

N°d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar  
Faculté des Sciences**

## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat LMD

### **Doctorat de 3<sup>ième</sup> Cycle**

**Spécialité :Chimie pour l'environnement**

**Filière : Chimie**

Par :

**KADECHE Abdelkader**

Thème :

### **Traitements des effluents industriels et urbains par différents matériaux**



Thèse soutenue le ..... 02 Mars 2022 ..... devant le jury composé de :

<b>N°</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
01	KAID M'hamed	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	RAMDANI Amina	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Directrice de thèse
03	TALEB Safia	Prof	Université de Sidi Bel-Abbès - Djillali Liabès	Co-directrice de thèse
04	DJELLOULI Hadja Mebarka	Prof	Université de Sidi Bel-Abbès - Djillali Liabès	Examinatrice
05	ADJDIR Mehdi	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	AMMAM Abdelkader	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

# **Remerciements**

*Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience afin d'achever ce travail.*

*J'adresse mes grands remerciements à ma directrice de thèse Mme **RAMDANI Amina**, Professeur à l'université Dr. MOULAY Tahar, pour l'encadrement et son encouragement durant toutes ces années. Je vous adresse toute ma reconnaissance pour votre patience, vos conseils avisés et pour la mise en valeur de mon travail. J'ai eu le privilège d'être votre étudiant pour son amabilité et sa confiance. Merci encore pour votre disponibilité et votre gentillesse.*

*Je tiens à remercier Mr **KAID M'hamed** Professeur à Université Dr. MOULAY Tahar et président du Comité de la Formation Doctorale CFD, option « Chimie pour l'environnement ». Merci infiniment pour votre contribution à l'accomplissement de ce parcours de recherche. Il m'honore en acceptant de présider le jury de la soutenance de cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à Mme **TALEB Safia** Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi-Bel-Abbès pour ces orientations et ses conseils.*

*Je tiens à remercier également Mme **H. Mebarka DJELLOULI**, professeur à l'université Djillali Liabes Sidi-Bel-Abbès pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*J'adresse mes chaleureux remerciement à Mr **ADJDIR Mehdi**, Professeur à l'université de Dr. MOULAY Tahar pour son soutien, sa gentillesse et son aide d'orientation pendant la réalisation de ma thèse et merci d'avoir accepté d'examiner et de juger cette thèse.*

*Je remercie profondément Mr **AMMAM Abdelkader** maitre de conférences -A- à l'université de Dr. MOULAY Tahar afin d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements aux Enseignants, Chercheurs, Collègues du Département de Chimie de l'université de Saida, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail sans oublier mon professeur **MILOUDI Safia**.*

# ***Remerciements***

*Je n'oublierai pas de remercier aussi mes amis : KRIM abdelhamid, SEHMI Abdelghani, BOUDOU Farouk, TABTI Hadja Alia, BOUCHIKHI Noria et SOUIDI Amel qui ont participé de manière constructive à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du laboratoire surtout Mme BOUDALI Soumia pour son aide pendant mon travail.*

*En dernier lieu, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille qui m'a toujours soutenue tout au long de cette période.*

## **Résumé :**

Les colorants textiles présentent souvent une charge polluante importante qui pose le plus de problèmes à l'environnement et la santé humaine. Pour éliminer ces composés toxiques, nous avons utilisé l'adsorption de deux colorants : l'un anionique, Coomassie Bleu Brillant (CBB) l'autre cationique, Vert Malachite (VM) et l'oxydation de ce dernier par les argiles pontées PILC-Fe et sodées Bent-Na. Ces argiles ont été synthétisées, puis caractérisées par différentes techniques : DRX, IRTF, BET et MEB-EDX. L'analyse par les différentes méthodes nous permet de confirmer l'intercalation des polycations de Fer dans l'espace interfoliaire. La capacité d'adsorption maximale pour les colorants CBB et VM est de 9,125, 5,517, 6,848 et 4,559 mg/g pour PILC-Fe et Bent-Na respectivement. Le maximum d'adsorption pour CCB et VM est obtenu à pH= 4,68 et 5,2 respectivement à une température ambiante. L'étude des isothermes et la cinétique d'adsorption montre que l'élimination du CBB et VM suit le modèle de Langmuir et du modèle cinétique pseudo second ordre. Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique. D'autre part, l'utilisation de l'argile pontée (PILC-Fe) montre un grand potentiel de propriétés comme catalyseur en présence du réactif oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la dégradation de colorant VM. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'oxydation du VM est rapide où l'équilibre est atteint au bout de 10 min avec un rendement atteint à 98.35 % pour la température de 40°C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51 mM, m (PILC-Fe)=0,01 g et pH=3. Les résultats obtenus de l'application biologique de ces matériaux hybrides sur les bactéries (Gram + et Gram -) semblent être prometteuses dans le domaine antimicrobien.

**Mots clés :** argile, adsorption, caractérisations, colorants, inhibiteur bactérien.

## **Abstract:**

Textile dyes often have a significant pollutant load which poses the most problems for the environment and human health. To eliminate these toxic compounds, we used the adsorption of two dyes: anionic Coomassie Brilliant Blue (CBB), cationic Green Malachite (VM) and the oxidation of the latter by the pillared clay PILC-Fe and the sodium clay Bent-Na. These clays were synthesized, then characterized by different techniques: XRD, IRTF, BET and SEM-EDX. The analysis by the different methods allows us to confirm the intercalation due polycations of iron in the interfoliar space. The maximum adsorption capacity for CBB and VM dyes is 9.125, 5.517, 6.848 and 4.559 mg/g for PILC-Fe and Bent-Na respectively. The adsorption maximum for CCB and VM is obtained at pH= 4.68 and 5.2 respectively at room temperature. The study of isotherms and adsorption kinetics shows that the elimination of CBB and VM follows the Langmuir model and the pseudo second order kinetic model. The thermodynamic quantities confirm that adsorption is a spontaneous and exothermic process of a physical type. On the other hand, the use of pillared clay (PILC-Fe) shows great potential properties as a catalyst in the presence of the oxidizing reagent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the degradation of VM dye. The results obtained showed that the rate of oxidation of the VM is fast where the equilibrium is reached after 10 min with an efficiency reached at 98.35% for the temperature of 40°C, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51 mM, m (PILC-Fe)=0,01 g et pH=3. The results obtained from the biological application of these hybrid materials on bacteria (Gram + and Gram -) seem to be promising in the antimicrobial field.

