

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

**UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-**



*Faculté des Sciences*

*Département de Chimie*



## **MEMOIRE**

*Présenté par :*

***Daoudi Mohamed Redouane et KassouarFatna***

*En vue de l'obtention du*

***Diplôme de Master en Chimie***

*Spécialité : Chimie Inorganique*

***Thème***

***Oxydation d'un colorant (vert malachite) utilisant d'un matériau hybride en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

*Soutenu le 02/07/2019 devant le jury composé de :*

*Présidente Mme AYATMoukheir Maître de Conférences B Université de Saida*

*Encadreur Mme RAMDANI Amina Maître de Conférences A Université de Saida*

*Examineur Mme MILOUDISafia Maître assistante A Université de Saida*

*Examineur Mr ADJDIR Mehdi Maître de Conférences A Université de Saida*

*Année universitaire 2019/2020*

# Remerciment

*Nous tenons à remercier en premier lieu le bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné courage et santé pour achever ce travail.*

*Nous voudrions tout d'abord remercier, notre directeur de mémoire Madame RAMDANI Amina, maître de conférences A, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à Mademoiselle AYAT Moulkheir, Maître de conférences B pour l'honneur de présider ses juges, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance.*

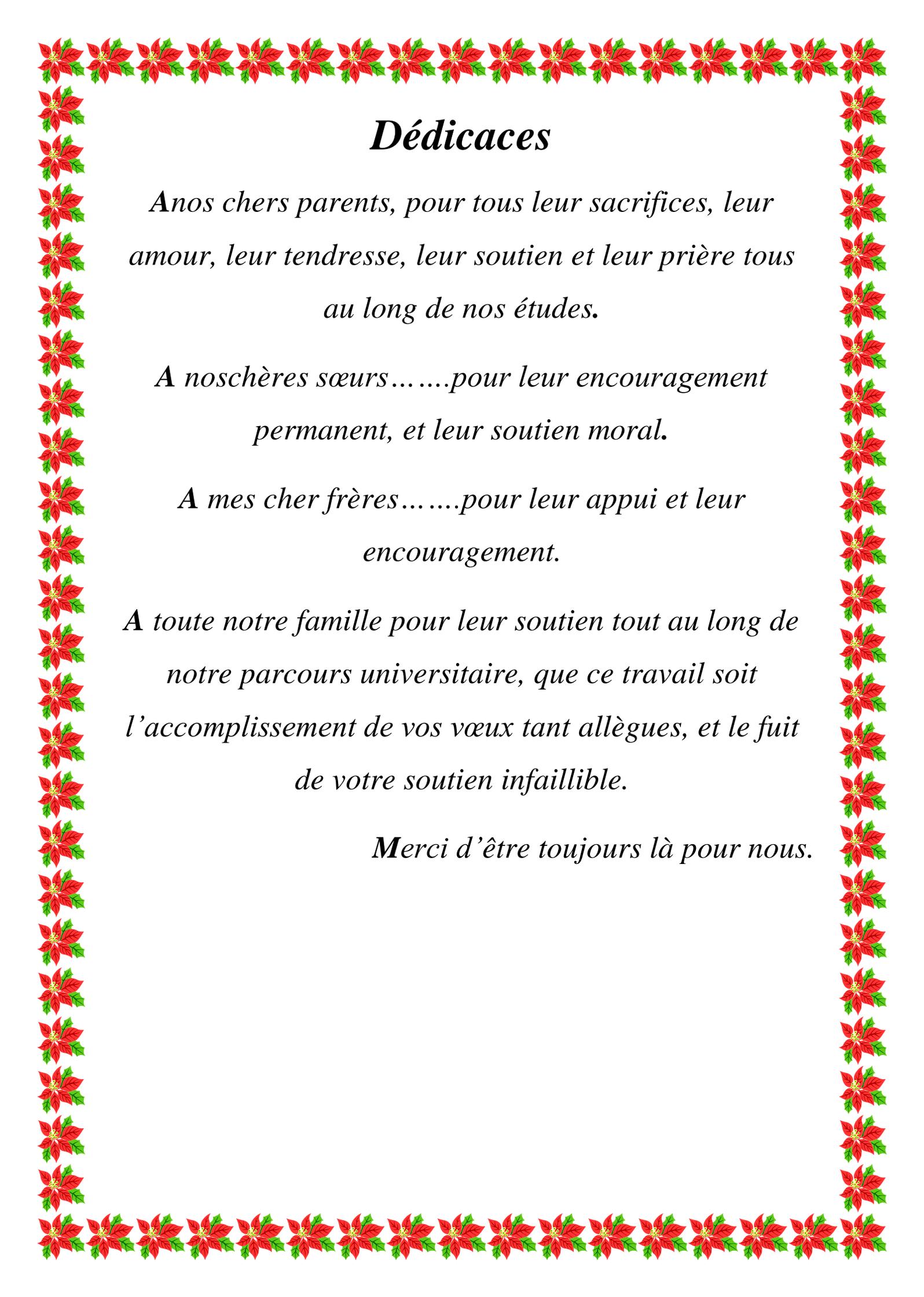
*Nous remercions très sincèrement Madame MILOUDI Safia, Maître assistante A à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.*

*Nous remercions vivement Monsieur ADJDIR Mehdi Maître de conférences A à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement «Mr KADÉCHÉ Abdelkader» pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations et s'est investi fortement.*

*Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.*

*Pour terminer, nous remercions toutes les personnes qui ont participées, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail ; un grand merci à tous.*



## *Dédicaces*

*Anos chers parents, pour tous leur sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leur prière tous au long de nos études.*

*A nos chères sœurs.....pour leur encouragement permanent, et leur soutien moral.*

*A mes cher frères.....pour leur appui et leur encouragement.*

*A toute notre famille pour leur soutien tout au long de notre parcours universitaire, que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allègues, et le fruit de votre soutien infailible.*

*Merci d'être toujours là pour nous.*

## *Liste des figures*

Figure I.1.Représentation schématique de l'empilement du feuillet Unitaire dans une argile (cas d'une smectite) .....	4
Figure I.2. Représentation des tétraèdres et des octaèdres.....	5
Figure I.3. Représentation polyédrale d'un feuillet tri octaédrique(a) et dioctaédrique (b).....	6
Figure I.4. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.....	8
Figure I.5. Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.....	9
Figure I.6. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre Alumineux d'un minéral de type TOTO.....	9
Figure II.1. Colorants chromatables et colorants à mordant.....	13
Figure II.2. Colorants directes.....	14
Figure II.3. Les colorants basiques.....	15
Figure II.4. Les colorants soufrés.....	15
Figure II.5. Les colorants de cuve.....	16
Figure II.6. Les colorants acides.....	17
Figure II.7.Les colorants azoïques.....	17
Figure II.8. Les colorants nitrés et nitrosés.....	18
Figure II.9. Les colorants anthraquinoniques.....	18
Figure II.10. Les colorants xanthène.....	19
Figure II.11. Les colorants indigoïdes.....	19
Figure II.12. Vert malachite.....	21
Figure III.1. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	26

Figure IV.1. Diffractogramme de l'argile brute Mont-B.....	34
Figure IV.2. Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na+.....	34
Figure IV.3. Diffractogramme de l'argile pontée Mont-Fe.....	35
Figure IV.4. Spectres IR de l'argile brute Mont-B et l'argile sodée Mont-Na+.....	36
Figure IV.5. Spectre IR l'argile pontée Mont-Fe.....	36
Figure V.1. Effet de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur l'oxydation du vert malachite([vert malachite]=27.81mg/l, m (Mont-Fe)=10mg à 21 °C et t=90 min).....	39
Figure V.2. Cinétique de l'oxydation catalytique de VM, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction ([VM]= 27.81 mg/l, T= 21°C, m(Mont-Fe)=10 mg, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 51mmol, pH <sub>i</sub> =5.57).....	40
Figure V.3. Evolution de la dégradation de VM en fonction du temps de réaction (vert maalchiteλ <sub>max</sub> = 620nm).....	41
Figure V.4. La cinétique de pseudo ordre 1 de l'oxydation de VM/Mont-Fe.....	42
Figure V.5. L'effet de la masse du catalyseur sur le processus de l'oxydation de VM (T=21°C, [VM]=27.81 mg/l, V=10ml ,pH <sub>i</sub> =5.57 et t=90 min).....	43
Figure V.6. Effet de la température sur l'oxydation catalytique de vert malachite ([VM]=27.81mg/l, m(Mont-Fe)=10 mg, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 51mM, pH <sub>i</sub> =5.57, t=90 min).....	45
Figure V.7. Effet du pH sur l'oxydation catalytique de vert malachite ([vert malachite]=27.81 mg/l, m(catalyseur)=10 mg , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 51mmol, t=90 min et T=21°C).....	46
Figure V.8. Evolution du pH du milieu en fonction du temps de réaction.....	47
Figure V.9. Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant VM lors de la réaction Fenton.....	49

## *Liste des tableaux*

Tableau I.01. Propriétés physiques, utilisations et origine de différentes argiles.....	7
Tableau II.01. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	11
TableauII.02.couleur de vert malachite en fonction du pH.....	22
TableauIII.01. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	25
Tableau IV.01. Caractéristiques de solutionpontante préparée.....	30
Tableau IV.02. Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée.....	33
Tableau V.03. Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.....	44

## *Abréviation*

AIPEA : l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles.

T-O : Tétraédrique-Octaédrique.

T-O-T : Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique.

T-O-T-O : Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique-Octaédrique.

VM : vert malachite.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

UV : ultraviolet.

ENOF : Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux- Algérie.

Bent-Na<sup>+</sup>: bentonitesodée.

Bent-Fe<sup>+2</sup>: bentonitepontée.

Bent-B : bentonite brute.

Mont-Na<sup>+</sup>: Montmorillonitesodée.

Mont-Fe<sup>+2</sup>: Montmorillonite pontée.

Mont-B : Montmorillonite brute.

IR : infra-rouge.

TF : Transformée de fourrier.

mM : Mili mole.

qt: la quantité d'adsorption à l'instant (t).

qe : la quantité d'oxydation à l'équilibre.

$k_I$  : la constante de vitesse.

DI50 : la dose létale 50 la quantité de substance ( exprimée en masse de toxique par kg de poids corporel) qui produit la mort de la moitié de la population.

PAF: Perte au feu

# Table des matières

<i>Introduction général</i> .....	1
<i>Chapitre I</i> .....	
<i>Introduction</i> .....	2
<i>I.1. Définition</i> .....	2
<i>I.2. Origine</i> .....	3
<i>I.3. Structure minéralogique des argiles</i> .....	3
<i>I.3.1. Minéraux argileux</i> .....	3
<i>I.4. Propriétés</i> .....	6
<i>I.5. Les types d'argiles</i> .....	6
<i>I.6. Classification des minéraux argileux</i> .....	7
<i>I.7. Les argiles pontées</i> .....	10
<i>Conclusion</i> .....	10
<i>Chapitre II</i> .....	
<i>Introduction</i> .....	11
<i>II.1. Définition</i> .....	11
<i>II.2. Origine</i> .....	12
<i>II.3. Influence des paramètres opératoires sur les colorants</i> .....	12
<i>II.3.1. Influence du pH</i> .....	12
<i>II.3.2. Influence de solvant</i> .....	12
<i>II.3.3. Influence de température</i> .....	12
<i>II.3.4. Influence de la concentration</i> .....	12
<i>II.4. Classification des colorants</i> .....	13
<i>II.4.1. Classification tinctoriale</i> .....	13
<i>II.4.1.1. Colorants chromatables et colorants à mordant</i> .....	13
<i>II.4.1.2. Colorants directes</i> .....	14
<i>II.4.1.3. Les colorants basiques</i> .....	14
<i>II.4.1.4. Les colorants soufrés</i> .....	15
<i>II.4.1.5. Les colorants de cuve</i> .....	16
<i>II.4.1.6. Les colorants acides</i> .....	16
<i>II.4.2. Classification chimique</i> .....	17
<i>II.4.2.1. Les colorants azoïques</i> .....	17
<i>II.4.2.2. Les colorants nitrés et nitrosés</i> .....	17
<i>II.4.2.3. Les colorants anthraquinoniques</i> .....	18

II.4.2.4. Les colorants xanthène.....	18
II.4.2.5. Les colorants indigoïdes.....	19
II.5. Toxicité des colorants.....	19
II.5.1. Toxicité par les rejets industriels.....	19
II.5.2. Toxicité par les colorants alimentaires.....	20
II.5.3. Impact sur la santé.....	20
II.5.3.1. Toxicité aigüe.....	20
II.5.3.2. Toxicité chronique.....	20
II.6. Vert malachite.....	21
II.6.1. Définition.....	21
II.6.2. Propriétés physiques de vert malachite.....	21
II.6.3. Propriétés acido-basiques.....	21
II.6.4. Utilisation.....	22
II.6.5. Toxicité.....	22
II.7. Conclusion.....	23
Chapitre III.....	
Introduction.....	24
III.1. Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	24
III.2. Types de procédés d'oxydations avancées.....	26
III.3. Espèces radicalaires et Peroxyde d'hydrogène.....	26
III.3.1. Formation des espèces radicalaires.....	26
III.3.1. Réactivité et mécanisme du radical hydroxyle.....	27
III.4. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène.....	27
III.4.1. Procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ).....	27
III.4.2. Procédé Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ .....	27
III.5. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène.....	28
III.6. Conclusion.....	29
Chapitre IV.....	
Introduction.....	30
IV.1. Matériels et méthodes.....	30
IV.1.1. Réactifs.....	30
IV.1.2. Trace de courbe d'étalonnage du vert malachite.....	30
IV.1.3. Préparation du catalyseur.....	31
IV.1.3.1. Purification de l'argile.....	31

<i>IV.1.3.2.Argiles pontées</i> .....	32
<i>IV.2.Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées</i> .....	32
<i>IV.2.1.Analyse chimique par Fluorescence X</i> .....	32
<i>IV.2.2.Examen par Diffraction par rayon X</i> .....	33
<i>IV.2.3.Examen par la spectroscopie Infrarouge</i> .....	35
<i>IV.2.4.Spectroscopie UV-VISIBLE</i> .....	37
<i>IV.2.4.1.Etalonnage des solutions</i> .....	37
<i>IV.2.5.Mode opératoire</i> .....	38
<i>IV.3.Conclusion</i> .....	38
<i>Chapitre V</i> .....	
<i>Introduction</i> .....	39
<i>V.1.Etude expérimentale de la réaction de l'oxydation</i> .....	39
<i>V.1.1.Effet de l'ajout de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	39
<i>V.1.2.Effet du temps de réaction</i> .....	40
<i>V.1.2.1.Modélisation des cinétiques de dégradation du colorant / catalyseur (VM/Mont-Fe)</i> .....	41
<i>V.1.2.1.A.Equation du premier pseudo- ordre</i> .....	41
<i>V.1.2.1.B.Equation du second pseudo ordre</i> .....	42
<i>V.1.3.Effet de la masse du catalyseur (Mont-Fe)</i> .....	44
<i>V.1.4.Effet de la température</i> .....	45
<i>V.1.5.Effet du pH</i> .....	46
<i>V.1.6.Evolution du pH du milieu réactionnel en fonction du temps de réaction</i> .....	48
<i>V.2.Conclusion</i> .....	50
<i>Référence bibliographique</i> .....	
<i>Conclusion générale</i> .....	51

*Introduction*

*Générale*

### INTRODUCTION GENERALE

La contamination des eaux d'une manière générale par des polluants diverses toxiques, organiques et inorganiques cause de sérieux problèmes et un réel danger pour l'environnement particulièrement à l'humanité [1]. La réduction de la toxicité de ces micropolluants est extrêmement importante afin de protéger les milieux naturels et améliorer la qualité des eaux. La problématique des contaminants organiques et notamment les colorants repose sur le fait qu'ils sont très utiles, cette utilisation modifie très significativement leur répartition et leurs formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents secteurs de l'environnement [1].

L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques soluble incolores [2]. La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères [3]. Dans les processus de tannage, des séries de produits chimiques sont utilisés comme les surfactants, les acides, les colorants, les huiles sulfonées, les sels et surtout des agents tannants tels que le chrome qui est un corps cancérigène, pour transformer la peau animale en produits inaltérables et imputrescibles.

