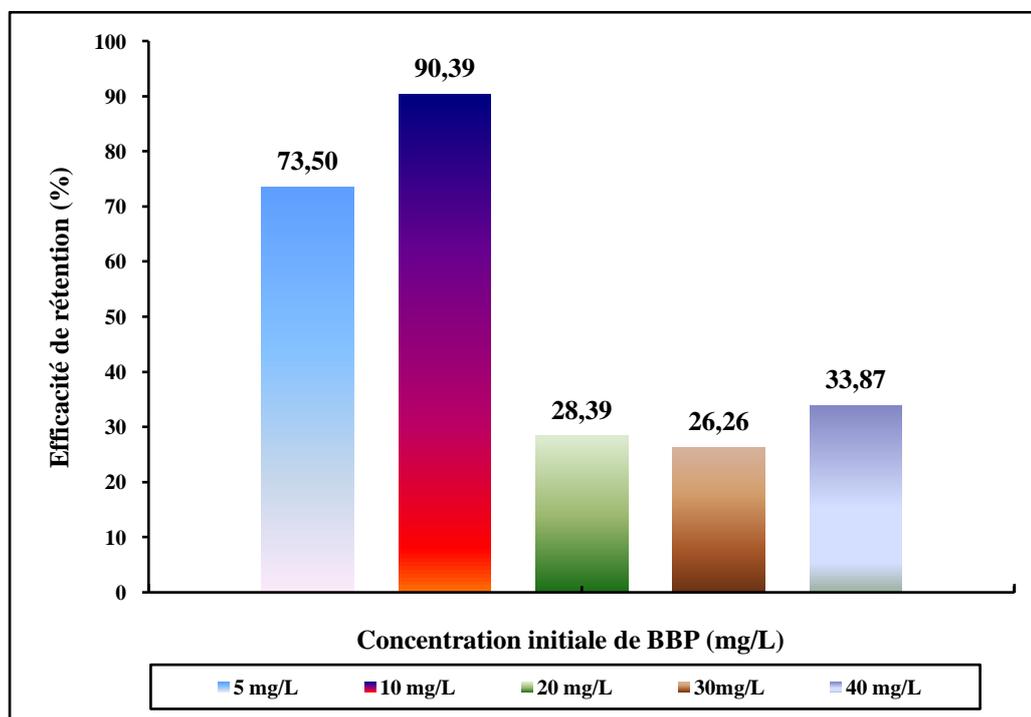


Figure IV.11: Effet de la concentration initiale de BBP sur l'efficacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

IV-4-5 Effet pH de solution

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement.

Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de zéro charge). En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe. Le point de la charge zéro (pzc) du NZF est à $pH=9$ [7].

L'influence du pH de la solution la rétention du colorant BBP a été explorée pour des comprises entre 6 et 11, en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par des solutions de

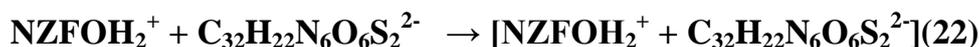
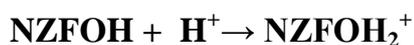
H₂SO₄ et NaOH, tout en gardant constantes: la concentration initiale en colorant à 10 mg/ L, et en présence de 0,5g/ L de catalyseur NZF, la température d'ambiance et la vitesse d'agitation à 500 tpm. La **figure IV.7** rapporte l'évolution temporelle de la capacité adsorbée de BBP sur le catalyseur NZF en fonction du pH de la solution.

Au vue de la **figure IV-7**, il ressort que la cinétique de rétention de BBP par le catalyseur NZF est visiblement rapide. En effet, la capacité de rétention de BBP augmente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à atteindre un plateau de stabilisation au bout de 60 minutes, caractérisant l'équilibre d'adsorption/désorption.

L'évolution des efficacités de rétention de NZF vis-à-vis de BBP à différent pH de la solution (**Figure IV-7**) indique que ce paramètre joue un rôle cruciale sur la capacité de rétention de BBP sur le catalyseur étudié.