**Keywords:** clay, adsorption, characterizations, dyes, bacterial inhibitor.

## ملخص :

غالبًا ما تعتبر أصباغ المنسوجات وذلك لما تحمل من تهديد للبيئة وصحة الإنسان. للتخلص من هذه المركبات السامة، استخدمنا امتزاز اثنين من الأصباغ (CBB) Coomassie Brilliant Blue و (VM) cationic Green Malachite وأكسدة الأخير بواسطة الطين ذو الأعمدة PILC-Fe وطين الصوديوم Bent-Na. تم تصنيع هذه الطين، ثم تميزت بتقنيات مختلفة XRD و IRTF و BET و SEM-EDX. يسمح لنا التحليل من خلال الطرق المختلفة بتأكيد التقطيع المستحق لتعدد الحديد في الفضاء بين القطب. وتبلغ سعة الامتزاز القصوى لصبغات CBB و VM 9.125 و 5.517 و 6.848 و 4.559 ملغم/غرام لكل من PILC-Fe و Bent-Na على التوالي. يتم الحصول على الحد الأقصى للامتزاز لـ CBB و VM عند الرقم الهيدروجيني = 4.68 و 5.2 على التوالي في درجة حرارة الغرفة.

تظهر دراسة isotherms وحركية الامتزاز أن التخلص من CBB و VM يتبع نموذج Langmuir والنموذج الحركي من الدرجة الثانية الزانفة. تؤكد الكميات الديناميكية الحرارية أن الامتزاز هو عملية عفوية وطاردة للحرارة من النوع الفيزيائي. من ناحية أخرى، يُظهر استخدام الطين ذو الأعمدة (PILC-Fe) خصائص محتملة كبيرة كمحفز في وجود الكاشف المؤكسد H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> لتحلل صبغة VM. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل أكسدة VM سريع حيث يتم الوصول إلى التوازن بعد 10 دقائق بكفاءة تصل إلى 98.35٪ لدرجة حرارة 40 درجة مئوية، [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51 mM، m = 3 et pH = 3 (PILC-Fe). أخيرًا، تجربة إعادة استخدام واستعادة هذا الطين كمثبط بكتيري من أجل تقييم تأثير هذه المواد الهجينة على البكتيريا ( Gram+ و Gram- ) وتبدو واعدة في مجال مضادات الميكروبات.

**الكلمات المفتاحية :** الطين , الامتزاز , خصائص , أصباغ , مثبط بكتيري.

# Sommaire

<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Introduction Générale	01
Références bibliographiques	04
<b>Chapitre I</b>	
I. Pollution hydrique	06
I.1. Aperçue sur l'eau	06
I.2. Origine et nature de la pollution	06
I.3. Différents types de pollution d'eau	07
I.3.1. Pollution chimique	07
I.3.2. Métaux lourds	07
I.3.2.1. Aspects théoriques sur le Fer	07
I.3.2.1.1. Utilisation du fer	08
I.3.2.1.2. Toxicité du fer	08
I.3.2.2. Aspects théoriques sur le Cuivre	08
I.3.2.2.1. Où on trouve le cuivre ?	09
I.3.2.2.2. Impact du cuivre sur la santé et l'environnement	09
I.4. Colorants	10
I.4.1. Généralités	10
I.4.2. Classification des colorants	11
I.4.2.1. Classification chimique	11
I.4.2.1.1. Les colorants azoïques	11
I.4.2.1.2. Les colorants triphénylméthanes	12
I.4.2.1.3. Les colorants indigoïdes	13
I.4.2.1.4. Les colorants xanthènes	14
I.4.2.1.5. Les colorants anthraquinoniques	14
I.4.2.1.6. Les phtalocyanines	15
I.4.2.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés	15
I.4.3. Vert de malachite	16
I.4.3.1. Utilisation et Toxicité du Vert Malachite	17
I.4.4. Bleu brillant de Coomassie (R250)	18
I.4.4.1. Définition et Utilisations	18
I.5. Pollution biologique	19
I.5.1. C'est quoi une bactérie ?	19
I.5.2. Paroi cellulaire	20
I.5.3. Classification des bactéries	20
I.5.4. Différentes techniques d'activité antibactérienne	21
I.5.4.1. Technique de la diffusion en milieu gélosé	21
I.5.4.2. Technique de la dilution en milieu Mueller Hinton solide	21
I.5.4.3. Technique de la dilution en milieu Mueller Hinton liquide	21
I.6. Dépollution d'eau	21
I.6.1. Adsorption	22
I.6.2. Les étapes d'adsorption	22
I.6.3. Applications de l'adsorption	23
I.6.4. Types d'adsorption	23
I.6.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	24
I.6.5.1. Surface spécifique	24
I.6.5.2. Porosité	25
I.6.5.3. pH	25
I.6.5.4. Température	25