Les techniques de l'élimination de l'excès du polluant organique coloré (Vert malachite) présents dans les rejets industriels sont nombreuses et ont fait l'objet de travaux de recherche assez abondants [4] : l'adsorption, coagulation et floculation, procédés membranaires l'électrocoagulation et les procédés d'oxydation chimique. Cette dernière se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées en présence des catalyseurs, car elle est une technique performante, simple et économique. Des travaux antérieurs montrent que les argiles sont considérées comme étant des matériaux catalyseurs et adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance et leurs importances dans les applications industrielles (hydrogénation, oxydation et polymérisation) [4].

Principalement, les argiles pontées ont été étudiées comme catalyseur en présence de l'oxydant  $H_2O_2$  pour l'oxydation catalytique par plusieurs auteurs pour réduire la toxicité des polluants organiques [4].

La préparation des argiles pontées peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : le temps de vieillissement, la nature du sel précurseur (qui est primordiale dans le pontage), la température d'hydrolyse, le rapport OH/métal, etc.... L'étude de la structure, la composition, la connaissance de la taille des particules, leur morphologie, leur porosité, ont une influence

directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions, dont le but d'élargir leur domaine d'utilisation [5-7].

Ce travail a pour but de valoriser une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe comme catalyseur (argile pontée) et afin d'élimination du colorant cationique (vert malachite) en solution aqueuse, en présence du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  à températures modérées.

La structure de notre mémoire est organisée comme suit:

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur la structure des argiles et leurs propriétés caractéristiques.
- Le deuxième chapitre traite les différents types des colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé précisant plus particulièrement le vert malachite (le cas de notre étude).
- Le troisième chapitre concerne les procédés d'oxydation et espèces radicalaires (le peroxyde d'hydrogène).
- Le quatrième chapitre comporte le protocole expérimentale de la préparation de l'argile pontée au fer, la détermination les paramètres opératoire ainsi que les différentes techniques de caractérisations (UV/visible, IR et DRX).
- Le cinquième chapitre consacre la discussion des différents résultats obtenus.

En dernier, nous clôturons ce travail par une conclusion générale.

## Référence

- [1] Nistor, D. I, Miron, N. D, & Siminiceau, I. (2006). Préparation des argiles pontées d'origine roumaine avec des polycations d'aluminium et de fer. *scientific study and research*, 7(3), 1582-5404.
- [2] Laing, D. K, Dudley, R.J, Hartshorne, A. W, Home, J.M, Rickard, R. A, & Bennett, D. C. (1991). The extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibres. *Forensic science international*, 50(1), 23-35.
- [3] Degrémont, S. (1989). *Mémento technique de l'eau, édition du cinquantenaire, 9<sup>e</sup> éditions*. Lavoisier (Éditeur), Paris, France, tomes, 1.
- [4] Herbache, H, Ramdani, A, Taleb, Z, Ruiz-Rosas, R, Taleb, S, Morallón, E, & Ghaffour, N. (2019). Catalytic degradation of O-cresol using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> onto Algerian Clay-Na. *Water environment research*, 91(2), 165-174.
- [5] Pédro, G. (1994). *Les minéraux argileux dans pédologie (2- constituants et propriétés du sol)*. Eds. du chaufour ph et southier B. masson, paris, 665,47.
- [6] Michel, D. (2003). *Annuaire des minéraux du Canada*.
- [7] Boudjemaa, S. (2011). Préparation et caractérisation du vox supporté sur la bentonite intercalée au chrome application à l'époxydation du cyclohexène.

# *Chapitre(9)*

## *Les argiles*

## *Introduction*

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût, en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturels, tels que les argiles qui sont caractérisés par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques, les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au-dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence...etc.). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (Fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs) [1,2].

### *1.1. Définition*

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présente une structure feuilletée (phyllo silicates) qui explique leurs qualités d'absorption.

Il existe cinq types de roche sédimentaire :

- Roches carbonatées : calcaires.
- Roches siliceuses : silex.
- Roches carbonées : charbon, pétrole.
- Roches évaporitiques : halite, gypse.
- Roches détritiques : conglomérats, grés [3].

## ***1.2. Origine***

Les sols argileux se forment par un processus lent d'altération sous l'action du climat, suivi de phénomènes d'érosion, de transport et de sédimentation. 90% des argiles minérales argileux sont d'origine détritique. L'altération peut être physique ou chimique :

### ***1-Physique ou mécanique (désagrégation) :***

Par l'action du gel, de la gravité, du vent, des vagues etc.

- Préserve la nature minéralogique.

### ***2- Chimique :***

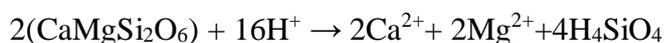
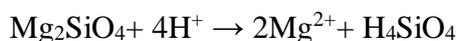
Par l'action de l'eau (**hydrolyse**).

- Transforme des minéraux (parfois dissolution totale).

### ***Hydrolyse :***

Processus par lequel un cation d'un minéral est remplacé par le H<sup>+</sup> d'une solution acide. Cette réaction a pour conséquence de détruire le minéral (mise en solution complète) ou de le convertir en une nouvelle espèce :

#### **1. Dissolutions complètes :**



#### **2. Dissolution partielle :**



## ***1.3. Structure minéralogique des argiles :***

### ***1.3.1. Minéraux argileux :***

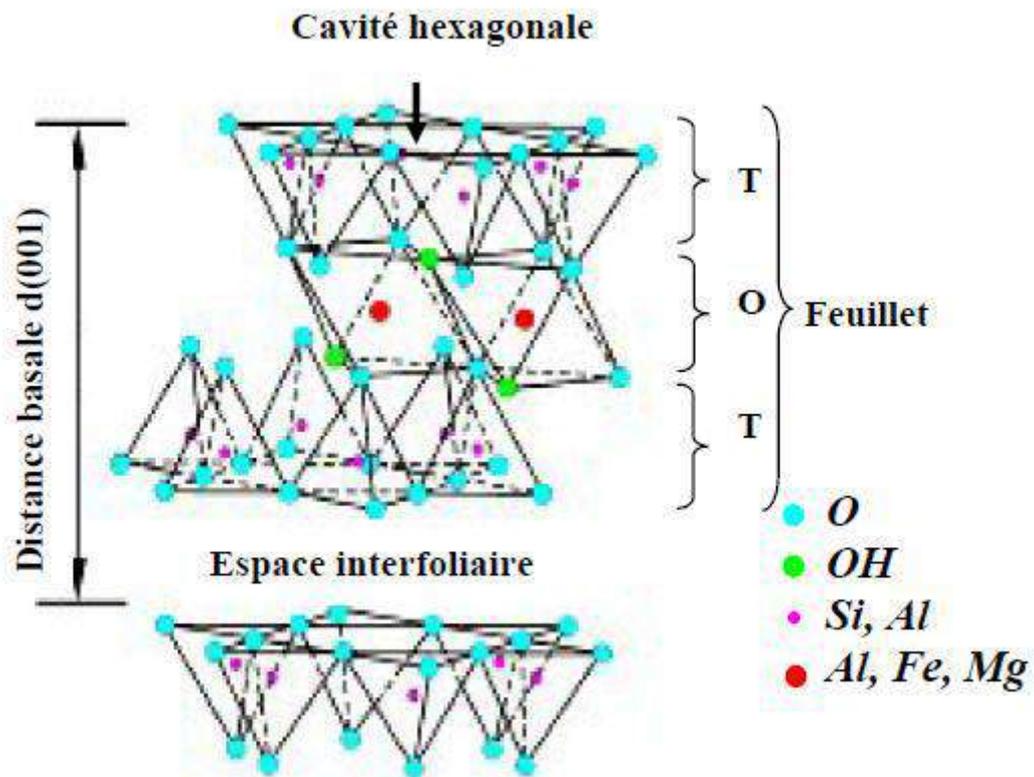
Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium). Dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [5].

Les phyllosilicates sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X [6].

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.

- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace inter-foliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).



**Figure I.1:** Représentation schématique de l'empilement des feuillets Unitaire dans une argile (cas d'une smectite) [7].

- **La couche du tétraèdre de silice :**

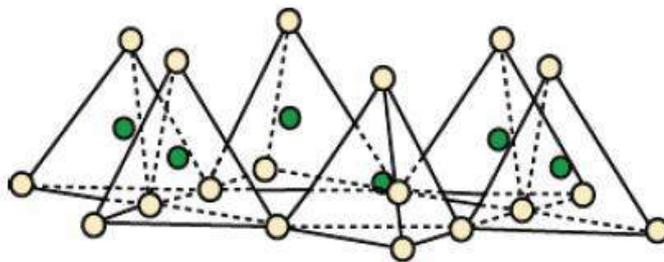
Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice ( $\text{Si}^{+2}$ ) qui est entouré par un ion d'oxygène ( $\text{O}^{-2}$ ) (figure 2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est  $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$  [8].

- **La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium:**

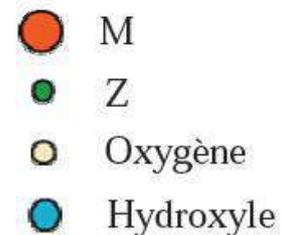
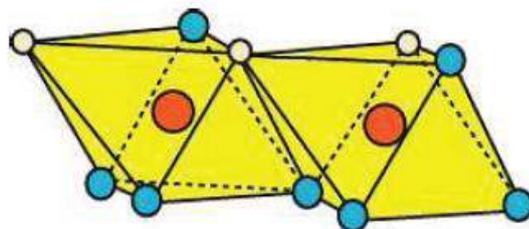
Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium ( $\text{Al}^{+3}$ ), soit un ion de magnésium ( $\text{Mg}^{+2}$ ). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) (figure I.2).

Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que la chaque groupement fonctionnel ( $\text{OH}^-$ ) est partagé entre 3 unités octaédriques.

### Couche tétraédrique

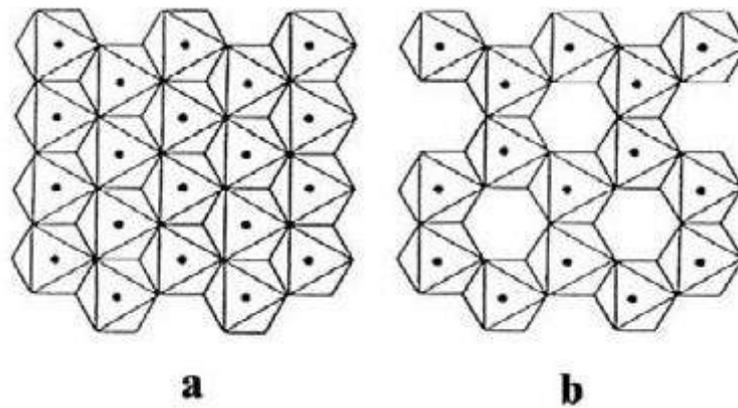


### Couche octaédrique



**Figure I.2 :** Représentation des tétraèdres et des octaèdres [9].

Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tel que  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$ . Quant tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) on dit que le minéral est octaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est tri octaédrique (figure I.3).



*Figure I.3* : Représentation polyédrale d'un feuillet tri octaédrique (a) et dioctaédrique (b) [10].

#### ***1.4. Propriétés***

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeable des cations interfoliaires [11, 12, 13]. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [14].

### 1.5. Les types d'argiles

Il existe différents types d'argiles, généralement reconnus par leur couleur : vert, blanc, rouge et rose. Chaque type d'argiles présente différentes propriétés, qui en font un excellent soin pour la peau et les cheveux.

**Tableau I.01** : Propriétés physiques, utilisations et origine de différentes argiles [15].

Nom	Origine	Température du fusion	Plasticité	Utilisation	Couleur
<b>Kaolin</b>	Argile primaire	1800c°	Mauvaise : utilisation liquide	En mélange dans les pâtes à faïence	Blanche
<b>Ball Clay</b>	Argile secondaire	1300 c°	Très bonne	Améliore la plasticité des pates	Grise
<b>Terre à faïence</b>	Argile primaire	900-1050c°		Pate a faïence reste blanche après cuisson	Blanche
<b>Argile réfractaire</b>	Argile secondaire	1600-1750c°	Moyenne : Riche en kaolin	Elle doit être chamotte avant utilisation	Du crème au gris
<b>Terre à grés</b>		1250-1300c°	bonne	Vitrification à la cuisson	Gris à brun

### 1.6. Classification des minéraux argileux :

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agissement des tétraèdres et octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulгите) et les sépiolites.

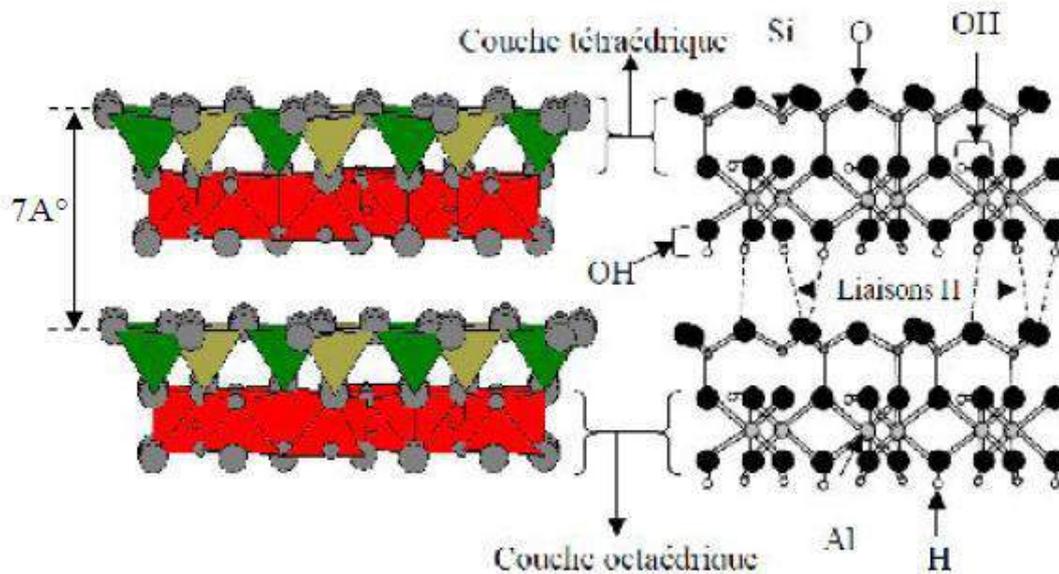
2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique).

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) [16].

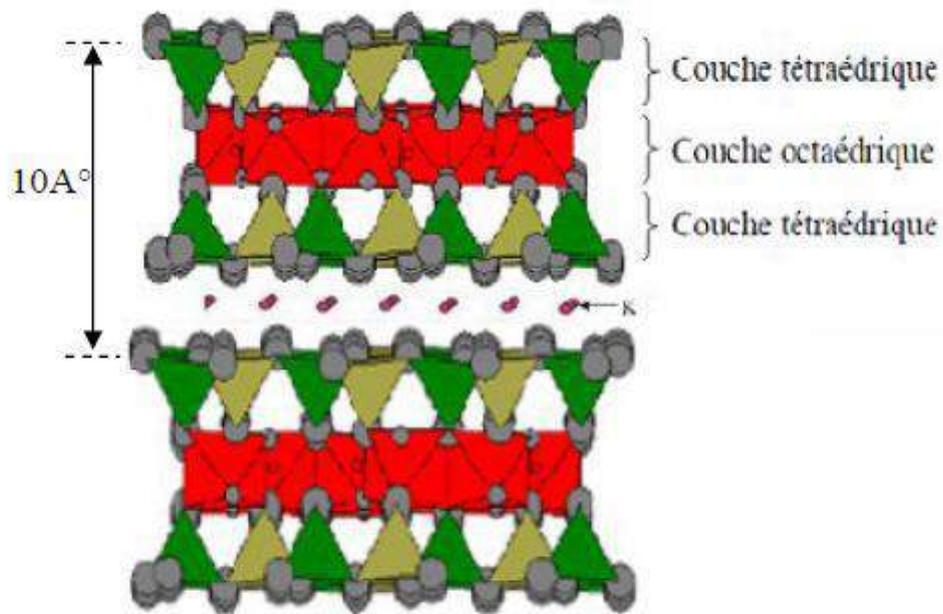
**Minéraux à 7 Å :**(la famille des kaolinites): Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche **charge** octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å°.