Le comportement du catalyseur NZF vis-à-vis du colorant BBP peut être expliqué suivant le milieu de pH :

1. A pH < p_{H_{pzc}}, la rétention de BBP sur le catalyseur NZF s'est avérée active. L'efficacité de rétention de BBP atteint son maximum (90,38 %) à pH =6, puis elle diminue légèrement avec l'augmentation du pH de la solution jusqu'à atteindre un seuil de 73,15% à pH=8. Ces résultats peuvent être traduits par des interactions électro statiques attractives entre le catalyseur NZF, représenté par une surface chargée positivement, NZFOH₂⁺ et l'espèce anionique du colorant BBP ; C₃₂H₂₂N₆O₆S₂²⁻, selon les réactions (**Eq.21-22**) ci-dessous :



2. A pH > p_{H_{pzc}}, en revanche, une diminution significative de l'efficacité de rétention de BBP en présence du catalyseur NZF a été observée avec un minimum de l'ordre de 4,27 % à pH=11. Un tel phénomène est dû, vraisemblablement, à la répulsion électrostatique de la charge négative de la surface du catalyseur NZF ; NZFO⁻ et la charge négative de la forme anionique du colorant ; C₃₂H₂₂N₆O₆S₂²⁻ suivant les réactions (**Eq.21-22**).





Pour la suite de notre travail, la valeur de pH optimale choisie sera donc 6.

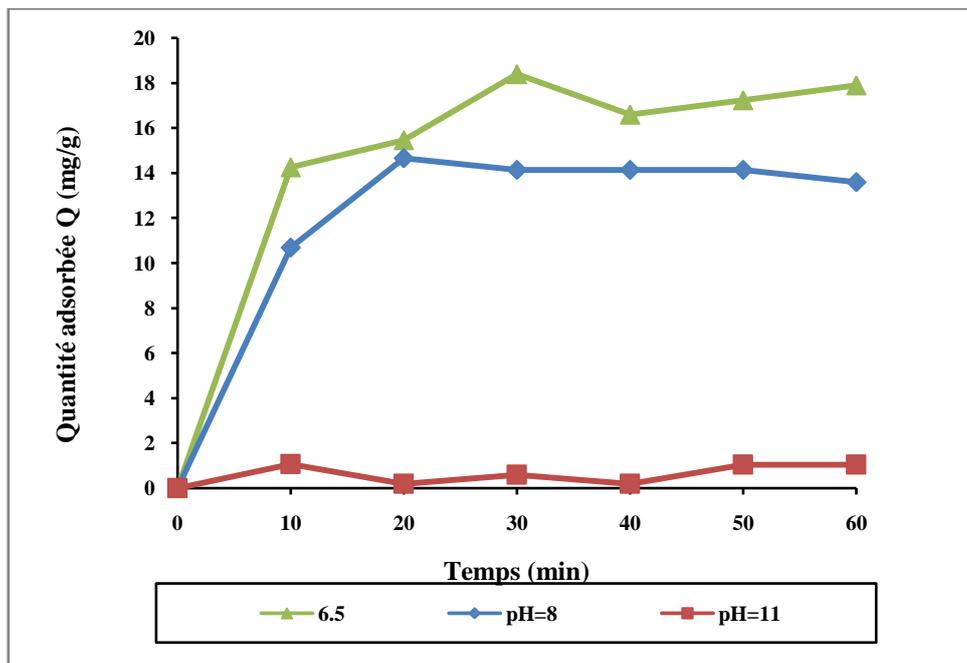


Figure IV.12: Evolution temporelle de la capacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF à différents pH de la solution ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