# Sommaire

I.6.5.5. Polarité	25
I.6.5.6. Nature de l'adsorbat	25
I.6.6. Cinétique d'adsorption	25
I.6.6.1. Modèle de Lagergren	26
I.6.6.2. Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire	26
I.6.6.3. Equation d'Elovich	27
I.6.7. Isothermes d'adsorption	28
I.6.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	29
I.6.8.1. Modèle de Langmuir	29
I.6.8.2. Isotherme de Freundlich	30
I.6.8.3. Isotherme de Temkin	30
I.6.8.4. Isotherme De Dubinin-Raduskevich	31
I.7 Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux	31
I.7.1. Généralités sur les POA	31
I.7.2 Les avantages de POA	32
I.7.3 Classification des POA	32
I.7.3.1 Procédés basés sur le réactif de Fenton	32
I.7.4 Performances des différents POA	33
I.8. Procédé Fenton en phase hétérogène	34
I.8.1. Catalyseurs solides contenant du fer	34
I.8.2. Minéraux du fer	35
I.9. Développement de catalyseurs de Fenton non-ferreux	36
I.10. Généralité sur les argiles	37
I.10.1. Introduction	37
I.10.2. Définition	38
I.10.3. Structure des argiles	38
I.10.4. Principaux types des argiles	39
I.10.5. Bentonite	40
I.10.6. Propriétés des bentonites	41
I.10.6.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	41
I.10.6.2. Colloïdalité	42
I.10.6.3. Surface spécifique	42
I.10.6.4. Hydratation et Gonflement	42
I.10.7. Argiles pontées	42
I.11 Conclusion	43
Références	44
<b>Chapitre II</b>	
II.1. Introduction	49
II.2. Diffraction des rayons X	49
II.2.1. Principe	49
II.3. La surface spécifique par la méthode de BET	51
II.3.1. Principe	51
II.3.2. Porosité	52
II.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge FT-IR	53
II.4.1. Principe	54
II.5. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDX)	54
II.5.1. Principe	55
II.6. Spectrophotométrie UV-Visible	55
II.6.1. Principe	55

# Sommaire

II.7 Conclusion	<b>56</b>
Référence	<b>57</b>
<b>Chapitre III</b>	
III.1. Introduction	<b>58</b>
III.2. Produits utilisés	<b>58</b>
III.3. Préparation des adsorbants	<b>59</b>
III.4. Purification de la bentonite brute	<b>59</b>
III.4.1. Sédimentation de l'argile	<b>59</b>
III.5. Préparation de l'argile sodée (Mont-Na)	<b>59</b>
III.6. Préparation des argiles pontée	<b>61</b>
III.7. Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)	<b>62</b>
III.8. Adsorption de Vert Malachite et Bleu Brillant	<b>62</b>
III.8.1. Adsorption du Vert Malachite	<b>62</b>
III.8.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	<b>63</b>
III.8.2. Adsorption du Bleu Brillant (CBB)	<b>64</b>
III.8.2.1. La courbe d'étalonnage du Bleu Brillant (adsorbat)	<b>65</b>
III.8.3. Protocole expérimentale d'adsorption de deux colorants cationique (Vert Malachite) et anionique (Bleu Brillant)	<b>66</b>
III.8.3.1. Préparation de la solution des colorants (VM et BB)	<b>66</b>
III.8.3.2. Cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Brillant	<b>66</b>
III.8.3.2.1. Influence de la masse	<b>66</b>
III.8.3.2.2. Influence du pH	<b>66</b>
III.8.3.2.3. Influence de Température	<b>67</b>
III.8.3.2.4. Effet de la concentration	<b>67</b>
III.8.3.2.4.1. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée	<b>67</b>
III.8.4. Les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ )	<b>68</b>
III.9. Protocole expérimentale d'oxydation	<b>68</b>
III.10. La demande chimique en oxygène (DCO)	<b>69</b>
III.10.1. Mode opératoire	<b>69</b>
III.11. L'activité antibactérienne	<b>69</b>
III.12. Conclusion	<b>70</b>
Références	<b>71</b>
<b>Chapitre IV</b>	
IV. Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées	<b>72</b>
IV.1. Introduction	<b>72</b>
IV.2. Résultats et discussion	<b>72</b>
IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	<b>72</b>
IV.2.2. Examen par la spectroscopie Infrarouge	<b>74</b>
IV.2.3. Analyse texturale (BET)	<b>75</b>
IV.2.4. Analyse morphologique MEB-EDS	<b>78</b>
IV.2.5. Point de charge zero $\text{pH}_{\text{PZC}}$	<b>82</b>
IV.3. Conclusion	<b>83</b>
Références	<b>84</b>
<b>Chapitre V</b>	
V.1. Introduction	<b>86</b>
Partie 01 : Etude de l'adsorption de deux colorants anionique (Bleu brillant de Coomassie) et cationique (Vert de malachite)	<b>89</b>