**Minéraux à 10 Å :** (la famille des smectites): Le feuillet est constitué de deux couche tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å°.

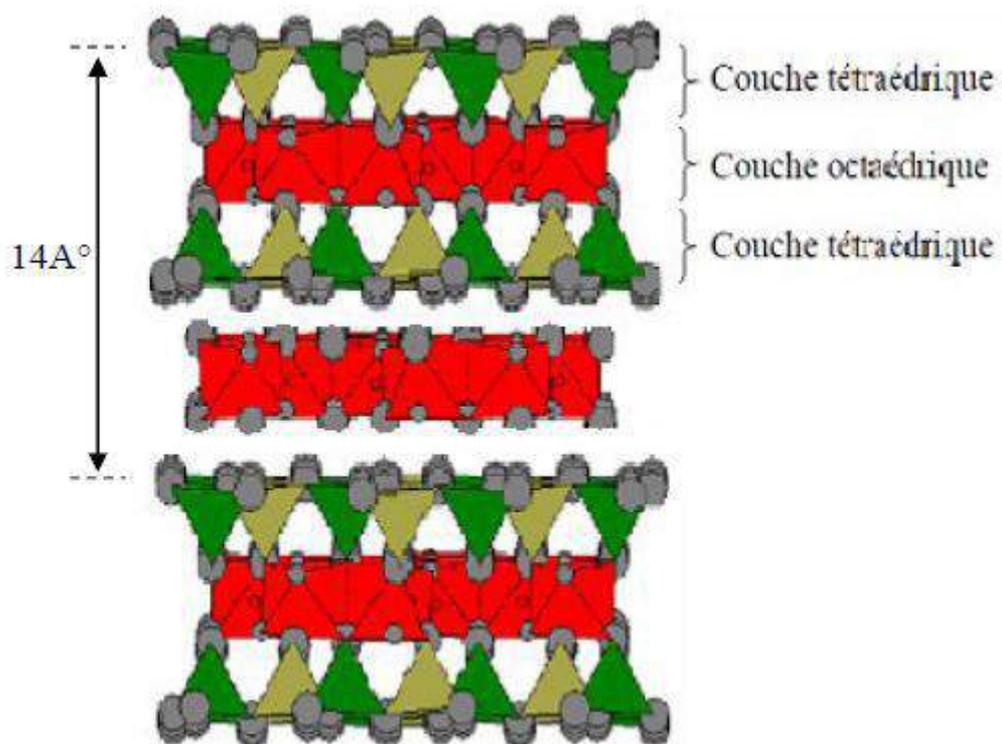
**Minéraux à 14 Å :**(la famille chlorites): Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.



**Figure I.4 :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [7,17].



*Figure 1.5* : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [7,17].



*Figure 1.6* : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre Alumineux d'un minéral de type TOTO [7,17].

### ***1.7. Les argiles pontées***

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement inter-foliaire et dotés de propriétés acido-basique et redox particulièrement dépendant du type et des conditions du pontage[18].

Le principe de pontage est de prendre un agrile gonflant et d'y insérer entre les feuilles des espèces cationiques d'une taille suffisante. Atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque [19]. Ces espèces insérées doivent résister à l'augmentation de la température.

Plusieurs recherches ont montré que l'argile peut agir comme catalyseur de différentes réactions qui sont importantes dans les applications industrielles (hydrogénation, oxydation et polymérisation) [20,21]. Principalement, les argiles pontées ont été étudiées comme catalyseur en présence des oxydants pour l'oxydation catalytique par plusieurs auteurs afin de réduire la toxicité des polluants organiques [22,23].

### ***1.8. Conclusion***

Abondants dans les sols, les argiles sont des minéraux qui se caractérisent par une structure en feuillets. Ces feuillets se composent de deux motifs formés à partir de tétraèdres de silice et d'octaèdres d'aluminium. Une ou deux couches tétraédriques s'associent à une couche octaédrique pour former, par empilement, différents minéraux argileux (kaolinite, illite, smectite, chlorite). Les propriétés des argiles, et donc leurs applications, dépendent de leur structure cristalline.

**Référence**

- [1] Badraoui, M, Agbani, M, & Soudi, B. (2000). Evolution de la qualité des sols sous mise en valeur intensive au Maroc. Séminaire 'Intensification agricole et qualité des sols et des eaux', Rabat, 2-3.
- [2] Saadoune, W. (2015). Etude de l'élimination de l'acide bleu sur des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg-Fe, Ni-Fe, Cu-Fe (Doctoral dissertation).
- [3] Rima, C. H. A. D. O. U. L. I., & Asmaa, H. A. R. I. Z. I. (2018). caractérisation physico-mécanique et minéralogique des marnes plaisanciennes d'Alger présenté par: Mlle. Chadouli Rima. Mlle. Hariziasmaa. Devant le 2018.
- [4] Mrad, M. (2005). Modélisation du comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés (Doctoral dissertation).
- [5] Rotenberg, B. (2007). Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles (Doctoral dissertation).
- [6] Boudchicha, M. R. (2010). Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite. Thèse de doctorat, université El-Hadj Lakhder-batna (Algérie).
- [7] Choufa, N. (2012). Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [8] Gautier, M. (2008). Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes (Doctoral dissertation).
- [9] Lebre, C. (2007). Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [10] Charradi, K, Gondran, C, Moutet, J. C, Forano, C, Vanessa, P, & Christine, M. (2010). Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes Doubles Lamellaires (Doctoral dissertation).

- [11] Drouin, S. (2007). Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrolière (Doctoral dissertation).
- [12] A. Ehsan, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, native, acidic pre-treated and composite clay efficiency for the adsorption of dicationic dye in aqueous medium, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 753–764.
- [13] Ana-Maria Georgescu, Françoise Nardou, Valentin Zichil, Ileana Denisa Nistor, adsorption of lead(ii) ions from aqueous solutions onto cr-pillared clays, *applied clay science* 152 (2018) 44–50.
- [14] H. Herbache, A. Ramdani, A. Maghni, Z. Taleb, S. Taleb, E. Morallon, R. Brahmi, “Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent”, *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 43, pp. 20511–20519, Sep. 2016.
- [15] I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb, E.M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, “Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant, by montmorillonite clay”, *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, no. 13-15, pp. 2654–2661, Mar. 2014.
- [16] Ramdani A, Taleb S, Benghalem A, Ghaffour N (2010) Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination* 250 (1): 408-413.
- [17] Francine Bertella, Sibebe B.C. Pergher, Pillaring of bentonite clay with Al and Co, *Microporous and Mesoporous Materials* 201 (2015) 116–123.
- [18] O. Saiah, A. Hachemaoui, and A. Yahiaoui (2017). Synthesis of a Conducting Nanocomposite by Intercalative Copolymerisation of Furan and Aniline in Montmorillonite. *International Polymer Processing: Vol. 32, No. 4*, pp. 515-518
- [19] Manju Kurian, S. Sugunan, wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites, *Chemical Engineering Journal* 115 (2006) 139-146.
- [20] C.B. Molina, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodríguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 29–35.

[21] NissamEllias; S. Sugunan, Wet peroxide oxidation of phenol over Cerium impregnated Aluminium and Iron- Aluminium Pillared Clays, *Journal of Applied Chemistry*, 7(5) (2014) 80-85.

[22] A. Gil, S. A. Korili, and M. A. Vicente, Recent, advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts, *catalysis reviews*, 50: (2008), 153–221.

*Chapitre (99)*

*Les colorants*

## Introduction

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique).

Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1,2].

### II.1. Définition

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Le groupement fonctionnel responsable de la couleur des colorants est appelé groupe chromophore. ce sont des systèmes moléculaires très insaturés, polyoléfines, aromatique, comprenant souvent des atomes d'azote, comme dans les diazoïques, etc.[3].

**Tableau II.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes,  
Classés par intensité croissante [4].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure(>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

## ***II.2. Origine***

Les colorants sont présent chez différentes espèces végétales et animales, il est donc possible de les isoler en employant les méthodes d'extraction usuelles (en particulier l'extraction par solvant). La plupart des colorants organiques étant naturels on peut aussi les obtenir par synthèse chimique et cette dernière méthode permet aussi de produire des colorants artificiel (inexistant dans la nature) [3].

## ***II.3. Influence des paramètres opératoires sur les colorants***

### ***II.3.1. Influence du pH***

Certains colorants sont composés d'espèces chimiques sensibles au pH et possèdent une forme acide dont la couleur est différente de celle de leur forme basique (comme les anthocyanes par exemple). Dans ce cas leur couleur dépend du ph de la solution dans laquelle ils sont dissous et ils peuvent être utilisés comme indicateur coloré du pH.

### ***II.3.2. Influence de solvant***

La couleur d'un colorant peut aussi dépendre du solvant dans lequel il est dissous. Par exemple le diode colore une solution aqueuse en jaune-orange mais si le solvant utilisé est du cyclohexane il donne une coloration violette.

### ***II.3.3. Influence de température***

Il arrive également que certains colorants soient sensibles à la température et que suite à un chauffage ils adoptent une nouvelle forme chimique de couleur différente.

### ***II.3.4. Influence de la concentration***

En général les espèces chimiques choisies pour être utilisées comme colorants ont un fort pouvoir de coloration, la concentration nécessaire pour obtenir une teinte considérée comme acceptable est assez basse et il est possible de les utiliser en quantité assez faible pour ne pas modifier de manière signification les autres propriétés physico-chimiques du milieu ou elles sont introduites [3].

## II.4. Classification des colorants

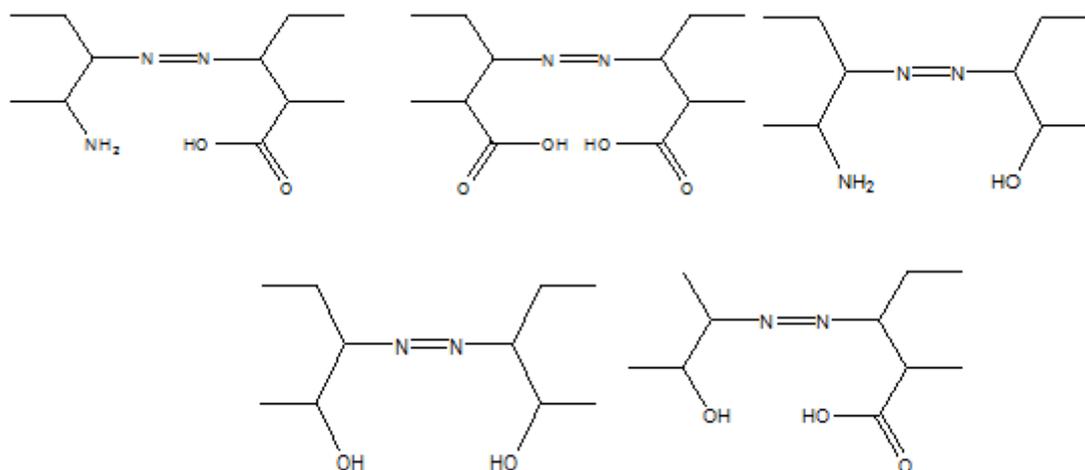
### II.4.1. Classification tinctoriale

#### II.4.1.1. Colorants chromatables et colorants à mordant

Les groupes montants sur mordants sont les caractéristiques des colorants chromatables et des colorants pour mordant. Un ou plusieurs groupes d'atomes de la molécule de colorant ont la propriété de former des combinaisons plus ou moins solubles avec du chrome, du cuivre, du fer et autres ; ces combinaisons sont dites laques de couleur.

Cette propriété de monter sur mordant est donnée aux colorants des classes les plus diverses par des substituants en ortho ou péri : deux groupes hydroxyles, un groupe hydroxyle et un groupe carboxyle, deux groupes carboxyles.

Les groupes hydroxyles voisins, ainsi que les groupes voisins d'hydroxyles et carboxyles, ce dernier cas notamment, dans le groupe du benzène, sont particulièrement importants tandis que les groupes carboxyles voisins seuls n'ont qu'une importance secondaire.



**Figure II. 01 :** Colorants chromatables et colorants à mordant [5].

Les colorants chromatables et les colorants à mordant appartiennent, par leur structure, aux classes suivantes :

- Colorants azoïques, colorants du triarylméthane, colorants de l'anthraquinone, colorants oxaziniques, colorants quinoniques, etc. On distingue en outre :

Les colorants pour mordants.

Les colorants pour chromatage subséquent.

Les colorants à chromatage en bain unique.

### II.4.1.2. Colorants directes

Ce sont pour la plus grande part, des colorants azoïques ; quelques-uns seulement font partie des colorants du thiazole, des oxazines et des colorants triphénylméthaniques. Les colorants substantifs sont des colorants solubles dans l'eau qui montent sans mordantage sur les fibres cellulosiques, telles que coton, lin, rayonne et fibranne, à l'exception de la soie à l'acétate et la fibranne à l'acétate ; ils trouvent là un large emploi.

Tous les colorants directs sont solubles dans l'eau et contiennent un ou plusieurs groupes sulfoniques acides comme solubilisant. Les groupes sulfoniques sont parfois remplacés par des groupes carboxyliques, qui n'ont que rarement pour but de solubiliser le colorant ; réunis à d'autres, ils rendent le colorant à même de former des complexes avec des sels métalliques.

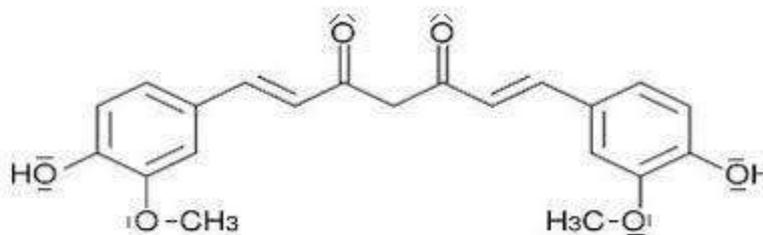


Figure II.02 : Colorants directes [5].

### II.4.1.3. Les colorants basiques

Les colorants basiques actuellement encore en usage, sont en petit nombre ; ils appartiennent aux classes les plus diverses. Ce sont :

Des diaryl et triarylméthaniques

Des dérivés du xanthène

Des dérivés de l'acridine

Des azines

Des oxazines

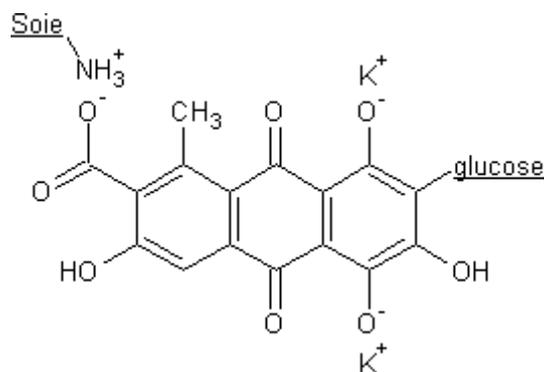
Des thiazines

Des azoïques

Ces colorants ont des groupes amino libres ou substitués, en tant que chlorhydrates, ils sont solubles dans l'eau. Quelques colorants, comme Rhodamine B, contiennent encore un groupe carboxylique, mais le caractère basique reste prépondérant.

Les colorants basiques ont trouvé une importante application dans la coloration des cuirs de

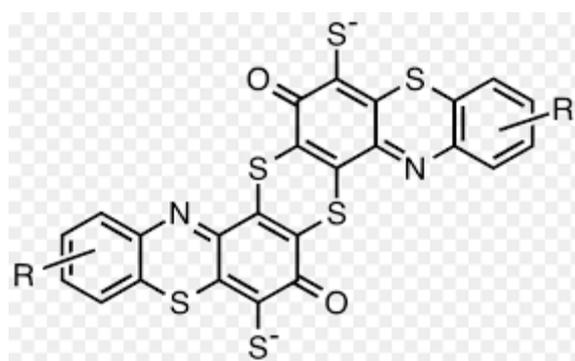
tannage végétal, les produits tannants contenus dans le cuir formant des sels insolubles avec les groupes basiques des colorants, d'où une bonne solidité à l'usage.