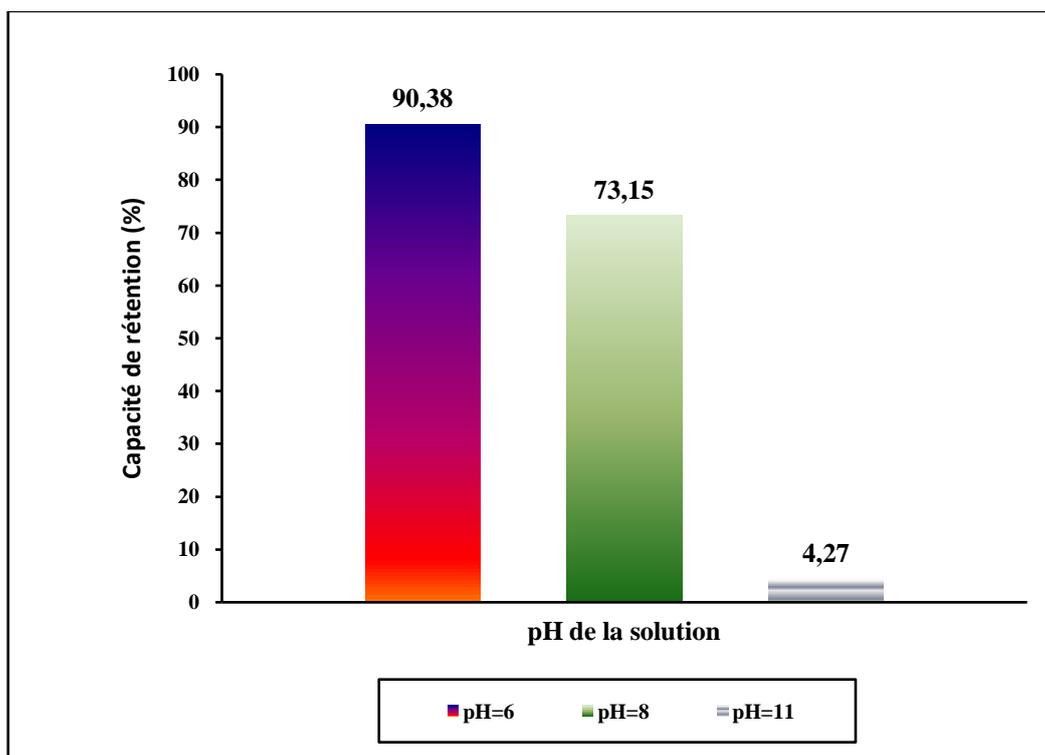


Figure IV.13: Effet de pH de la solution sur l'efficacité de rétention de BBP par le catalyseur NZF ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

IV-5 Modélisation des cinétiques de rétention

IV-5-1 Modèle de pseudo-premier-ordre

L'application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre à la rétention du colorant BBP par le catalyseur NZF a conduit aux tracés de $\log(Q_{\max}-Q_e)$ en fonction du temps (t) pour les différentes conditions expérimentales explorées dans ce travail: pH de la solution, concentration initiale du colorant BBP et la concentration massique du catalyseur NZF. Les paramètres de linéarisation sont récapitulés dans les **tableaux IV-3, IV-4 et IV-7**. Nous constatons que l'ajustement des données expérimentales par ce modèle ne convient pas. En effet, les coefficients de corrélation R^2 et les capacités adsorbées de BBP pour ce modèle ne correspondent pas aux données expérimentales.

IV-5-2 Modèle de pseudo-second ordre

Nous remarquons, sur les différents tracés, que l'évolution de t/Q_t en fonction du temps de contact (t) pour les différents paramètres expérimentaux ; pH de la solution (**figure IV-16**), la concentration initiale du colorant BBP (**figure IV-17**) et la concentration massique du catalyseur NZF (**figure IV-18**) respectivement, sont linéaires avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Nous déduisons, ainsi que la rétention de BBP suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les **tableaux IV-3-IV-7** regroupent respectivement les paramètres cinétiques relatifs à l'application de modèle du pseudo-second ordre. En effet, ce modèle suggère que la rétention dépend fortement du système adsorbat/adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une chimisorption[8].