# Sommaire

V.2. Adsorption du colorant bleu brillant de Coomassie CBB	<b>89</b>
V.2.1. Effet du temps de contact	<b>89</b>
V.2.2. Effet de la masse d'adsorbant	<b>91</b>
V.2.3. Effet du pH	<b>91</b>
V.2.4. Etablissement des isothermes d'adsorption	<b>93</b>
V.2.5. Etude cinétique d'adsorption du colorant CBB	<b>97</b>
V.2.6. Etude thermodynamique	<b>98</b>
V.2.7. Mécanisme d'adsorption du colorant CBB	<b>99</b>
V.3. Adsorption du colorant Vert Malachite (VM)	<b>100</b>
V.3.1. Effet du temps de contact	<b>100</b>
V.3.2. Effet de la masse d'adsorbant	<b>102</b>
V.3.3. Effet du pH	<b>103</b>
V.3.4. Etablissement des isothermes d'adsorption	<b>104</b>
V.3.5. Etude cinétique d'adsorption du colorant VM	<b>106</b>
V.3.6. Etude thermodynamique d'adsorption	<b>107</b>
Partie 02: Etude de la dégradation oxydative du colorant Vert Malachite sur le support PILC-Fe	<b>109</b>
V.4. Effet du temps de réaction	<b>109</b>
V.5. Effet de l'ajout de l'oxydant H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>111</b>
V.6. Approche cinétique	<b>112</b>
V.7. Effet de la masse du catalyseur (PILC-Fe)	<b>114</b>
V.8. Effet de la température	<b>114</b>
V.9. Effet du pH	<b>115</b>
V.10. Demande chimique en Oxygène (DCO)	<b>117</b>
V.11. Evolution du pH du milieu réactionnel en fonction du temps de réaction	<b>119</b>
V.12. Mécanisme de minéralisation du colorant VM	<b>120</b>
Partie 03 : Etude biologique des matériaux synthétisés.	<b>123</b>
V.13. Lecture des résultats	<b>124</b>
V.14. Conclusion	<b>127</b>
Références	<b>129</b>
Conclusion générale	<b>129</b>

# *Liste des figures*

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
I.1	Structure des colorants azoïques.	12
I.2	Structure de triphénylméthanes.	13
I.3	Structure de l'indigoïdes.	13
I.4	Structure d'un colorant xanthène.	14
I.5	Molécule anthraquinone (9,10- dihydro -9,10- dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).	15
I.6	Structure de phtalocyanine.	15
I.7	Structure du Vert Malachite.	16
I.8	Structure d'une bactérie	19
I.9	Schéma représentatif de la différence entre les bactéries Gram-positif et Gram-négatif.	20
I.10	Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.	22
I.11	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	23
I.12	Classification des isothermes selon B.E.T	28
I.13	Structure de quelques matériaux support.	35
I.14	Les mécanismes d'activation de l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence des différents catalyseurs Fenton non-ferreux.	36
I.15	Couche tétraédrique	38
I.16	Couche octaédrique	39
I.17	Principaux types des argiles	40
I.18	Structure cristallographique de la montmorillonite	41
I.19	Représentation des étapes de synthèse des argiles intercalées et pontées	43
<b>Chapitre II</b>		
II.1	Schéma présentant le phénomène de diffraction des rayons X	50
II.2	Diffractionogramme des rayons X de Bentonite	50
II.3	Isothermes d'adsorption-désorption.	52
II.4	Spectre IR de bentonite	53
II.5	Image MEB de la bentonite	54
II.6	Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible	56
<b>Chapitre III</b>		
III.1	Représentation schématique de la synthèse du Bent-Na.	58
III.2	Représentation schématique de la synthèse du PILC-Fe	60
III.3	Détermination de $\lambda_{max}$ de la verte malachite	61
III.4	Courbe d'étalonnage de vert malachite.	61
III.5	Courbe de balayage du Bleu de Brillant.	62
III.6	Courbe d'étalonnage du Bleu Brillant.	63
<b>Chapitre IV</b>		
IV.1	Diffractionogramme des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).	73

## *Liste des figures*

<b>IV.2</b>	Spectre IR-TF des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).	<b>75</b>
<b>IV.3</b>	Isotherme d'adsorption-désorption N <sub>2</sub> des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).	<b>77</b>
<b>IV.4</b>	Des images de MEB-EDS des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).	<b>81</b>
<b>IV.5</b>	Détermination des points de charge nulle pour les bentonites Bent-Na et PILC-Fe.	<b>83</b>
<b>Chapitre V</b>		
<b>V.1</b>	L'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CBB par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.	<b>90</b>
<b>V.2</b>	Effet du pH sur l'adsorption du colorant CBB par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe	<b>91</b>
<b>V.3</b>	Isothermes d'adsorption du colorant CBB sur l'argile sodée Bent-Na.	<b>92</b>
<b>V.4</b>	Isothermes d'adsorption du colorant CBB sur l'argile pontée PILC-Fe	<b>95</b>
<b>V.5</b>	Mécanisme d'interaction possible proposé entre les colorants Na-Bent, PILC-Fe et CBB: (a) attraction électrostatique, (b) interactions dipôle – dipôle de liaison hydrogène, (c) liaison Yoshida H et (d) interactions d'empilement n- $\pi$ .	<b>95</b>
<b>V.6</b>	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant cationique VM par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.	<b>100</b>
<b>V.7</b>	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant VM par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.	<b>101</b>
<b>V.8</b>	Effet du pH du milieu sur l'adsorption du colorant VM par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.	<b>102</b>
<b>V.9</b>	Isothermes d'adsorption du colorant VM sur l'argile pontée PILC-Fe	<b>103</b>
<b>V.10</b>	Isothermes d'adsorption du colorant VM sur l'argile sodée Bent-Na	<b>105</b>
<b>V.11</b>	Cinétique de la dégradation du VM, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction ([VM]= 27.81 mg/L, T= 25°C, m(PILC-Fe)=10 mg, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 51mmol, pH <sub>i</sub> =3).	<b>105</b>
<b>V.12</b>	Evolution de la dégradation de VM en fonction du temps de réaction ([VM]= 27.81 mg/L, T= 25°C, m(PILC-Fe)=10 mg, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 51mmol, pH <sub>i</sub> =3).	<b>109</b>
<b>V.13</b>	L'efficacité du procédé de Fenton PILC-Fe pour différents colorants cationiques et anioniques	<b>110</b>
<b>V.14</b>	Effet de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur l'oxydation du vert malachite ([VM]=27.81mg/L, m(PILC-Fe)=10mg et t=10 min, T=25 °C)	<b>111</b>
<b>V.15</b>	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=10 min, T=25 °C)	<b>112</b>
<b>V.16</b>	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> =3, t=10 min)	<b>113</b>
<b>V.17</b>	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=10	<b>114</b>