**Figure II.03** : Les colorants basiques [5].

#### II.4.1.4. Les colorants soufrés

Les colorants au soufre ou soufré, sont des colorants insolubles de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaison organique. Ils sont transformés en leuco dérivésodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Ces leucose montrent bien sur les fibres végétales et sont, après teinture, oxydés à l'air, en eau courante pour former à nouveau le colorant d'origine. Les colorations obtenues ont une solidité à la lumière assez bonne, même bonne et une assez bonne solidité à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas solides au chlore et ne peuvent être utilisés pour des articles de couleur destinés à être blanchis. Ces colorants au soufre servent à grande échelle à la teinture du coton en bourre et de la fibranne s'ils doivent être tissés ultérieurement avec de la laine ou d'autres fibres.



**Figure II.04** : Les colorants soufrés [5].

#### II.4.1.5. Les colorants de cuve

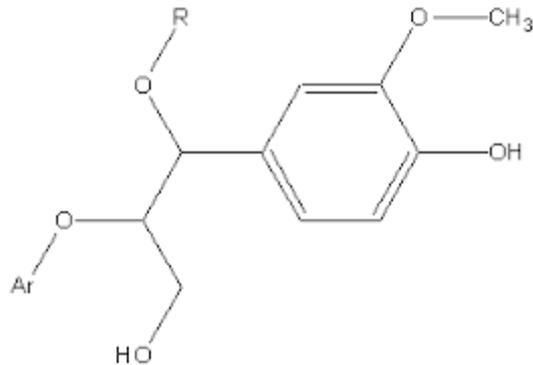
Les colorants de cuve, en raison de leur constitution, font partie des familles ci-après :  
Indigoïdes.

Colorants de cuve anthraquinoniques.

Colorants de cuve naphthaléniques.

Colorants dérivés du pérylène.

Colorants Hydron (indophénolcarbazoles sulfurés).



*Figure II.05* : type des colorants de cuve [5].

#### **II.4.1.6. Les colorants acides**

Les colorants acides sont solubles dans l'eau ; ils appartiennent par leur structure, aux classes ciaprès:

Colorants azoïques.

Colorants du triarylméthanique.

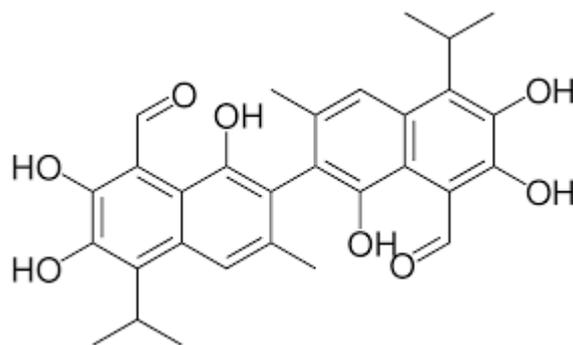
Colorants anthraquinoniques.

Colorants nitrés.

Colorants dérivés de la pyrazolone.

Colorants dérivés de la quinoléine.

Colorants aziniques.



*Figure II.06* : type des colorants acides [5].

## II.5. Classification chimique

### II.5.1. Les colorants azoïques

Colorants azoïques sont de la classe chimique ma plus importante de colorants et de colorants dans industries textile, tandis que 70% de colorants organiques sur le marché. Ils sont utilisés pour colorer les fibres naturelles et synthétiques, de la nourriture, des bonbons, des cosmétiques et des boissons.

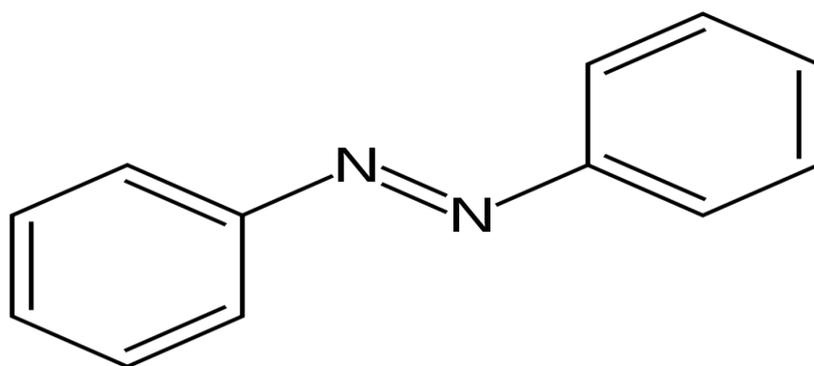


Figure II.07 : typedes colorants azoïques [5].

### II.5.2. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés 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 (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

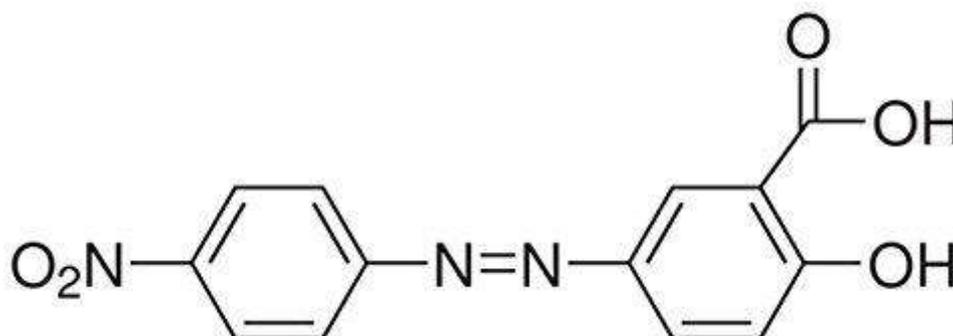
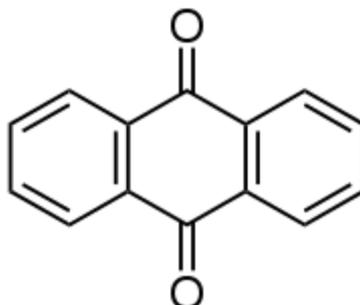


Figure II.08 :type des colorants nitrés et nitrosés [6].

### II.5.3. Les colorants anthraquinoniques

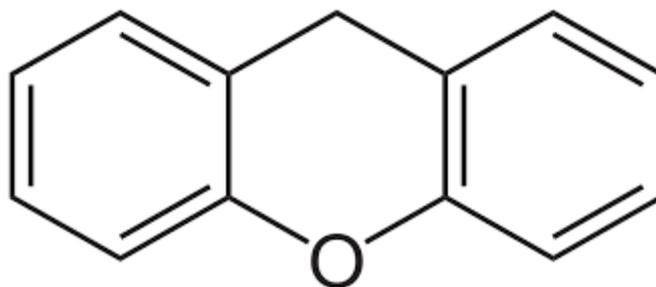
Les colorants anthraquinoniques peuvent être dissous et orientés dans les cristaux liquides. La présence d'un atome d'hydrogène mobile au voisinage de la fonction quinone confère aux solutions de ces colorants une grande stabilité à la lumière.



*Figure II.09* : Les colorants anthraquinoniques[6].

### II.5.4. Les colorants xanthène

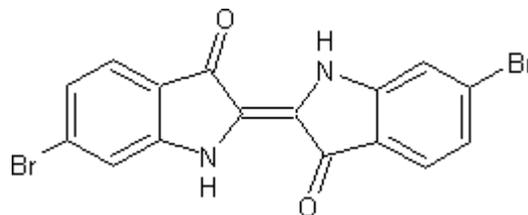
Les colorants xanthène, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.



*Figure II.10* : Les colorants xanthène[6].

### *II.5.5. Les colorants indigoïdes*

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoques d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



*Figure II.11* : Les colorants indigoïdes [6].

## *II.6. Toxicité des colorants*

### *II.6.1. Toxicité par les rejets industriels*

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère Toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [7].

### *II.6.2. Toxicité par les colorants alimentaires*

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés [8].

### ***II.6.3. Impact sur la santé***

Parmi tous les aliments, rares sont ceux qui ne contiennent pas de colorants ( naturels ou synthétiques ). Or, l'absorption de ceux-ci n'est pas toujours sans conséquences pour notre santé. En effet, certains sont responsables d'intolérances. D'autres sont mutagènes et génotoxiques donc on déduit que ces derniers sont la cause de deux genre de pathologie :

#### ***II.6.3.1. Toxicité aigue***

Afin d'estimer la toxicité éventuelle des colorants alimentaires sur l'homme, des études sur animaux sont faites en déterminant la valeur de leur « DL50 », qui est la dose létale pour que 50% de la population animale testée meure. Elle s'exprime en masse de substance par Kg de l'animal. Elle dépend de la race de l'animal mais elle est le plus souvent déterminée sur une population de rats. Plus la dose létale est faible, plus le colorant est toxique. Exemple : La Tartrazine DL50(Souris) =12 750 mg/kg (17) La Riboflavine DL50 (Rat)> 10000 mg/kg (17) En vue de ces doses on parlera plutôt de toxicité chronique des colorants.

#### ***II.6.3.2. Toxicité chronique***

Désigne un effet nocif, résultant de doses répétées d'un colorant alimentaire par exemple : Analyse toxicologique du colorant rhodamine B sur des rats wister confirme qu'il est faiblement toxique, un DL50 intra-péritonéal et orale de 2500 mg/kg et 21350 mg/kg respectivement, mais en restant vigilant quant à la consommation, il peut avoir des effets a long terme [9].

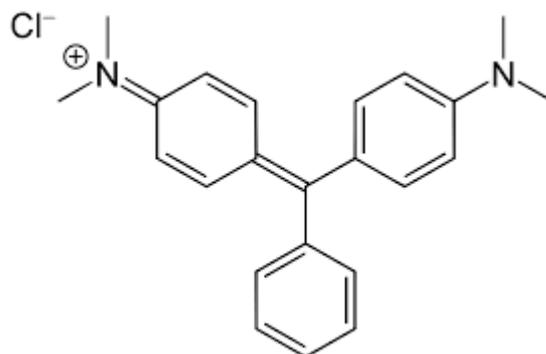
## ***II.7. Vert malachite***

### ***II.7.1. Définition***

Le vert malachite ou vert d'aniline, ou vert de diamant B est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu vert.

Le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral [10].

Le vert malachite (VM) est un agent antifongique dont l'utilisation est approuvée pour le poisson en aquarium. Par contre, son utilisation pour le poisson destiné à l'alimentation humaine est interdite. Le VM est utilisé sur des œufs de poisson, du poisson et des mollusques et crustacés dans certains pays pour le traitement d'infections fongiques et parasitiques externes. Il s'agit d'une fongicide efficace, surtout comme désinfectant d'usage général dans les écloseries. Le VM est également utilisé comme colorant industriel dans certaines applications de transformation, dont les pâtes et papiers et les textiles.



*Figure II.12 : VERT MALACHITE [10].*

### ***II.7.2. Propriétés physiques de vert malachite***

Une caractéristique intéressante du vert malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie, donc il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique.

Ce produit toxique, quand il a été utilisé comme buccal, teintait les dents.

### ***II.7.3. Propriétés acido-basiques***

Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.

*Tableau II.01: couleur du vert malachite en fonction du pH [11].*

Couleur du vert de malachite	forme acide jaune	forme classique bleu-vert	Forme basique incolore
zone de virage de PH	0,2 - 1,8	11,5 – 13,2	> 13,2

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure: cationique.
- Tension de vapeur: faible.

### ***II.7.4. Utilisation***

Le vert malachite est le colorant le plus couramment utilisé pour la teinture du coton, la soie, le papier, le cuir, la laine, le jute et aussi dans la fabrication de peintures, encres d'imprimerie et les distilleries. Il a été largement utilisé partout dans le monde comme

Fongicide et ectoparasiticide, dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour soigner les infections bactériennes dans les poissons et les œufs de poissons [12,13].

### ***II.7.5. Toxicité***

Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le foie, les branchies, rein, intestin, les gonades et de l'hypophyse cellules gonadotropes et réduit la fertilité. Il est dangereux et cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure [14].

- Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [14].

- Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [15].

- Il a des propriétés qui font qu'il est difficile de l'éliminer des solutions aqueuses [16].

### ***II.8. Conclusion***

Les rejets industriels du textile représentent une source de pollution très importante et constituent d'une façon générale un problème environnemental et sanitaire majeur. A cet effet, il est indispensable de recycler le plus possible les eaux usées et limiter les colorants dans le milieu naturel. Les techniques de l'élimination de l'excès du polluant organique coloré (Vert malachite) présents dans les rejets industriels sont nombreuses et ont fait l'objet de travaux de recherche assez abondants sont : l'adsorption, coagulation et floculation, procédés membranaires l'électrocoagulation et les procédés d'oxydation.

**Référence**

- [1] Maës, M. (1994). Les graisses des statins d'épuration. I: Les données. L'Eau, l'industrie, les nuisances, (177), 37-40.
- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001), remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *bioresource technology* 77:247–255.
- [3] O'Brien, D. (1981). Considérations relatives à l'interprétation du cycle cosmique: témoignages secondaires. In *Pour interpréter Empédocle* (pp. 36-49). BRILL.
- [4] Chetioui, S. (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse.
- [5] Benmeziane, K., Lehlali, S., & Belaid, T. (2017). Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira).
- [6] DJEBRI, M. Y. (2013). Préparation de membranes chitosane/montmorillonite Application à la rétention du vert de malachite (Doctoral dissertation).
- [7] Kebiche, O. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants. Université.
- [8] Lederer, J. (1986). Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewearts. Malone SA Edition
- [9] El Allaoui, A., Rhazi Filali, F., Oumokhtar, B., & Ibijbjen, J. (2011). Evaluation de la toxicité aiguë du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc. *Science Lib*, 3(5).
- [10] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 774–782.
- [11] Ahmed, G. S. (2017). Séparation de Vert Malachite à partir de Solution Aqueuse par des Argiles Modifiées (Doctoral dissertation).
- [12] C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842.
- [13] E. Bulut, M. Özacar, İ. Ayhan Şengil, *microporous and mesoporous materials* 115 (2008) 234.
- [14] R. Ahmad, R. Kumar, *journal of environmental management* 91 (2010) 1032.
- [15] S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.
- [16] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *fomes sclerodermeus, enzyme microb. technol.* 39 (2006) 848.

*Chapitre (999)*

*Généralité sur*

*L'oxydation*

## ***Introduction***

Les techniques d'oxydation chimique sont appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter [1]. Plus généralement, les chimistes définissent l'oxydation comme une réaction au cours de laquelle un composé perd un ou plusieurs électrons.

Le plus souvent, cet électron trouve rapidement un accepteur qui sera réduit, autrement dit, l'oxygène qui est impliqué dans des réactions couplées d'oxydoréduction.

Les radicaux libres sont des produits extrêmement réactifs. C'est ainsi que ces radicaux libres provoquent des lésions sur différentes molécules vitales pour l'organisme, mais sensibles comme le sont l'ADN, les lipides membranaires et différents enzymes cellulaires.