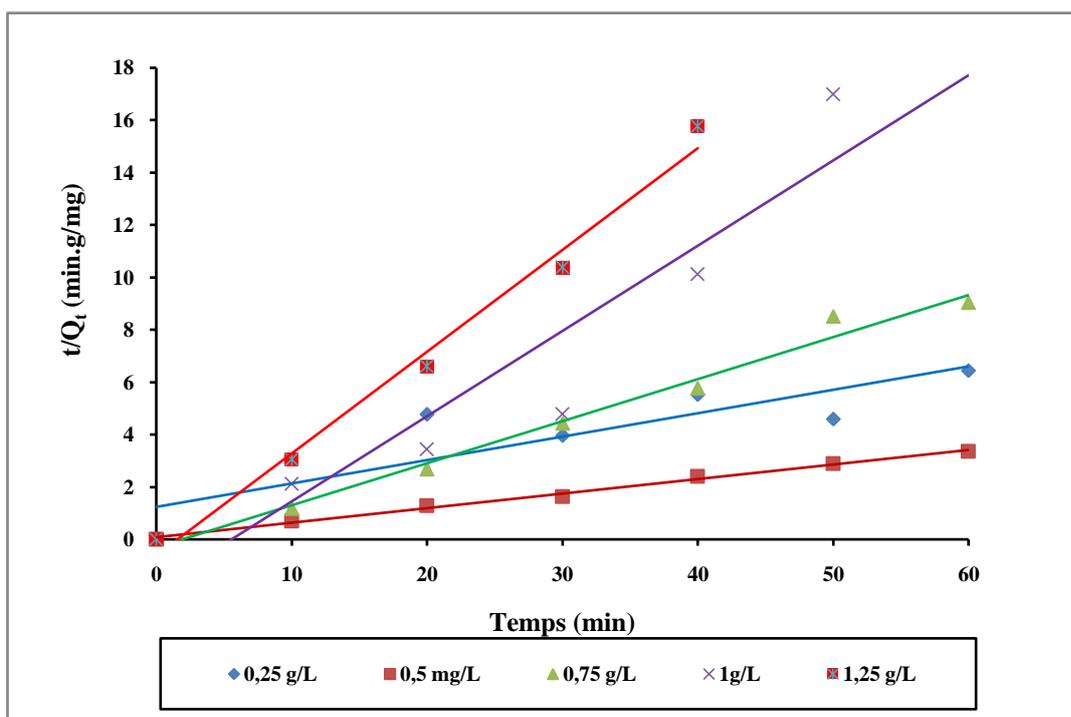


Figure IV.14: Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la rétention à différentes concentrations massiques de NZF ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

TableauIV-5: Les paramètres cinétique de la rétention de BBP à différentes concentration massiques de NZF ([BBP]=10 mg/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

m/v (g/L)	$\eta(\%)$	Q_{\max} (mg/g)	Q_{\max} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	Q_{\max} (mg/g)	K_1^1 (min) ⁻¹	R^2
0,25	21,59	10,88	11,19	0,006	0,744	13,067	0,039	0,876
0,5	90,38	17,88	17,98	0,035	0,994	9,622	0,049	0,832
0,75	47,62	5,58	6,23	0,089	0,987	5,877	0,024	0,608
1	40,43	7,05	3,07	0,058	0,927	5,945	0,073	0,963
1,25	36,07	3,26	3,07	0,058	0,927	2,413	0,079	0,779