## *Liste des figures*

---

	min et T=25 °C).	
<b>V.18</b>	Evolution du pH du milieu en fonction du temps de réaction	<b>115</b>
<b>V.19</b>	Mécanisme proposé pour la dégradation du colorant VM lors de la réaction Fenton.	<b>116</b>
<b>V.20</b>	Zones d'inhibition de l'activité antibactérienne des matériaux synthétisés contre les bactéries ( <i>E.Coli</i> , <i>S.aureus</i> et <i>B.enterococcus</i> )	<b>118</b>
<b>V.21</b>	Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction du temps lors du traitement par procédé réaction Fenton	<b>119</b>
<b>V.22</b>	Evolution du pH du milieu en fonction du temps de réaction	<b>120</b>
<b>V.23</b>	Mécanisme plausible pour la dégradation du colorant VM lors de la réaction Fenton.	<b>121</b>
<b>V.24</b>	Zones d'inhibition de l'activité antibactérienne des matériaux synthétisés contre les bactéries ( <i>E.Coli</i> , <i>S.aureus</i> et <i>B.enterococcus</i> )	<b>126</b>

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>I.1</b>	Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Malachite.	<b>17</b>
<b>I.2</b>	Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Bleu Brillant	<b>18</b>
<b>I.3</b>	principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	<b>24</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>III.1</b>	Les réactifs utilisés pendant la synthèse.	<b>58</b>
<b>III.2</b>	Caractéristiques des solutions pontantes préparées	<b>61</b>
<b>Chapitre IV</b>		
<b>IV.1</b>	Surface spécifique, porosité et taille des pores des échantillons Bent-B, Bent-Na et PILC-Fe	<b>77</b>
<b>Chapitre V</b>		
<b>V.1</b>	Comparaison de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant CBB avec différents adsorbants.	<b>90</b>
<b>V.2</b>	Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du colorant CBB par Bent-Na et PILC-Fe	<b>96</b>
<b>V.3</b>	Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption du colorant CBB par les deux types d'argiles Bent-Na and PILC-Fe.	<b>97</b>
<b>V.4</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de CBB par les deux types d'argiles sodée Bent-Na et pontée PILC-Fe	<b>99</b>
<b>V.5</b>	Comparaison de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant VM avec différents adsorbants.	<b>101</b>
<b>V.6</b>	Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du colorant cationique VM par Bent-Na et PILC-Fe	<b>106</b>
<b>V.7</b>	Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption du colorant cationique	<b>107</b>
<b>V.8</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant cationique VM par Bent-Na et PILC-Fe	<b>107</b>
<b>V.9</b>	Comparaison des performances du catalyseur PILC-Fe avec certains catalyseurs précédemment rapportés pour la dégradation du VM.	<b>110</b>
<b>V.10</b>	Différents matériaux argileux utilisés dans des applications antibactériennes	<b>123</b>
<b>V.11</b>	Résultats des tests antibactériens des matériaux synthétisés contre les différents types des bactéries.	<b>125</b>

## *Liste des abréviations*

---

Bent-Raw : argile brute;	IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;
Bent-Na : argile sodée;	PZC: Point charge zero;
PILC-Fe : argile pontée au Fer;	CBB: Colorant Bleu Brillant;
$\lambda_{\max}$ : La longueur d'onde d'absorption maximale;	VM: Vert de Malchite;
DRX : Diffraction des rayons X;	BM: bleu de méthylène;
IR : Spectroscopie infrarouge;	RC: Rouge Congo;
XRF : Spectrométrie de Fluorescence X;	RB: Rose Bengale;
( $\theta$ ): Angle incidente des rayons X ;	DCO: Demande chimique en Oxygène;
( $\lambda$ ) : Longueur d'onde ;	R% : Rendement d'adsorption.
BET : Breuner, Emmet ; Teller ;	
$S_{\text{BET}}$ : Surface spécifique ;	
$D_p$ : Diamètre des pores ;	
$V_p$ : Volume poreux ;	
XPS : Spectroscopie photoélectronique ;	
UV-visible : Ultraviolet visible ;	
$C_i$ : Concentration initiale ;	
$C_e$ : Concentration à l'équilibre ;	
$C_t$ : Concentration à l'instant t ;	
( $q_e$ ) : Quantité adsorbée à l'équilibre ;	
( $q_t$ ) : Quantité adsorbée à l'instant t ;	
( $q_m$ ) : Quantité adsorbée maximale ;	
$K_1$ : Constant de vitesse modèle pseudo-premier ordre ;	
$K_2$ : Constant de vitesse modèle pseudo-second ordre ;	
A : Absorbance ;	
$\Delta G$ : L'énergie libre;	
$\Delta H$ : Enthalpie;	
$\Delta S$ : Entropie;	