### ***III.1. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)***

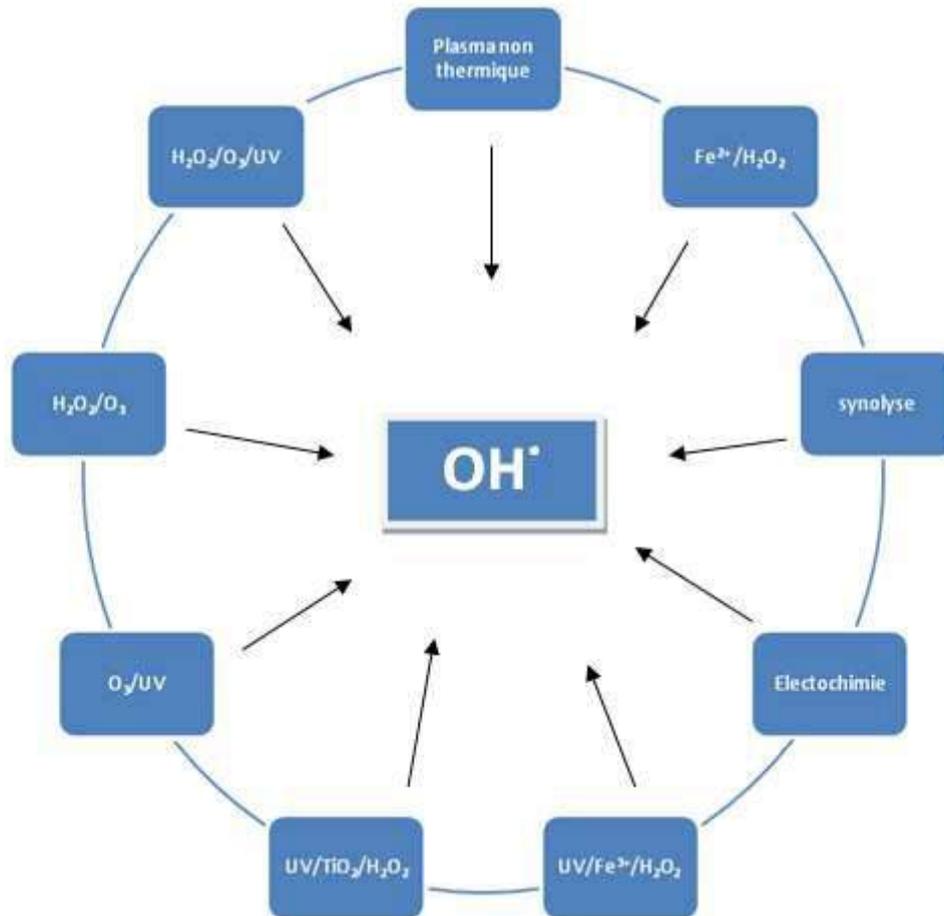
Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine [2].

Expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents. Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est: générer les espèces radicalaires.

Très oxydantes pour dégrader les polluants organiques, elles sont caractérisées par la Production des radicaux HO<sup>•</sup>.

*Tableau III.01:* Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [3].

<b>oxydant</b>	<b>Potentiel d'oxydation (V/ESH)</b>
OH·	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub>	1,70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23



F

igure III.1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [4].

### III.2. Types de procédés d'oxydations avancées

On peut distinguer quatre types :

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- POA basé sur l'ozonation (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).
- POA basés sur la réaction de Fenton (Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sub>3</sub><sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro Fenton).
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>/UV) [5].

### III.3. Espèces radicalaires et Peroxyde d'hydrogène

#### III.3.1. Formation des espèces radicalaires

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les HO•, HO<sub>2</sub>• et O<sub>2</sub>•. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé.

Il est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants et de désactiver les bactéries, ceci à des vitesses approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion[2].

### ***III.3.2. Réactivité et mécanisme du radical hydroxyle***

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats Organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène.

*1<sup>er</sup> cas* : addition du radical OH° sur le composé organique R



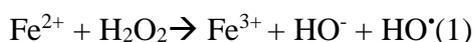
*2<sup>eme</sup> cas* : élimination d'un atome d'hydrogène



## ***III.4. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène***

### ***III.4.1. Procédé Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)***

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OH•, HO<sub>2</sub>•,..... etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934).



### III.4.2. Procédé Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du  $Fe^{2+}$  à partir de la photolyse du  $Fe^{3+}$ . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV.

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons.

Dans ce processus, les promoteurs de radicaux hydroxyle sont  $Fe^{2+}$  et le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  [José Farré et al, 2007; Moncayo-Lasso et al., 2008].

- $Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$
- $Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^\cdot$
- $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH^\cdot$
- $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH^\cdot$  [8].

### III.5. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type procédé d'oxydation avancé (POA) qui sont des techniques capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des Composés organiques par production et utilisation de radicaux hydroxyles  $OH^\cdot$ . La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV. Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives [9].

- **Étape 1:** production de paires (électron)

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du  $TiO_2$  par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ( $\lambda < 380$  nm).

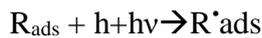
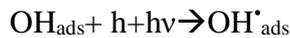
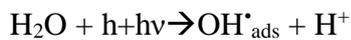
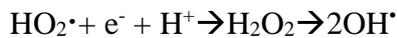
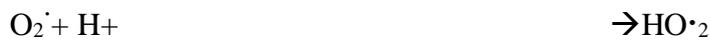
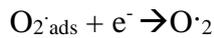
- **Étape 2:** séparation des électrons

La durée de vie des paires ( $e^-/h^+$ ) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le

transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées.

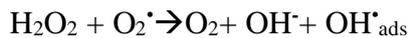
· **Étape 3:** réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances Adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les Électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour Former des radicaux superoxydes :



· **Étape 4:** dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés ( $OH^{\cdot}$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $R^{\cdot}$ ) sont très oxydants et peuvent Décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, Etc.) Adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits Finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.



### III.6. Conclusion

L'ensemble des travaux antérieurs prouve la capacité des radicaux hydroxydes, en tant que oxydants puissants, à dégrader la matière organique. Ces radicaux produits par divers procédés sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur grand pouvoir oxydant et leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Par voie chimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux. Leur action sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), par soit un transfert électronique (oxydoréduction).

**Référence**

- [1] Chebli, D. (2018). Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique (Doctoral dissertation).
- [2] Dalhatou, S. (2014). Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries (Doctoral dissertation).
- [3] Ouari, W. Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée (Doctoral dissertation, 11-01-2018).
- [4] Hammami, S, Bellakhal, N, Oturan, N, Oturan, M. A ,Dachraoui, M,degradation of acid orange 7 by electrochemically generated  $\text{OH}\cdot$  radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. *Chemosphere* 2008, 73 (5), 678-684.
- [5] Djeralfia, R, & Fakir Aicha, A. (2014). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton».
- [6] Par, P, & Eddine, L. H. Structure électronique et propriété chimique des molécules organiques de colorants azoïque, et leur complexation métalliques: étude DFT.
- [7] Dalhatou, S. (2014). Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries (Doctoral dissertation).
- [8] Ouari, W. Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée (Doctoral dissertation, 11-01-2018).
- [9] Yahia-cherif, L, & Saoudi, S. (2010). Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira-Bejaia)
- [10] Aissani, Taous, Ait chikh, Sabrina, Yahiaoui, Idris, et al. Etude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Thèse de doctorat. Université de Bejaia, (2015).

*Chapitre (FV)*

*Matériels et*

*méthodes*

## ***Introduction***

Ce présent chapitre est consacré à la préparation des argiles pontées et la description de l'ensemble de méthodes de caractérisation (DRX, IR et FRX) et aussi les protocoles expérimentaux de l'oxydation chimique du colorant (VM) déterminant les différents paramètres opératoires lors de notre étude.

### ***IV.1. Matériels et méthodes***

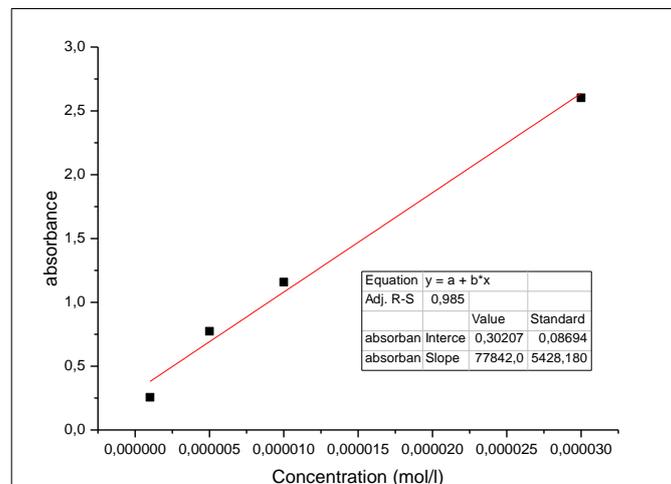
#### ***IV.1.1. Réactifs***

- Vert malachite
  
- Hydroxyde de sodium
  
- Acide chlorhydrique
  
- Peroxyde d'hydrogène
  
- Argile brute

#### ***IV.1.2. Trace de courbe d'étalonnage de vert malachite***

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance et la concentration d'une solution sont grandeurs proportionnelles. Le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration, appelé droite (ou courbe) d'étalonnage, permet de déterminer la concentration du vert malachite à partir de la mesure de l'absorbance de solutions de concentration connues.

### *Courbe d'étalonnage*



#### *IV.1.3. Préparation du catalyseur*

L'argile utilisée dans cette étude est une argile de type Montmorillonite est fournie par l'entreprise ENOF et provenant du gisement de Roussel, Hammam Bouhrara (Maghnia situé à l'Ouest d'Algérie). Pour améliorer sa propriété comme catalyseur, nous avons fait subir à la bentonite un traitement chimique (purification et sodification) et un pontage à base de fer Fe (III).

##### *IV.1.3.1. Purification de l'argile*

Cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée avant de subir les modifications. Ce traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) et matières organiques mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques.

La purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes :

- a) Elimination des grosses particules solides.
- b) Broyage de l'argile.
- c) Séparation des particules argileuses (fines  $<2\mu\text{m}$ ) des agrégats de taille plus grande tel que le quartz. L'argile brute, de masse égale à 250 g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante.

Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.

d) Traitement chimique par HCl (0.1 M) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux.

e) Après chaque opération, le culot argileux est filtré puis lavé jusqu'à élimination totale des chlorures (test aux nitrates d'argent).

f) La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Ceci se fait par échange avec une solution de NaCl (1N) L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlorures (test au AgNO<sub>3</sub>).

f) Séchage dans une étuve à 60.80°C [1].

#### ***IV.1.3.2. Argiles pontées***

Le pontage des montmorillonites par des poly cations d'oxyde métallique est réalisé selon une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique. Des suspensions de montmorillonite (Bent-Na<sup>+</sup>) de concentration égales à 0,5% (en poids), initialement bien homogénéisées pendent une heure sont titrée goutte à goutte (8 ml.min<sup>-1</sup>) à l'aide d'une burette, par des solutions pontantes sous agitation rapide et permanente. A la fin du titrage, nous laissons les montmorillonites en contact avec les poly cations métalliques pendant environ 6 h à 25°C dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavage à l'eau distillée et centrifugation, les complexe sont séchés dans une étuve à 60°C pendent 24h à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatiles, puis le solide est calciné à 200°C pendant 4 h [2].

### ***IV.2. Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées***

#### ***IV.2.1. Analyse chimique par Fluorescence X :***

Le tableau V.1 regroupe la comparaison des compositions chimiques des deux échantillons de l'argile brute et sodée.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs prédominants dans nos échantillons. La valeur du rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égale à 3.37 et 3.95 dans l'argile brute et l'argile sodée respectivement. Cela s'explique que nos matériau sont une argile de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche

alumineuse (argiles dites 2/1). En outre, nous remarquons la présence d'une quantité importante de la silice libre dans chaque échantillon. Les teneurs en oxydes de Fer, de Potassium et de Manganèse semblent peu variables : environ 2,80 – 2,53 % pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et < à 3 % pour le  $\text{MnO}$  et le  $\text{K}_2\text{O}$ .

Le pourcentage dans le  $\text{Na}_2\text{O}$  est très important dans l'argile sodée (4,84 %) par rapport à l'argile brute, cela est dû à la bonne homoionisation sodique par  $\text{NaCl}$  lors de la purification.

**Tableau IV.01** : Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée.

Composés	% dans l'argile brute	% dans l'argile sodée
$\text{Na}_2\text{O}$	0,50	4,84
$\text{MgO}$	3,53	2,91
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,10	16,62
$\text{SiO}_2$	61,0	65,66
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,014	0,09
$\text{SO}_3$	0,319	0,7
$\text{K}_2\text{O}$	1,60	1,62
$\text{CaO}$	2,15	0,6
$\text{MnO}$	0,04	0,05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,80	2,53
PAF*	10,16	4,43
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>3.37</b>	<b>3.95</b>

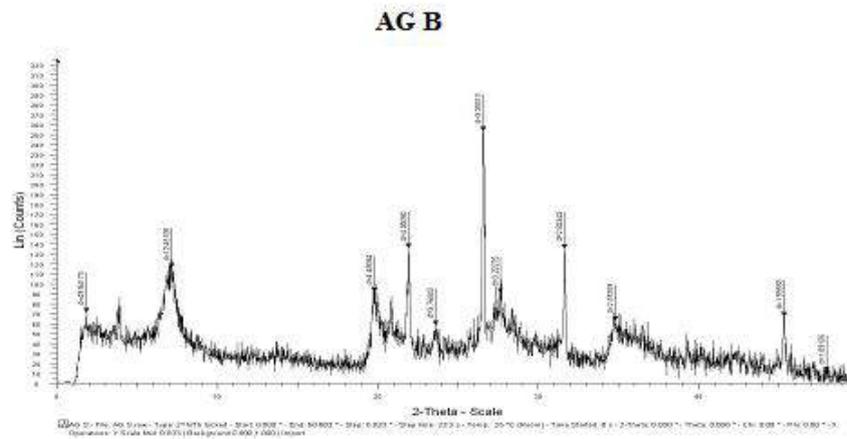
#### ***IV.2.2.Examen par Diffraction par rayon X***

Les diffractomètres des argiles brute (Mont-B), sodée (Mont- $\text{Na}^+$ ), pontées (Mont- $\text{Fe}$ ) sont illustrées dans les figures (1, 2 et 3).

L'examen de ces diffractogrammes confirme la bonne purification de l'argile puisqu'on remarque que les impuretés tels que le quartz 3,49 Å, la calcite 3,29 Å et la cristobalite 3,88 Å sont éliminées en grande partie lors de la purification. En outre, nous observons qu'il y a

diminution de la distance basale pour l'argile purifiée et sodée d001 de 14,57 à 12,45 Å. Cette diminution est due à la bonne homoionisation de notre argile et par la suite à l'échange de cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  par les ions  $\text{Na}^+$  qui sont plus petits [1].

Les résultats montre à la fois des élargissements interfoliaires avec une augmentation considérable de la distance basale pour la montmorillonite modifiée au fer (de 12,45 à 27,21 Å°).



*Figure IV.1:* Diffractogramme de l'argile brute Mont-B

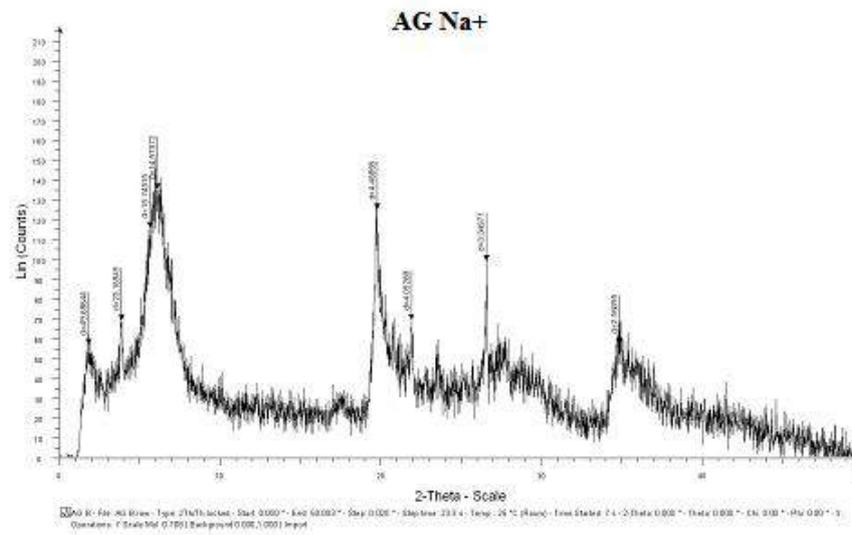


Figure IV.2: Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na<sup>+</sup>

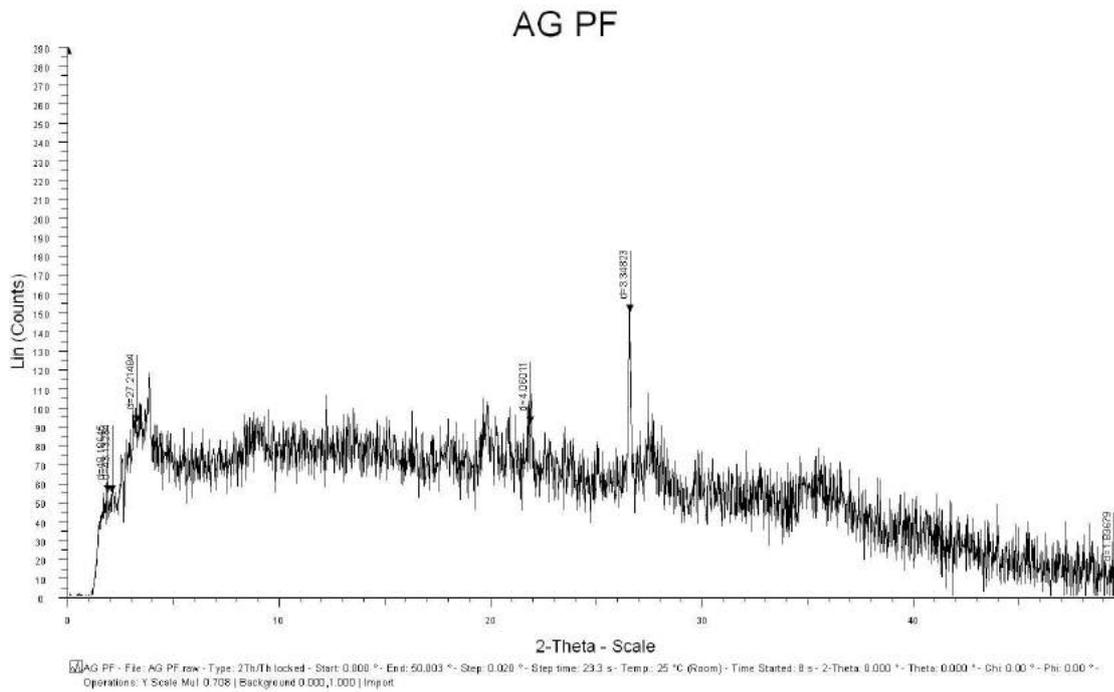


Figure IV.3: Diffractogramme de l'argile pontée Mont-Fe

### IV.2.3. Examen par la spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'absorption IR des argiles brute, sodée et pontée au Fe sont illustrés dans les figures 4 et 5. Les principales bandes caractéristiques sont :[3,4].