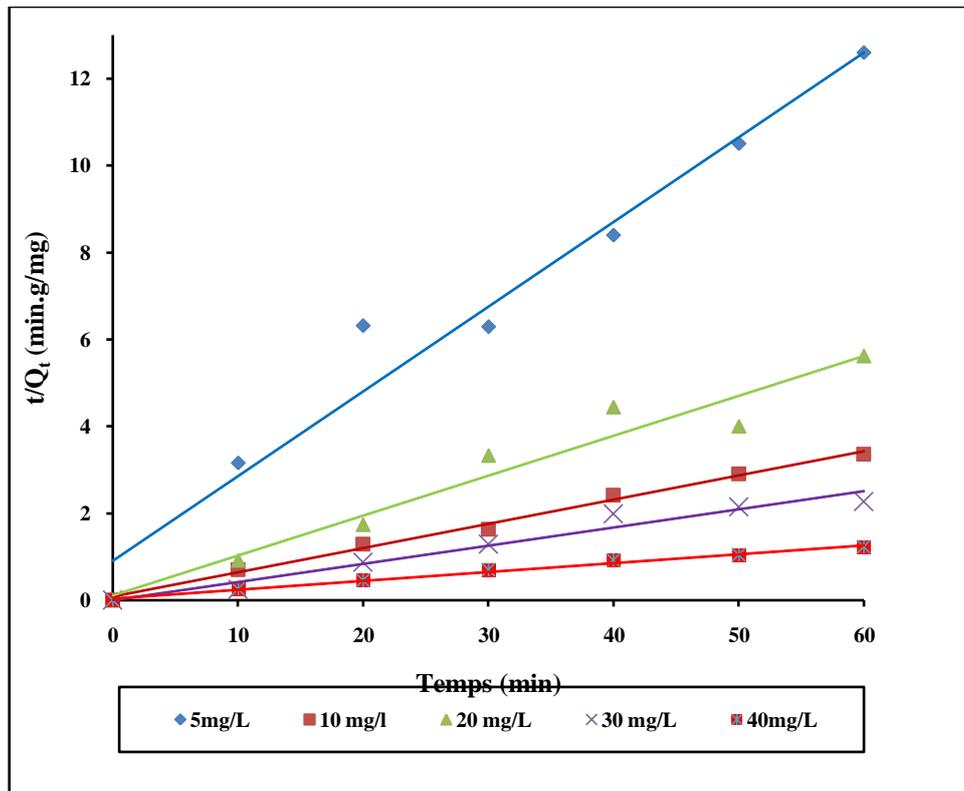


Figure IV.15: Modèle cinétique pseudo second ordre lors de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes concentrations initiales de BBP ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

Tableau IV-6: Les paramètres cinétique de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes à différentes concentrations initiales de BBP ([ZNF]=0,5 g/L, pH=6, T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

C (mg/L)	η (%)	Q_{\max} (mg/g)	Q_{\max} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	Q_{\max} (mg/g)	K^1 (min) ⁻¹	R^2
5	73,50	4,76	5,131	0,042	0,9679	2,738	0,022	0,666
10	90,38	18,38	17,986	0,035	0,994	9,623	0,049	0,832
20	28,39	12,47	10,881	0,075	0,9513	4,356	0,020	0,235
30	26,26	24,48	23,923	0,485	0,9624	7,253	0,025	0,235
40	33,87	49	49,0196	0,009	0,992	28,781	0,057	0,779