# Introduction Générale

# *Introduction Générale*

## **Introduction générale**

La pollution des eaux par les colorants textiles reconnue comme une question environnementale et écologique dans le monde, depuis les dernières années [1,2]. Par conséquent, leur présence et leur utilisation peuvent constituer une menace sérieuse pour la faune et la flore [3,4]. De nombreux colorants sont également connus pour être cancérigènes et peuvent produire d'autres maladies graves [5]. Les colorants sont des substances organiques colorées contenant de nombreuses variétés structurelles différentes et deux groupes fonctionnels principaux tels que les groupes chromophores ( $N_2$ , NO et  $NO_2$ ) et les groupes auxochromes ( $NR_2$ , NHR,  $NH_2$ , COOH et OH) [6,7]. Ils sont largement utilisés dans plusieurs industries, notamment l'alimentation, les cosmétiques et en particulier la teinture textile, en raison de leur stabilité chimique, facilité de synthèse et variété de couleurs [8, 9]. Aujourd'hui, plus de dix mille colorants sont facilement accessibles commercialement et sept tonnes de colorants sont produites chaque année [10]. La pollution des eaux contaminées par ces colorants a fait bien évidemment partie intégrante des préoccupations de plusieurs chercheurs, et devenue une politique de gestion qui s'est attachée tout d'abord à évaluer et hiérarchiser les eaux contaminées en fonction de leur niveau de pollution intrinsèque, potentiel ou avéré. L'approche actuelle de politique de gestion a évolué pour s'appuyer sur une évaluation des risques de pollution en fonction de l'utilisation des sites des eaux polluées. Elle met l'accent sur la recherche des techniques plus viables et alternatives pour le traitement de ces eaux usées textiles [22] : la coagulation et la floculation [11], la biodégradation [12], la filtration sur membrane [13], l'oxydation chimique [14], l'ozonation [15], la photocatalyse [16-18], l'échange d'ions [19], les méthodes électrochimiques [20] et enfin l'adsorption [9,21]. En effet, l'objectif de ce travail est de chercher une méthode performante de traitement de ces eaux usées pour lutter contre cette pollution et réduire le taux de toxicité de ces polluants.

L'adsorption et l'oxydation sont les méthodes les plus appropriées pour l'élimination des colorants organiques ; Elles sont devenues des méthodes analytiques de choix, très efficaces et simples dans leur utilisation [23, 24]. Leurs performances dépendent des caractéristiques chimiques et physiques de l'adsorbant et de l'adsorbant, de leur faible coût, de leur facilité d'application, de leur disponibilité, de leur surface élevée et de leur nature non toxique [25]. Récemment, les principaux matériaux utilisés avec succès comme approche importante pour résoudre le problème de la teinture des eaux usées sont les zéolites, l'alumine activée, les apatites, les boues, les biomasses, les résidus agricoles, les sous-produits industriels, le charbon activé et les argiles, etc. [26, 27].

## *Introduction Générale*

La recherche actuelle est ensuite orientée vers des procédés de traitement à faible coût utilisant des matériaux tels que les argiles, qui peuvent être une bonne alternative pour l'adsorption et la dégradation des colorants en raison de leurs propriétés physicochimiques, morphologie, surface élevée, meilleure performance et abondance [28-32]. En outre, les argiles naturelles possèdent de grandes capacités d'adsorption qui résultent d'une charge négative nette sur leur structure et attirent des composés organiques cationiques tels que l'élimination des colorants cationiques [24]. L'efficacité d'adsorption la dégradation peut être améliorée par des méthodes chimiques et physiques de traitement, de purification ou de modification [33,34]. Aujourd'hui, de nombreux chercheurs [35] s'intéressent à l'élaboration d'argiles à piliers. Ces argiles à piliers sont d'excellents adsorbants et catalyseur alternatifs et respectueux de l'environnement qui sont fortement utilisés pour éliminer les colorants des eaux usées et présentent également un potentiel d'adsorbants régénérés [36]. Les PILC sont principalement synthétisés par des cations échangés dans les feuilletts argileux avec des oligomères polycations simples ou mixtes telles que Fe, Cr, Al, Co, Cu, Zr, Al-Cu, Al-La, Al-Fe, Al-Si et Zr-Al [33,34]. L'échange de cations conduit à l'amélioration de l'espacement de l'argile basale qui est sensiblement plus grand que les argiles de départ [35, 37].

Aujourd'hui, ces matériaux hybrides semblent être une alternative plus économique qui ouvre de larges perspectives, afin d'envisager des applications dans des domaines très divers. Après leur utilisation comme agents adsorbants et catalyseurs. Il est utile aussi de les exploiter dans le domaine biologique en particulier l'activité antibactérienne comme inhibiteur. Dans cette étude, l'objectif principal est la préparation de Na-Bentonite (Na-Bent) et de Bentonite pontée au fer (PILC-Fe) pour comparer la performance et l'efficacité d'adsorption des deux adsorbants afin d'éliminer les deux colorants : colorant anionique noté Coomassie Bleu Brillant R-250 (CBB) et un autre colorant cationique noté Vert de Malachite (VM). Ensuite, une étude sur la dégradation du colorant cationique Vert de Malachite (VM) en utilisant le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Enfin, une réutilisation de nos matériaux produits après l'adsorption de deux colorants (VM et CBB) pour l'activité biologique antibactérienne.

Cette étude comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre contient trois parties qui sont :
  - ✓ La première partie consiste à une étude bibliographie sur la pollution de l'eau.
  - ✓ La deuxième partie est réservée aux généralités détaillées sur les colorants.