#### **Groupement OH :**

Les spectres montrent deux bandes d'absorption entre 3200 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'entre 1600 et 1700 $\text{cm}^{-1}$ .

-Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle 3200-3750  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense à 3630 et 3657  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

-La bande d'absorption qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

#### **Liaison Si-O :**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

-La bande intense située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (Mont-Na<sup>+</sup>), elle est située vers 1030  $\text{cm}^{-1}$  entre 1115 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

-Les bandes situées à 400 et 600  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl, SiOMg et Si-O-Fe.

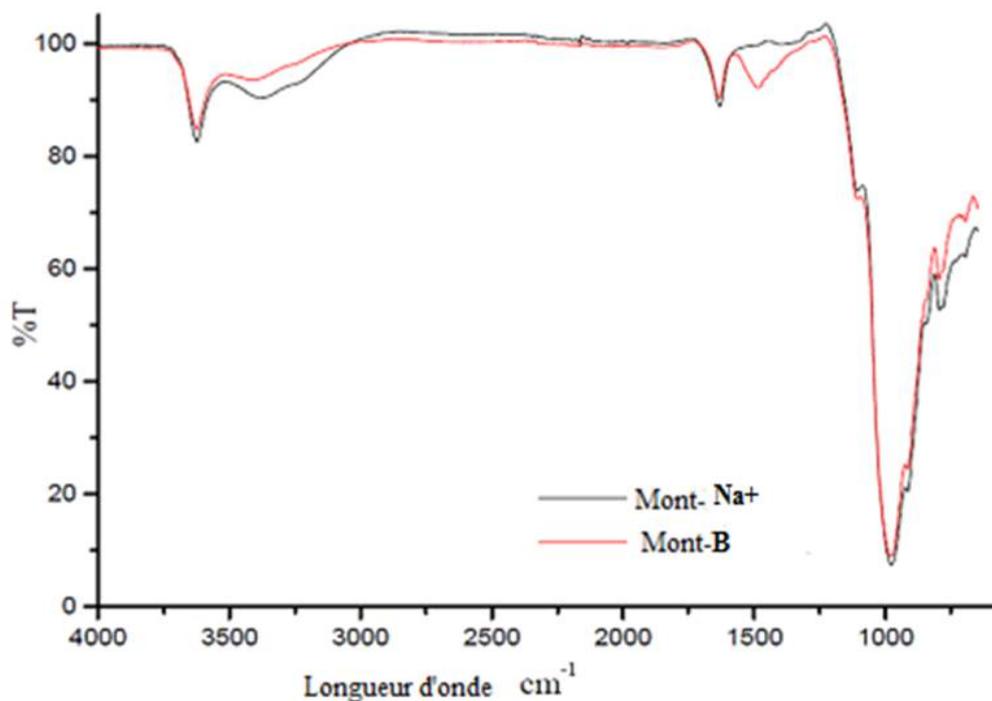
#### **Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe) :**

-Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 775 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 797, 778 et 695  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 515, 396 et 372  $\text{cm}^{-1}$ .

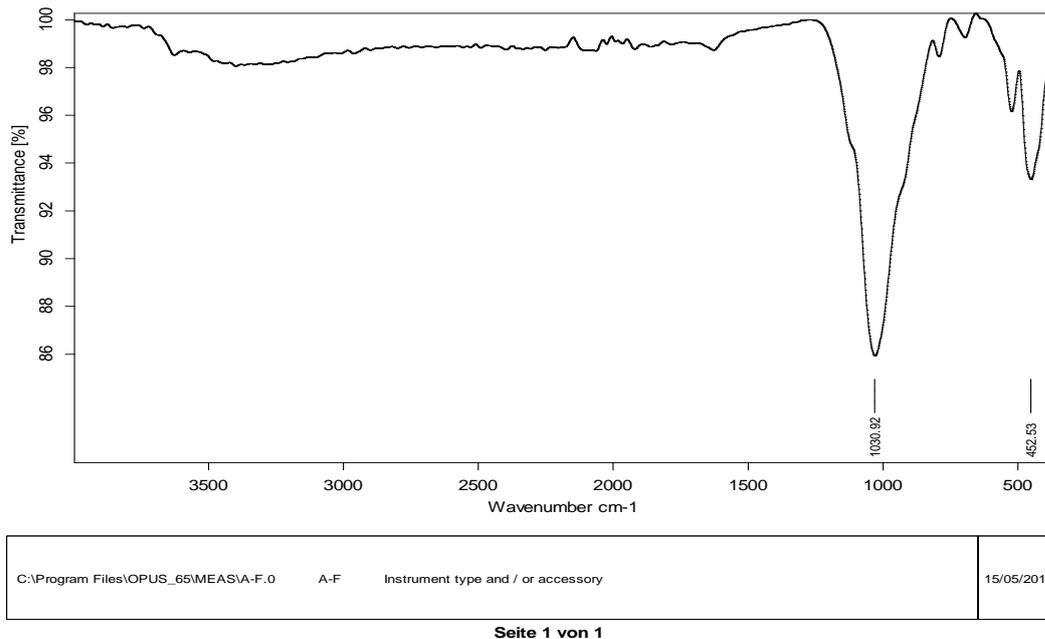
La comparaison des spectres IR des argiles brutes sodées (Figure 4) montre la disparition de certaines bandes d'absorption de l'argile purifiée principalement celle située à 1460  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des carbonates en tant qu'impuretés. Un affinement de la bande de

déformation localisée vers  $1062\text{ cm}^{-1}$  est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle suite à purification de l'argile. Nous constatons en outre une augmentation de l'intensité du pic à  $3630\text{ cm}^{-1}$  et les bandes d'élongation du massif situé entre  $3382.39\text{ cm}^{-1}$  et  $3401.51\text{ cm}^{-1}$ .

Pour l'argile pontée au Fer (Figure 5), il apparaît une diminution Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle  $3200\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ . Aussi une autre diminution l'intensité des bandes de vibration de valence des groupements OH centrés vers  $1640\text{ cm}^{-1}$  a été observée. Cela dû à l'effet de la calcination des argiles pontées au Cr à  $450^\circ\text{C}$  et par la suite la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' $\text{HO}$  c'est-à-dire, l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle. Un affinement et un déplacement de la bande correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de  $980\text{ cm}^{-1}$  (Mont- $\text{Na}^+$ ) à  $1040\text{ cm}^{-1}$  (Mont-Fe).



**Figure IV.4:** Spectres IR de l'argile brute Mont-B et l'argile sodée Mont- $\text{Na}^+$



**Figure IV.5:** Spectre IR l'argile pontée Mont-Fé

#### ***IV.2.4. Spectroscopie UV-VISIBLE***

Dans le domaine ultraviolet-visible, nous ne développerons que la méthode de spectroscopie d'absorption optique différentielle qui est l'une des méthodes les plus répandues pour mesurer les composés atmosphériques. La technique de spectrométrie d'absorption différentielle a été mise au point pour la Troposphère par Noxon (1975), Noxon et al. (1980) et Platt et Perner (1980). Il s'agit de l'une des méthodes continues les plus fiables et les plus utilisées pour mesurer les composés traces de l'atmosphère dans le domaine UV-visible [5]. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm [1]. Adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. La longueur d'onde du maxima d'absorption du vert malachite est  $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$ .

#### *IV.2.4.1. Etalonnage des solutions*

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV après séparation par HPLC pour les pesticides. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer[3]

#### *IV.2.6. Mode opératoire*

Les tests d'oxydation ont été réalisés en batch utilisant un des flacons à bain thermostaté (à température contrôlée) sous une agitation moyenne (300 rpm/mn), jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. 10 mg de Mont-Fe est mis en suspension dans un volume de 10 mL d'une solution de VM et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la concentration connue 27.81 mg/L [6] en faisant varier le temps de contact de 0 à 120 min. Les suspensions sont alors bien agitées. Au temps d'équilibre prédéterminé, des échantillons de surnageant ont été prélevés et la concentration de VM résiduelle en phase aqueuse a été analysée et déterminée à  $\lambda_{\max} = 620$  nm. Le pH de la solution est mesuré par un pH-mètre de type CRISON micro pH 2001. Les paramètres influençant le processus d'oxydation sont déterminés au cours des tests catalytiques le pH, la température, le temps de contact, la masse du catalyser (Mont-Fe) en produits intermédiaires et en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Où  $C_i$  est la concentration initiale de VM (mg/L),  $C_{eq}$  est sa concentration à l'équilibre (mg/L).

En outre le pourcentage de l'oxydation est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ Taux de conversion} = \frac{(C_i - C_{eq})100}{C_i} \quad (1)$$

### ***IV.3. Conclusion***

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du vert malachite/argile pontée d'une part et d'autre part, la valorisation de nos matériaux. Nous avons choisi pour ce but, le vert malachite qui est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'études de son oxydation sur les solides, son usage pour caractériser les matières adsorbantes[7,8].

**Référence**

- [1] Hakkoum, A. (2010). Dépôt de particules d'or sur argiles préparation, caractérisation et application catalytique.
- [2] Benyounes, K. Benchabane, A. & Mellak, A. (2010). Caractérisation rhéologique de la bentonite de maghnia en suspension aqueuse sans et avec additifs anioniques.
- [3] Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation (Doctoral dissertation, Limoges).
- [4] Gratien, A. (2008). Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques (Doctoral dissertation)
- [5] Bendou, S. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture (Doctoral dissertation).
- [6] Hayat Herbache, Amina Ramdani, Asmaa Maghni, Zoubida Taleb, Safia Taleb, Emilia Morallon & Rachid Brahmi, Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 20511–20519
- [7] Mansri, A. vanadium supporté sur montmorillonite intercalée au titane v/ti-pilc: préparation, caractérisation et réactivité en époxydation du cyclohexène, (2011).
- [8] H.C. Chu, K.M. Chen, *processbiochem.* 37. 595-600. (2002).

*Chapitre (V)*

*Résultats et*

*Discussions*

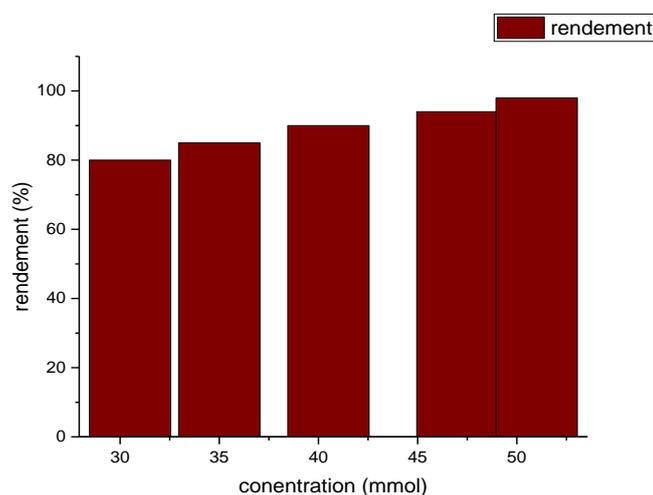
## *Introduction*

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de l'oxydation d'un colorant cationique, vert malachite (la réaction de Fenton  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ainsi que l'influence de nombreux paramètres tels que, la masse du catalyseur (Mont-Fe), le pH, l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la température. Le catalyseur (Mont-Fe) a été caractérisé avant et après oxydation de VM par la technique spectroscopique Infrarouge TF.

### *V.1. Etude expérimentale de la réaction de l'oxydation*

#### *V.1.1. Effet de l'ajout de l'oxydant $\text{H}_2\text{O}_2$ (10V)*

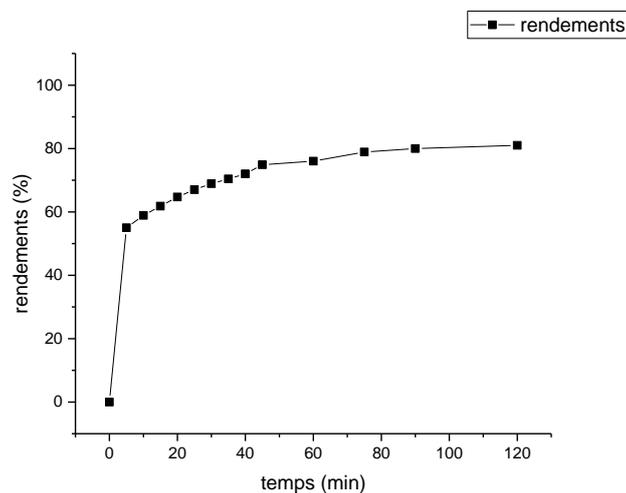
Pour étudier l'effet de l'ajout de l'oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , une série d'expériences a été menée à différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comprises entre 30 et 51 mM à une température de 21°C. D'après les résultats obtenus dans la Figure 1, le taux de décoloration de VM augmente en augmentant l'ajout de la concentration de l'oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour atteindre le maximum à 51 mM, le meilleur rendement d'oxydation de VM est de l'ordre 97,85%.



**Figure V.1:** Effet de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur l'oxydation du vertmalachite ([vert malachite]=27.81mg/l, m(Mont-Fe)=10mg à 21 °C et t=90 min)

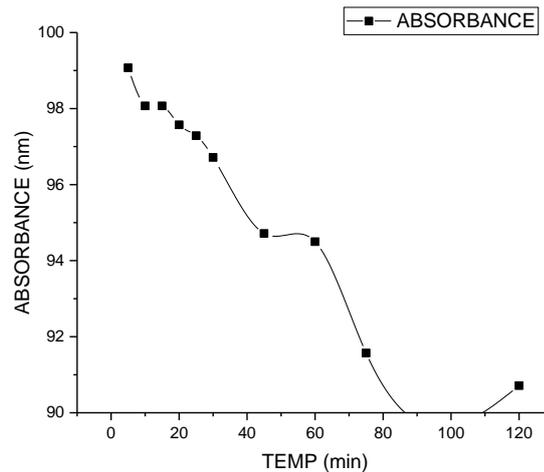
### V.1.2. Effet du temps de réaction

La connaissance des étapes cinétiques dans le processus d'oxydation présentent un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un catalyseur dans une opération industrielle fondée sur plusieurs facteurs. Il est ainsi utile de déterminer et suivre la conversion du colorant VM. La figure 02 représente le rendement de décoloration en fonction du temps de réaction (0-120 min). Les résultats obtenus indiquent que le taux de décoloration augmente considérablement avec le temps de réaction. Ce taux est atteint à 80.35 % dans un de temps de 90 min de réaction pour la température de 21°C. Après ce temps, le taux de de décoloration reste constant jusqu'à 120 min. En outre, le temps de réaction nécessaire pour une dégradation assez complète de VM est de 120 min.