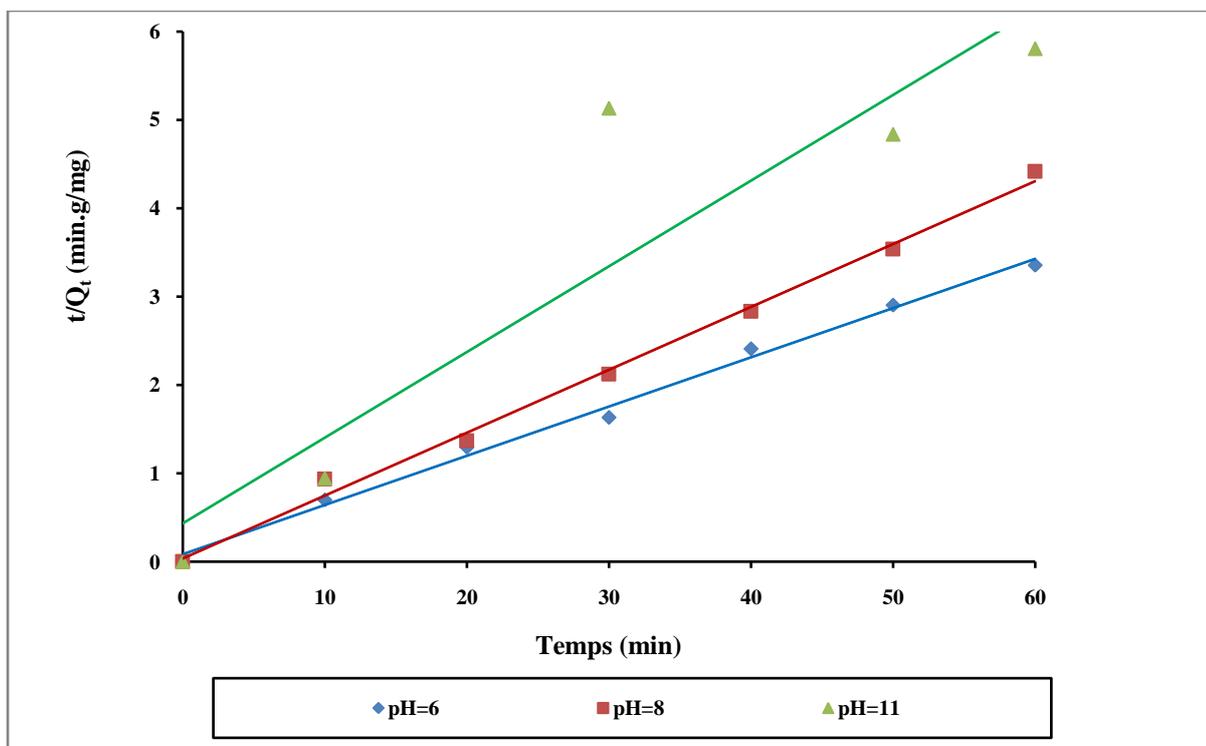


Figure IV.6: Modèle cinétique pseudo second ordre lors de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes pH de la solution ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

Tableau IV-7 : Les paramètres cinétique de la rétention de BBP par le catalyseur NZF à différentes pH de la solution ([BBP]=10 mg/L, [NZF]=0,5 g/L , T=ambiante, temps de contact =60 minutes).

pH	η (%)	Q_{\max} (mg/g)	Q_{\max} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	Q_{\max} (mg/g)	K_1 (min) ⁻¹	R^2
6	90,38	17,88	17,986	0,035	0,9941	9,622	0,049	0,832
8	73,15	14,64	14,064	0,130	0,9954	5,236	0,049	0,584
11	4,27	1,05	1,032	0,214	0,859	1,000	0,049	0,714

Références bibliographiques

- [1] S.A. SeyyedEbrahimi , J. Azadmanjiri, Evaluation of NiFe_2O_4 ferrite nanocrystalline powders synthesized by a sol–gel auto-combustion method, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 802–804
- [2] M. Atif, M. Nadeem, R. Grössinger, R. Sato Turtelli, Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol–gel synthesized Zn doped nickel ferrite, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 5720–5724.
- [3] Abdul Samee Fawzi, A.D. Sheikh, V.L. Mathe, Structural, dielectric properties and AC conductivity of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites, *J. Alloy. Compd.* 502 (2010) 231–237.
- [4] Ch. Srinivas a,n, B.V. Tirupanyamb, S.S. Meena c, S.M. Yusuf c, Ch. Seshu Babu a, K.S. Ramakrishna d, D.M. Potukuchi e, D.L. Sastry Structural and magnetic characterization of co-precipitated $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 407 (2016) 135–141
- [5] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.
- [6] Nour BOUANIMBA Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 . Université de Canstantine-1, (2014).
- [7] H. A. Mohammed, A. Hamza, I. K. Adamu, A. Ejila, S. M. Waziri¹ and S. I. Mustapha BOD₅ removal from tannery wastewater over $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composite photocatalysts supported on activated carbon *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*. 4(6) (2013) 80-86.
- [8] Ho Y. S., McKay G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 76 (4) (1998) 822–827.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude, a eu pour objectif d'étudier les performances du procédé d'adsorption en présence d'un matériau innovant judicieusement choisis de type spinelle $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) élaboré par voie sol-gel à 900°C pendant 24h pour la dégradation d'un colorant synthétiques, de type triphénylméthanes, largement utilisés dans l'industrie.