## *Introduction Générale*

- ✓ La troisième partie représente les notions générales sur les argiles et les méthodes de traitement : l'adsorption, le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et l'activité biologique antibactérienne.
- Le chapitre II est consacré à une étude générale des différentes méthodes de caractérisation de nos matériaux (DRX, IR, MEB-EDX-BET).
- Le chapitre III sera réservé pour détailler les différentes méthodes de caractérisation minéralogique morphologique et structurale des matériaux argileux utilisés dans ce travail. Ainsi, il représente le protocole d'élaboration de nos matériaux : la purification de l'argile locale de Maghnia ainsi que la synthèse de matériau hybride à base d'argile pontée, La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption, l'oxydation Fenton et enfin l'activité antibactérienne.
- Dans le chapitre IV, seront présentés et discutés les résultats issus des différentes caractérisations physico-chimique des matériaux argileux (Bent-Raw, Bent-Na et PILC-Fe) par les techniques décrites dans le chapitre précédent III: la microscopie électronique à balayage (MET), la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), BET et l'infrarouge (FTIR).
- Le chapitre V regroupe les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Une étude détaillée de l'adsorption de deux colorants (VM et CBB) sur les matériaux utilisés, les protocoles opératoires seront précisés avec une étude cinétique, une étude thermodynamique et les isothermes d'adsorption. La deuxième partie représente la dégradation du colorant VM en utilisant la réaction Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) suivie par une étude cinétique. Une étude complète sur l'effet de la structure moléculaire du colorant par adsorption sur le matériau hybride (PILC-Fe) et la dégradation du colorant VM lors de la réaction Fenton sont également étudiée par deux mécanismes proposés. Enfin un essai de réutilisation et valorisation de cette argile comme inhibiteur bactérien afin d'évaluer l'effet de ce matériau hybride sur les bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif.

Finalement, Cette étude est terminée par une conclusion générale qui est la synthèse des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

## *Introduction Générale*

### **Références**

- [1]. C. Li, H. Xia, L. Zhang, J. Peng, S. Cheng, J. Shu, S. Zhang, *Res. Chem. Intermed.* **44**, 2231 (2018)
- [2] Y.N. Kavil, Y.A. Shaban, S.S. Alelyani, R. Al-Farawati, M.I. Orif, M.A. Ghandourah, M. Schmidt, A.J. Turki, M. Zobidi, *Res. Chem. Intermed.* **46**, 755 (2020)
- [3]. P. Velmurugan, J. Shim, B.-T. Oh, *Res. Chem. Intermed.* **42**, 5937 (2016)
- [4]. M. Hasanpour, M. Hatami, *J. Mol. Liq.* **309**, 113094 (2020)
- [5]. Y. Liu, Y. Zhao, W. Cheng, T. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **579**, 766 (2020)
- [6]. M. Madhura, V. Gayathri, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **376**, 269 (2019)
- [7]. S. Thota, S.R. Tirukkavalluri, S. Bojja, *J. Catal.* **2014**, 1 (2014)
- [8]. M. Salleh, D. Khalid Mahmoud, W. Abdul Karim, W. Idris, *Desalination* **280**, 1 (2011)
- [9]. I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb, E.M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, *Desalin. Water. Treat.* **52**, 2654 (2014)
- [10]. B. Padhi, *Int. J. Environ. Sci.* **3**, 940 (2012)
- [11]. S.S. Moghaddam, M.A. Moghaddam, M. Arami, *J. Hazard. Mater.* **175**, 651 (2010)
- [12]. R. Saratale, G. Saratale, D. Kalyani, J.-S. Chang, S.P. Govindwar, *Bioresour. Technol.* **100**, 2493 (2009)
- [13]. J. Yun, Y. Wang, Z. Liu, Y. Li, H. Yang, Z.L. Xu, *Chemosphere* **259**, 127390 (2020)
- [14]. H.D. Bouras, Z. Isik, E.B. Arikan, N. Bouras, A. Chergui, H.C. Yatmaz, N. Dizge, *Biochem. Eng. J.* **146**, 150 (2019)
- [15]. A. Khataee, A. Fazli, F. Zakeri, S.W. Joo, *J. Ind. Eng. Chem* **89**, 301 (2020)
- [16]. R. Cherrak, M. Hadjel, N. Benderdouche, M. Adjdir, A. Mokhtar, K. Khaldi, A. Sghier, P.G. Weidler, *Silicon* **12**, 927 (2020)
- [17]. G. Sharma, A. Kumar, M. Naushad, A. Kumar, A. Al-Muhtaseb, P. Dhiman, A.A. Ghfar, F.J. Stadler, M.R. Khan, *J. Clean. Prod.* **172**, 2919 (2018)
- [18]. M. Naushad, G. Sharma, Z.A. Alothman, *J. Clean. Prod.* **241**, 118263 (2019)
- [19]. Z. Zhu, M. Zhang, F. Liu, C. Shuang, C. Zhu, Y. Zhang, A. Li, *J. Taiwan, Inst. Chem. E* **62**, 98 (2016)
- [20]. Ö. Gerçel, *Sep. Sci. Technol.* **51**(4), 711 (2016)
- [21]. T. Anirudhan, M. Ramachandran, *Process Saf. Environ. Prot.* **95**, 215 (2015)
- [22]. I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, A.H. Hamzaoui, *J. Mol. Struct.* **12235**, 128944 (2021)
- [23]. A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.I.H. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren, *J. Mol. Liq.* **256**, 395 (2018)