**Figure V.2:** Cinétique de l'oxydation catalytique de VM, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction ( $[VM] = 27.81$  mg/l,  $T = 21^\circ\text{C}$ ,  $m(\text{Mont-Fe}) = 10$  mg,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 51$  mmol,  $\text{pH}_i = 5.57$ ).

Nous pouvons noter que la vitesse d'oxydation du colorant VM par le réactif de Fenton (catalyseur Mont-Fe) est très rapide (voir la figure 3). Elle s'arrête pratiquement après une heure de réaction. Cela est dû à la rapidité de la réaction de décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et à la forte réactivité des radicaux hydroxyles de la réaction ( $\text{OH}\cdot$ ).



**Figure V.3:** Evolution de la dégradation de VM en fonction du temps de réaction (vert malachite  $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$ ).

### V.1.2.1. Modélisation des cinétiques de dégradation du colorant / catalyseur (VM/Mont-Fe):

#### V.1.2.1.A. Equation du premier pseudo- ordre :

L'équation du premier pseudo ordre a été utilisée pour décrire des réactions d'oxydation, en utilisant l'équation de Lagergren .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$q_t$ : la quantité d'adsorption à l'instant (t).

$q_e$  : la quantité d'oxydation à l'équilibre.

$k_1$  : la constante de vitesse.

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation (1) et l'application des conditions aux limites :

$(t = 0, q_t = 0)$  et  $(t = t, q = q_t)$ .

La forme intégrée de l'équation (1) devient :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_t - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

Le tracé graphique de  $\log (q_e - q_t) = f (t)$  donne une droite linéaire avec une pente égale à  $-k_1 / 2.303$  et l'ordonnée à l'origine nous permet de déduire  $q_e$ .

L'application de l'équation du premier ordre à l'oxydation des colorants sur les catalyseurs est représentée sur l'équation 2. Les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau V. 1.

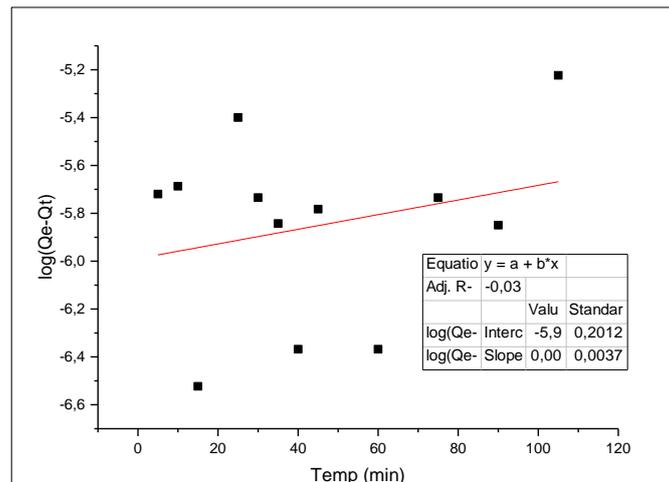


Figure V.4 : La cinétique de pseudo ordre 1 de l'oxydation de VM/Mont-Fe

**V.1.2.1.B. Equation du second pseudo ordre :**

Si la vitesse d'oxydation est une réaction du second pseudo ordre, l'équation de HO et MEKAY est exprimée par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites ( $t = 0, q_t = 0$ ) et ( $t = t, q = q_t$ ).

La forme intégrée de l'équation (V.3) devient :

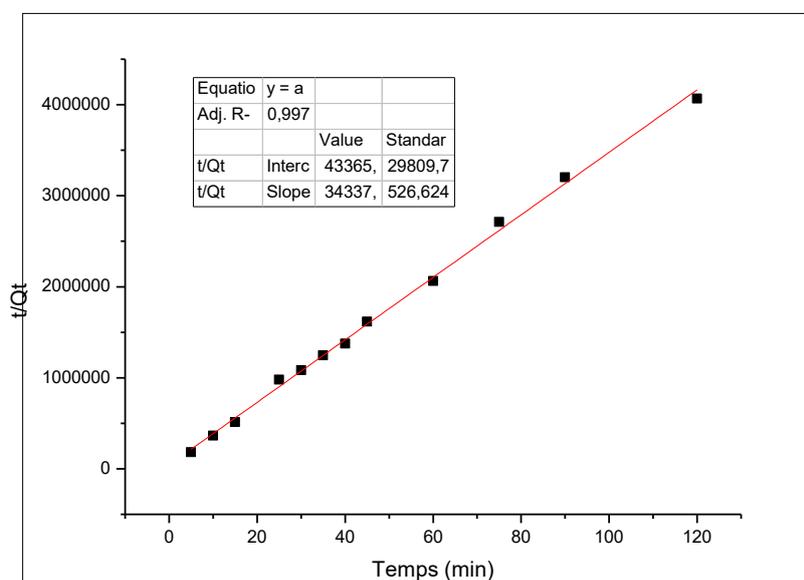
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left( \frac{1}{q_e} \right) + k_2 t \quad (4)$$

La linéarisation de l'équation (3) est :

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2} q_e^2 \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (5)$$

Nos résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du deuxième pseudo-ordre (5). En traçant le graphe  $t/q_t = f(t)$ , la figure (5) montre une variation linéaire pour l'oxydation de vert malachite utilisant l'argile pontée (Mont-Fe) comme catalyseur.

Les constantes de vitesse  $k_2$  et la quantité d'oxydation à l'équilibre  $q_e$  sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine et sont rassemblées dans le tableau V.1.



**Figure 5 :** La cinétique de pseudo ordre 2 de l'oxydation de VM /Mont-Fe

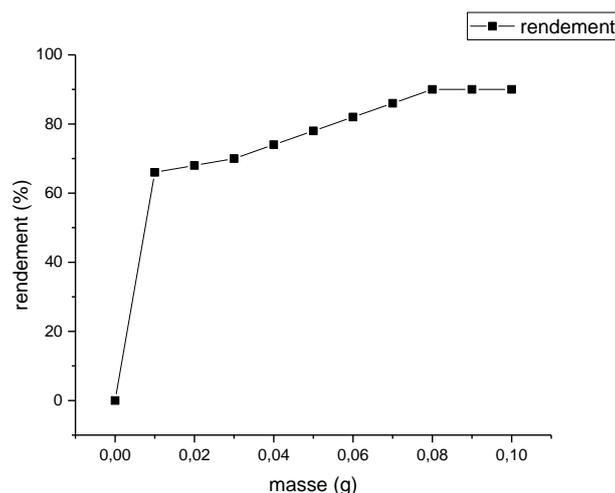
**Tableau V.01** : Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.

Argile pontée	Premier ordre			Second ordre			Valeurs expérimentales $q_e$ (mg/g)
	$q_e$ mg/g	$K_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ mg/g	$K_2$ (mg/g/min)	$R^2$	
Vert malachite	$3.82 \cdot 10^{-4}$	2.22	0.03	1.620	0.38	0.997	1.630

- La linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre confirment que l'oxydation catalytique de vert malachite (VM/Mont-Fe<sup>+2</sup>) suit bien une cinétique du pseudo-second ordre.
- Les valeurs expérimentales des quantités oxydées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre (voir le tableau V.1).

#### **V.1.4.Effet de la masse du catalyseur (Mont-Fe)**

Pour étudier l'influence de la masse du catalyseur (Mont-Fe) , nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'argile pontée sont choisies : 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07,0.08, 0.09 et 0.1g (Fig V.6) .Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact 90min.

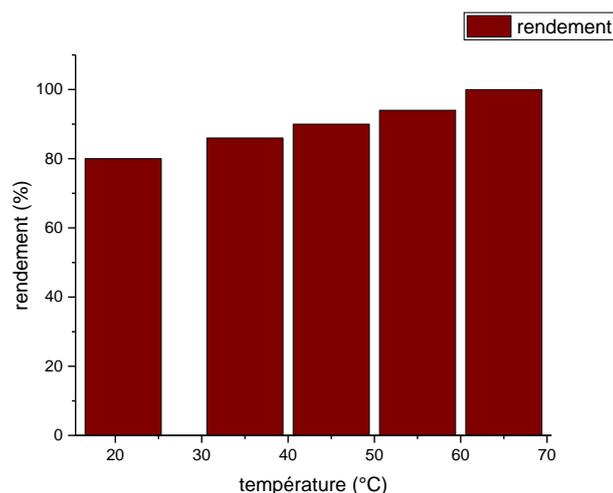


**Figure V.6:** L'effet de la masse du catalyseur sur le processus de l'oxydation de VM  
( $T=21^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{VM}]=27.81\text{ mg/l}$ ,  $V=10\text{ml}$ ,  $\text{pH}_i=5.57$  et  $t=90\text{ min}$ )

La figure 6, montre une augmentation de rendement de l'oxydation de VM en fonction de la masse du catalyseur ajouté dans le milieu réactionnel puis il se stabilise à partir de masse de Mont-Fe de 0.08 g. Nous avons étudié l'oxydation catalytique de VM pour les autres expérimentations en choisissant la masse la plus petite 0.01 g dans laquelle nous obtenons un rendement assez important.

### ***V.1.5. Effet de la température***

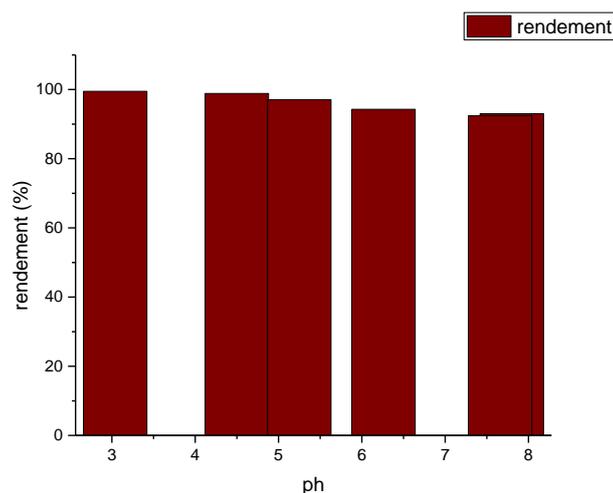
La température dépend fortement le processus de l'oxydation catalytique des composés organiques, son augmentation favorise leurs dégradations en présence du réactif fenton [3-6]. La figure 7 montre que le taux de conversion de VM augmente et passe de 80 % à 99,21 % lorsque la température de la réaction augmente de  $21^{\circ}\text{C}$  à  $65^{\circ}\text{C}$ . Des remarques similaires sont rapportées par différents travaux. Il a été montré que l'augmentation de rendement de l'oxydation catalytique des composés organique est proportionnelle à une augmentation de la température [6].



**Figure V.7:** Effet de la température sur l'oxydation catalytique de vert malachite ([VM]=27.81mg/l, m(Mont-Fe)=10 mg, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51mM, pH<sub>i</sub>=5.57, t=90 min)

#### V.1.6. Effet du pH

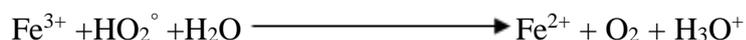
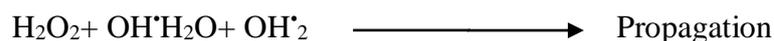
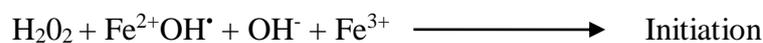
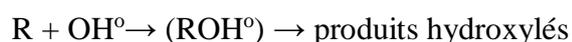
L'effet du pH initial des solutions sur l'oxydation de VM en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudié dans l'intervalle de pH=3,04 à pH=7.98, en ajustant le milieu du pH par l'ajout de HCl (0.1 M) et NaOH (0.1 M). Les résultats expérimentaux montrent que les taux de conversion de VM sont appréciables en milieu très acide entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 5,25 avec un pic de rétention vers pH=3, puis une marquante diminution d'efficacité est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à pH=8 (milieu alcalin); le taux diminue de 99 à ~86 % entre les deux valeurs et 8.

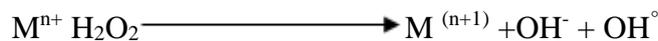


**Figure V.8:** Effet du pH sur l'oxydation catalytique de vert malachite ([vert malachite]=27.81 mg/l, m(catalyseur)=10 mg,  $[H_2O_2] = 51\text{mmol}$ ,  $t=90\text{ min}$  et  $T=21\text{ }^\circ\text{C}$ ).

A pH faible (milieu acide) l'augmentation du taux de conversion de VM peut être interprété par la dégradation de VM en sous-produits organiques en présence des espèces radicalaires très réactives ( $HO^\bullet$ ) dans le milieu réactionnel qui se produisent par la suite de la décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par le fer vis-à-vis des polluants organiques,

Il est montré dans la littérature que le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif de Fenton ( $Fe^{2+} + H_2O_2$ ) est une source de radicaux hydroxyles. Le mécanisme de la décomposition de  $H_2O_2$  par les ions ferreux est présentées comme suit :



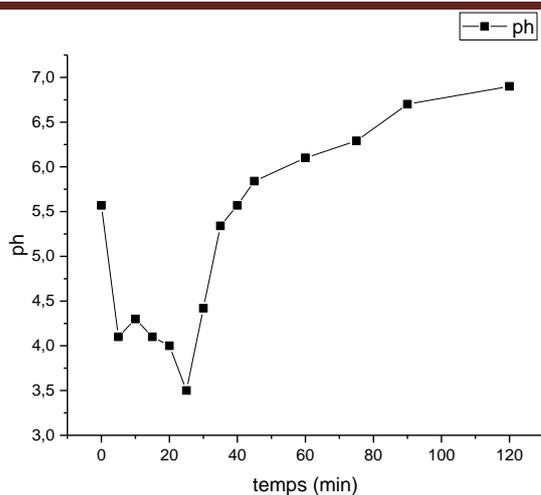


Par ailleurs, aux pH supérieurs (milieu alcalin), le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) est capable de précipiter et former des hydroxydes de fer, conduisant par la suite à une diminution de la dégradation catalytique de VM.

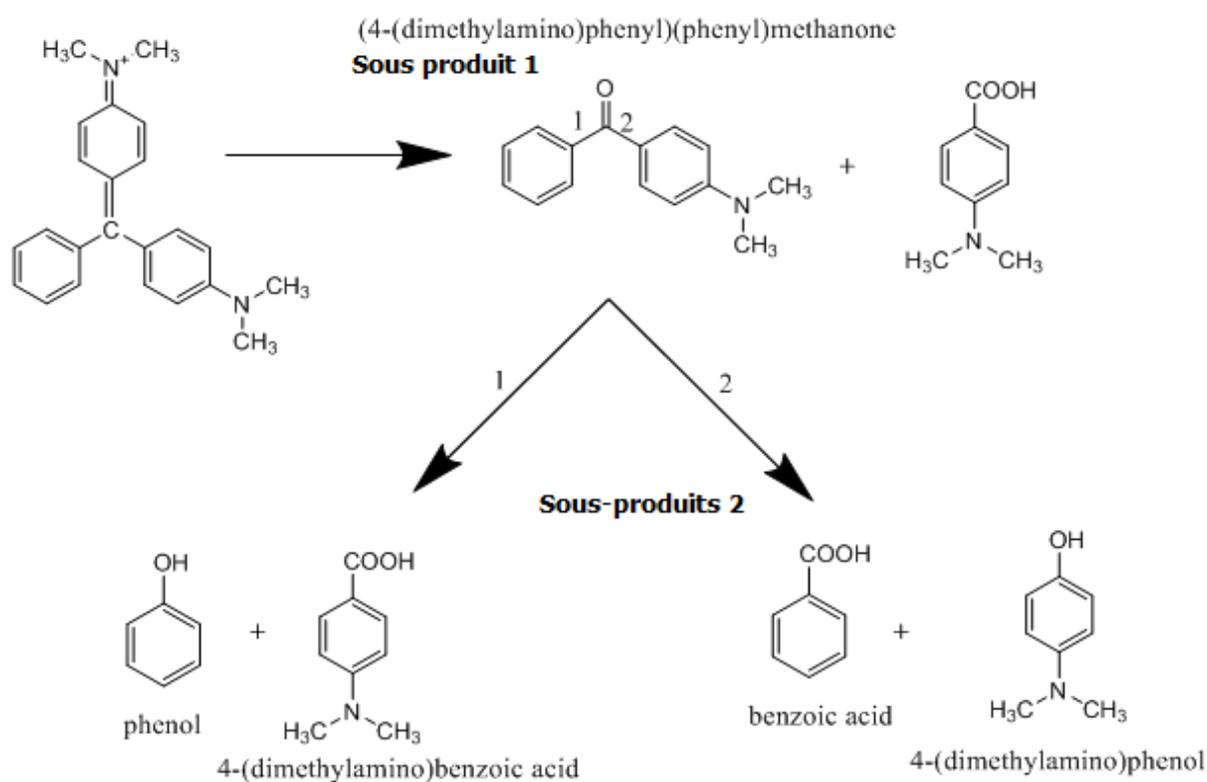
Les radicaux hydroxyles formés se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité et par conséquent, ils réagissent avec de nombreux composés organiques. Des travaux ont été faites pour l'oxydation catalytique impliquent que meilleurs résultats de l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton, ont été obtenus à des pH acides [6-10].