La phase du matériau NZF ainsi élaboré a été caractérisée parla Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et le microscope électronique à balayage (MEB). L'efficacité d'adsorption de ce matériau a été réalisée à l'abri de la lumière vis -à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant synthétiques, de type triphénylméthanes, modèle en l'occurrence : le Bleu de bromophénol (BBP) par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux : (i) le temps de la réaction(ii) la concentration initiale du colorant BBP, (iii) la concentration massique du catalyseur NZF et(iv) le pH de la solution.

Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

- 1- Le résultat issu de la caractérisation de DRX a permis d'observer la présence d'une phase unique du composé spinelle $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de **symétrie cubique etde** groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$, conformément au fichier ASTM référence (01-086-2267). Le paramètre de maille « a » et la taille moyenne des cristallites (d_{RDX}) d'environ 8.2864 Å et 81,62 nm ont été trouvés.
- 2- La micrographie MEB de spinelle $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en surface a révélé la présence de fragments de différentes tailles.
- 3- Les analyses par spectroscopie IRTF effectuées sur nos échantillons élaboré par la voie sol-gel après calcination à 900°C pendant 24h ont révélé la présence des vibrations d'élongations O-M et O-M-O dans la plage 410 et 640 cm^{-1} .
- 4- L'évolution spectrale de BBP en fonction de pH met en évidence un déplacement hypsochrome à $\text{pH} < 4$ accompagné d'une atténuation de l'intensité de la bande spectrale et l'apparition d'une nouvelle bande dans la région de visible à $\lambda = 440\text{ nm}$, qui peut être attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein des liaisons $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. A $\text{pH}=4$, on note la disparition totale de la bande 380 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 440 nm. Par ailleurs, le pH basique n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant.

- 5- L'étude paramétrique a mis en évidence l'influence des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur et la structure du colorant selon la nature des groupements fonctionnels du substrat, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant BBP et la concentration massique du catalyseur NZF et
- 6- La quantité adsorbée du colorant BBP sur le catalyseur NZF augmente au cours du temps d'adsorption jusqu'à atteindre un palier à 20 minutes de contact. La vitesse d'adsorption devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 60 minutes.
- 7- La rétention de BBP sur le catalyseur NZF s'est avérée très active à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ en raison des attractions électro statiques entre la surface du catalyseur chargée positivement, NZFOH_2^+ et l'espèce anionique du colorant BBP ; $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2^-$.
- 8- La meilleure rétention d'environ de 90,38% a été enregistrée en présence de NZF à 0,1g/L, de BBP à 10 mg/L et pH de la solution à 6.
- 9- L'étude cinétique de la rétention de BBP par le catalyseur NZF en fonction des différents paramètres opératoires : pH de la solution, concentration initiale du colorant BBP et concentration massique du catalyseur NZF, nous a permis de montrer que les résultats expérimentaux de la rétention sont en bonne adéquation avec le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

Résumé

Ce travail hautement pluridisciplinaire s'inscrit dans le cadre fondamental de la préservation de l'environnement plus concrètement dans l'utilisation des matériaux aux répondant à des spécifications toujours plus exigeantes en termes de performances techniques spécifiques. L'objectif essentiel de nos travaux est traduit par l'élaboration, la caractérisation de matériaux multifonctionnels à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis en l'occurrence : les ferrites spinelles Ni-Zn de type $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF) élaboré par voie sol-gel. La phase obtenue a été caractérisée par DRX, MEB et IRTF. L'efficacité d'adsorption de ce matériau à l'abri de la lumière vis-à-vis de l'élimination d'un polluant organique modèle en l'occurrence : le colorant triphénylméthane ; bleu de bromophénol (BBP) en milieux aqueux est déterminée par l'analyse spectroscopie UV-visible en fonction des paramètres expérimentaux clés ; le temps de la réaction, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant BBP et la concentration massique du catalyseur NZF. Une étude cinétique basée sur la variation temporelle de la concentration réduite en fonction des différents paramètres expérimentaux explorés dans ce travail est réalisée afin de vérifier l'applicabilité des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

Mots clés : $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, BBP, activité d'adsorption,