#### ***V.1.7. Evolution du pH du milieu réactionnel en fonction du temps de réaction***

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé d'oxydation ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) afin de dégrader du colorant VM en sous-produits, nous avons étudié la variation du pH en fonction du temps de réaction. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.9. Nous constatons d'après cette figure que le pH initial de VM de l'ordre 5.57 diminue rapidement à pH= 4.1. Ceci prouve qu'il y a une formation de sous-produit suite à la dégradation de VM après 5min d'oxydation dont le pH se situe entre 4.1 et 3.8. L'étape suivante d'oxydation étant l'ouverture du cycle benzénique de sous-produit (1) conduisant généralement aux acides carboxyliques ce qui justifie l'obtention de pH bas entre 3.5 et 4 (voir la figure V.9 et V.10). Les acides seront déjà formés considérablement après 25 min d'oxydation. A la fin de la réaction le pH final qui est neutre (environ 7) obtenu à 90 min d'oxydation. Ceci confirme que les acides carboxyliques à la fin se seront dégradés en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .



**Figure V.9 :** Evolution du pH du milieu en fonction du temps de réaction



**Figure V.10 :** mécanisme proposé pour la dégradation du colorant VM lors de la réaction Fenton.

## ***V.2. Conclusion***

La dégradation des colorants basique par procédés Fenton est une technique de dépollution qui ne nécessite qu'un apport de fer en concentration minimale dans l'argile pontée. Les résultats obtenus montrent que la vitesse et le taux d'oxydation du colorant VM par le réactif de Fenton dépendent fortement de la température et du pH, plus la température est élevée et le pH très acide plus le taux d'oxydation est grand. Le meilleur rendement d'oxydation de VM est de l'ordre 98.35 % à un temps de réaction de 90 min et une concentration de  $H_2O_2$  de 51 mM.

**Reference bibliographique :**

- [1] Nistor, D. I., Miron, N. D., & Siminiceau, I. (2006). Préparation des argiles pontées d'origine roumaine avec des polycations d'aluminium et de fer. *Scientific study and research*, 7(3), 1582-5404.
- [2] Laing, D. K., Dudley, R. J., Hartshorne, A. W., Home, J. M., Rickard, R. A., & Bennett, D. C. (1991). The extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibres. *Forensic science international*, 50(1), 23-35.
- [3] Degrémont, S. (1989). *Mémento technique de l'eau*, édition du cinquantenaire, 9<sup>e</sup> éditions. Lavoisier (Éditeur), Paris, France, tomes, 1.
- [4] Herbache, H., Ramdani, A., Taleb, Z., Ruiz-Rosas, R., Taleb, S., Morallón, E., ... & Ghaffour, N. (2019). Catalytic degradation of O-cresol using  $H_2O_2$  onto Algerian Clay-Na. *Water environment research*, 91(2), 165-174.
- [5] Pédro, G. (1994). Les minéraux argileux dans pédologie (2- constituants et propriétés du sol). Eds. du chaufour ph et southier B. masson, paris, 665,47.
- [6] Michel, D. (2003). *Annuaire des minéraux du Canada*.
- [7] Boudjema, S. (2011). Préparation et caractérisation du vox supporté sur la bentonite intercalée au chrome application à l'époxydation du cyclohexène.
- [8] Badraoui, M., Agbani, M., & Soudi, B. (2000). Evolution de la qualité des sols sous mise en valeur intensive au Maroc. Séminaire 'Intensification agricole et qualité des sols et des eaux', Rabat, 2-3.
- [9] Saadoune, W. (2015). Etude de l'élimination de l'acide bleu sur des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg-Fe, Ni-Fe, Cu-Fe (Doctoral dissertation).
- [10] Rima, C. H. A. D. O. U. L. I., & Asmaà, H. A. R. I. Z. I. (2018). caractérisation physico-mécanique et minéralogique des marnes plaisanciennes d'alger présenté par: Mlle. Chadouli Rima. Mlle. HARIZI Asmaà. Devant le 2018.
- [11] Mrad, M. (2005). Modélisation du comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés (Doctoral dissertation).

- [12] Rotenberg, B. (2007). Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles (Doctoral dissertation).
- [13] Boudchicha, M. R. (2010). Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite. Thèse de Doctorat, Université El-Hadj Lakhder–BATNA (Algérie).
- [14] Choufa, N. (2012). Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [15] Gautier, M. (2008). Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes (Doctoral dissertation).
- [16] Lebre, C. (2007). Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [17] Charradi, K., Gondran, C., Moutet, J. C., Forano, C., Vanessa, P., & Christine, M. (2010). Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires (Doctoral dissertation).
- [18] Drouin, S. (2007). Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrolière (Doctoral dissertation).
- [19] A. Ehsan, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, native, acidic pre-treated and composite clay efficiency for the adsorption of dicationic dye in aqueous medium, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 753–764.
- [20] Ana-Maria Georgescu, Françoise Nardou, Valentin Zichil, Ileana Denisa Nistor, adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays, *Applied Clay Science* 152 (2018) 44–50.
- [21] H. Herbache, A. Ramdani, A. Maghni, Z. Taleb, S. Taleb, E. Morallon, R. Brahmi, "Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent", *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 43, pp. 20511–20519, Sep. 2016.

- [22] I. Feddal, A.Ramdani, S.Taleb, E.M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, “Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant, by montmorillonite clay”, *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, no. 13-15, pp. 2654–2661, Mar. 2014.
- [23] Ramdani A, Taleb S, Benghalem A, Ghaffour N (2010) Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination* 250 (1): 408-413.
- [24] Francine Bertella, Sibebe B.C. Pergher, Pillaring of bentonite clay with Al and Co, *Microporous and Mesoporous Materials* 201 (2015) 116–123.
- [25] O.Saiah, A.Hachemaoui, and A.Yahiaoui (2017).Synthesis of a Conducting Nanocomposite by Intercalative Copolymerisation of Furan and Aniline in Montmorillonite. *International Polymer Processing: Vol. 32, No. 4*, pp. 515-518
- [26] ManjuKurian, S. Sugunan, Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites, *Chemical Engineering Journal* 115 (2006) 139-146.
- [27] C.B. Molina \*, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodr´iguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 29–35.
- [28] NissamEllias; S. Sugunan, Wet peroxide oxidation of phenol over Cerium impregnated Aluminium and Iron- Aluminium Pillared Clays, *Journal of Applied Chemistry*, 7(5) (2014) 80-85.
- [29] A. Gil, S. A. Korili, and M. A. Vicente,Recent, advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts, *catalysis reviews*, 50: (2008), 153–221
- [30] Maës, M. (1994). Les graisses des statins d'épuration. I: Les données. *L'Eau, l'industrie, les nuisances*, (177), 37-40.
- [31] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001),remediation of dyes in textile effluent: acriticalreview on currenttreatment technologies with a proposed alternative. *bioresourtechnol* 77:247–255.
- [32] O'Brien, D. (1981). Considérations relatives a l'interprétation du cycle cosmique: témoignages secondaires. In *Pour interpréter Empédocle* (pp. 36-49). BRILL.

- [33] Chetioui, S. (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse.
- [34] Benmeziane, K., Lehlali, S., & Belaid, T. (2017). Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira).
- [35] Djebri, M. Y. (2013). Préparation de membranes chitosane/montmorillonite Application à la rétention du vert de malachite (Doctoral dissertation).
- [36] Kebiche, O. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants. université.
- [37] Lederer, J. (1986). Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone SA Edition
- [38] El Allaoui, A., Rhazi Filali, F., Oumokhtar, B., & Ibijbjen, J. (2011). Evaluation de la toxicité aigüe du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc. *Science Lib*, 3(5).
- [39] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 774–782.
- [40] Ahmed, G. S. (2017). Séparation de Vert Malachite à partir de Solution Aqueuse par des Argiles Modifiées (Doctoral dissertation).
- [41] C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842.
- [42] E. Bulut, M. Özacar, İ. Ayhan Şengil, *microporous and mesoporous materials* 115 (2008) 234.
- [43] R. Ahmad, R. Kumar, *journal of environmental management* 91 (2010) 1032.
- [44] S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.
- [45] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *fomessclerodermeus, enzyme microb. technol.* 39 (2006) 848.
- [46] Chebli, D. (2018). Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique (Doctoral dissertation).
- [47] Dalhatou, S. (2014). Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries (Doctoral dissertation).
- [48] Ouari, W. Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée (Doctoral dissertation, 11-01-2018).
- [49] Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; Dachraoui, M., degradation of acid orange 7 by electrochemically generated OH• radicals in acidic aqueous medium using a

boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. *Chemosphere* 2008, 73 (5), 678-684.

[50] Djeralfia, R., & Fakir Aïcha, A. (2014). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton».

[51] Par, P., & Eddine, L. H. Structure électronique et propriété chimique des molécules organiques de colorants azoïque, et leur complexation métalliques: Etude DFT.

[52] Dalhatou, S. (2014). Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries (Doctoral dissertation).

[53] Ouari, W. Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée (Doctoral dissertation, 11-01-2018).

[54] Yahia-cherif, L., & Saoudi, S. (2010). Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira-Bejaia)

[55] Aissani, Taous, Ait chikh, Sabrina, Yahiaoui, Idris, et al. Etude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Thèse de doctorat. Université de Bejaia, (2015).

[56] Hakkoum, A. (2010). Dépôt de particules d'or sur argiles Préparation, caractérisation et application catalytique.

[57] Benyounes, K. Benchabane, A. & Mellak, A. (2010). Caractérisation rhéologique de la bentonite de maghnia en suspension aqueuse sans et avec additifs anioniques.

[58] Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation (Doctoral dissertation, Limoges).

[59] Gratien, A. (2008). Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques (Doctoral dissertation)

[60] Bendou, S. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture (Doctoral dissertation).

[62] Hayat Herbache, Amina Ramdani, Asmaa Maghni, Zoubida Taleb, Safia Taleb, Emilia Morallon & Rachid Brahmi, Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 20511–20519

[63] Mansri, A. Vanadium supporté sur montmorillonite intercalée au titane V/Ti-pilc: préparation, caractérisation et réactivité en oxydation du cyclohexène, (2011).

[64] H.C. Chu, K.M. Chen, *Process Biochem.* 37. 595-600. (2002).

*Conclusion  
générale*

### **CONCLUSION**

Cette présente étude avait pour l'objectif principal de l'application de l'argile pontée dans l'oxydation catalytique de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux utilisant le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Plusieurs paramètres influençant l'oxydation catalytique : la masse du catalyseur (Mont-Fe), le pH, l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la température ont été étudiés et optimisés en batch.

Les résultats obtenus ont montré que :

-Le taux de conversion du colorant VM est rapide où l'équilibre est atteint au bout de 90 min avec un rendement atteint à 98.35 % dans un de temps de 90 min de réaction pour la température de  $65^\circ\text{C}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 51 \text{ mM}$ , puis il se stabilise.

- l'oxydation catalytique de vert malachite (VM/Mont- $\text{Fe}^{+2}$ ) suit bien une cinétique du pseudo-second ordre.

- La température dépend fortement le processus de l'oxydation, le taux de conversion de VM augmente et passe de 77.5 % à 99,21 % lorsque la température de la réaction augmente de  $35^\circ\text{C}$  à  $65^\circ\text{C}$ .

- le taux de décoloration est marqué en milieu très acide avec un pic de rétention vers  $\text{pH}=3$ , puis une diminution d'efficacité est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à  $\text{pH}=8$  en milieu alcalin.

-La dégradation de VM en sous-produits organiques en présence des espèces radicalaires très réactives ( $\text{HO}\cdot$ ) dans le milieu réactionnel qui se produisent par la suite de la décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par le fer.

-L'étude de l'évolution du pH en fonction du temps de réaction a montré la dégradation de colorant VM en d'autres sous-produits intermédiaires benzyliques et hydroxylés tels que les acides carboxyliques puis les produits finaux  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

En perspective, nous encourageons la mise en pratique de ces résultats en testant le traitement d'effluents industriels réels par les argiles pontées. Aussi, nous souhaiterons utiliser d'autres procédés d'oxydation avancés pour l'élimination des colorants anioniques et d'autres polluants organiques.

## ملخص

تم تطوير هذه الدراسة في مجال الحفز وأكسدة الصبغة العضوية في الماء باستخدام عملية الفنتون أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل أكسدة الملكيت أكبر من قيمة الرقم الهيدروجيني للحامض.

أفضل غلة أكسدة لخضراء الملكيت هي في حدود 98.35 % مع وقت رد فعل لمدة 90 دقيقة ، وتركيز  $H_2O_2$  من 51 ملم ،  $T = 65$  ، درجة مئوية ودرجة الحموضة = 2. دراسة تطور درجة الحموضة أظهر التفاعل تدهور صبغة الملكيت الخضراء وغيرها من المواد الوسيطة البنزليوالمهدرجة مثل الأحماض الكربوكسيلية ثم المنتجات النهائية  $h_2o_2$  و  $co_2$ . الكلمات المفتاحية: الأكسدة ، والأصبغ ، والمواد الهجينة ، والطين المصل ، وأكسيد الهيدروجين.

## Résumé

Cette présente étude a eu pour objectif de la valorisation de l'argile pontée dans l'oxydation catalytique du colorant organiques susceptibles d'être présents dans les eaux utilisant le procédé Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ). Les résultats obtenus montrent que la vitesse et le taux d'oxydation du colorant VM par le réactif de Fenton dépendent fortement la température et le pH, plus la température est élevée et le pH très acide plus le taux d'oxydation est grand. Le meilleur rendement d'oxydation de VM est de l'ordre 98.35 % à temps de réaction de 90 min, une concentration de  $H_2O_2$  de 51mM,  $T=65^{\circ}C$  et  $pH=2$ . L'étude de l'évolution du pH en fonction du temps de réaction a montré la dégradation de colorant VM en d'autres sous produits intermédiaires benzylques et hydroxylés tels que les acides carboxyliques puis les produits finaux  $H_2O$  et  $CO_2$ .

Mots-clés: Oxydation, colorants, matériaux hybrides, argile pontée, peroxyde d'hydrogène

## ABSTRACT

This study has aimed at the valorization of the bridged clay in the catalytic oxidation of the organic dye likely to be present in the water using the fenton process

The results obtained show that the rate and rate of oxidation of the malachite green dye by the fenton reactive strongly depend on the temperature and pH, the higher the temperature and the more acidic pH the higher the oxidation rate.

The best oxidation yield of malachite green is of the order of 98.35% with a reaction time of 90 minutes, a concentration of  $h_2o_2$  of 51 mml,  $T = 65^{\circ}C$  and  $ph = 2$ . The study of the evolution of ph The temperature of the reaction showed the degradation of malachite green dye and other benzyl and hydroxylated intermediates such as carboxylic acids and then the final products  $h_2o$  and  $co_2$ .

Keywords: Oxidation, dyes, hybrid materials, bridged clay, hydrogen peroxide