## *Introduction Générale*

- [24]. R.P. Chicinaş, H. Bedeleian, R. Stefan, A. Măicăneanu, *J. Mol. Struct.* **1154**, 187 (2018)
- [25]. N. Belhouchat, H. Zaghouane-Boudiaf, C. Viseras, *Appl. Clay Sci.* **135**, 9 (2017)
- [26]. S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, *Sustain. Mater. Technol.* **9**, 10 (2016)
- [27]. K. Bharathi, S. Ramesh, *Appl. Water Sci.* **3**, 773 (2013)
- [28]. M. Naushad, A.A. Alqadami, Z.A. AlOthman, I.H. Alsohaimi, M.S. Algamdi, A.M. Aldawsari, *J. Mol. Liq* **293**, 111442 (2019)
- [29]. T. Anithaa, P. Senthil Kumar, K. Sathish Kumar, *J. Water. Process. Eng.* **13**, 12 (2016)
- [30]. S. Wong, N. Abd Ghafar, N. Ngadi, F.A. Razmi, I.M. Inuwa, R. Mat, N.A.S. Amin, *Sci. Rep.* **10**, 2928 (2020)
- [31]. A. Ehsan, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen, *Water Sci. Technol.* **75**, 753 (2017)
- [32]. A.M. Georgescu, F. Nardou, V. Zichil, I.D. Nistor, *Appl. Clay Sci.* **152**, 44 (2018)
- [33]. G. Uyar, H. Kaygusuz, F.B. Erim, *React. Funct. Polym.* **106**, 1 (2016)
- [34]. K. Li, J. Lei, G. Yuan, P. Weerachanchai, J.-Y. Wang, J. Zhao, Y. Yang, *Chem. Eng. J.* **317**, 800 (2017)
- [35]. J. Aguiar, J. Cecilia, P. Tavares, D. Azevedo, E.R. Castellón, S. Lucena, I.S. Junior, *Appl. Clay Sci.* **135**, 35 (2017)
- [36]. W. Hamza, C. Chtara, M. Benzina, *Res. Chem. Intermed.* **41**, 6117 (2015)
- [37]. M. Iqbal, M. Abbas, M. Arshad, T. Hussain, A. Ullah Khan, N. Masood, M. Asif Tahir, S. Makhdoom Hussain, T. Hussain Bokhari, R. Ahmad Khera, *Pol. J. Environ. Stud.* **24**(6), 2745 (2015)

# Etude Bibliographique



## **I. Pollution hydrique**

### **I.1. Aperçue sur l'eau**

Elément majeur en monde minéral et biologique, l'eau est aussi le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine. A l'heure actuelle, l'utilisation globale de l'eau en incluant les usages domestiques, industriels et agricoles représente le chiffre impressionnant de 250 m<sup>3</sup> par ans et par individu. Et encore les pertes sont énormes de 100 m<sup>3</sup> pour les pays en voie de développement à 1500 m<sup>3</sup> pour les états unis. Il est donc certain que les besoins en eau pour l'humanité ne cesseront de croître. Ceci implique la nécessité de protection et traitement de l'eau pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limiter les rejets (polluant) dans le milieu aquatiques [1]

### **I.2. Origine et nature de la pollution**

Polluer l'eau d'une réserve superficielle ou profonde[2], c'est modifier ses caractéristiques naturelles (physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques) en rejetant certaines substances soit à l'état solide (matières en suspension), soit à l'état dissoute, susceptible ou perturber l'équilibre biologique du milieu en rendant toute vie animale et végétale aléatoire; et de rendre l'eau impropre à toute réutilisation ultérieure (production d'eau destinée à la consommation humaine, usage industriel...).

L'être humain est pollueur, certes. Les industriels rejettent un bon nombre de substances qui polluent les rivières et les nappes d'eau, parfois d'une manière d'autant plus pernicieuse que l'on n'en connaît pas les effets à long terme.

Il est tout aussi vrais que par nos lavabos, nos éviers, nos salles de bains, par exemple, passe chaque jour une pollution proportionnelle au nombre d'habitants. Elle consiste essentiellement des matières organiques biodégradables, des germes pathogènes qui causent des épidémies et aussi des produits chimiques.

Or, si on veut arrêter la progression de la pollution industrielles, on doit diminuer dans l'absolu, la pollution domestique qui augmente avec la croissance très vite de la population et les concentrations urbaines...à moins que nous prenions conscience ce qui nous oblige à prendre conscience du danger qui menace l'humanité toute entière et modifier la consommation d'eau même par des petits gestes (par exemple: éviter l'abus de détergents).

Et même si l'agriculture est indiscutablement la gardienne de la nature, elle aussi l'origine de certaines pollutions. C'est le cas des gros élevages des porcs et de bovins notamment, où on utilise les engrais chimiques, les pesticides et autres produits qui protègent les différentes cultures (blé, fruits, légumes) pour faciliter la vie des agriculteurs.

Ces produits peuvent polluer les nappes d'eau par infiltration et les rivières par lessivages et ruissellement en période de pluie.

### **I.3. Différents types de pollution d'eau**

Selon lanature des polluants, on distingue trois sortes de pollution :

#### **I.3.1. Pollution chimique**

La pollution chimique est due aux rejets industriels qui transportent des produits chimiques toxiques (les matières organiques, les éléments minéraux (phosphoriques et nitriques), les hydrocarbures, les métaux lourds).

#### **I.3.2.Métaux lourds [3, 4]**

Connus aussi sous la notion d'éléments-traces métalliques. Ce sont des matériaux naturels abondants dans l'environnement. Ils possèdent plusieurs définitions mais d'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis par les propriétés suivantes :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z = 11$ ).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

##### **I.3.2.1. Aspects théoriques sur le Fer**

Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** dont le numéro atomique est **26**. C'est le métal le plus courant utilisé dans la vie quotidienne, sous forme pure ou alliage. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Il forme les aciers en présence du carbone et avec d'autres éléments d'additions, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés dumatériau.

Les vitamines et les minéraux, les oligoéléments sont indispensables à notre organisme en raison de la présence du Fer. Ce dernier est évidemment l'un des plus important composant essentiel de l'hémoglobine, il permet aux globules rouges de transporter l'oxygène indispensable à nos cellules[5].

**I.3.2.1.1. Utilisation du fer**

Le fer est principalement employé dans l'industrie sous forme d'acier [6]. On le trouve :

- Dans la construction métallique.
- Dans la construction automobile (carrosserie de voiture),
- Dans l'emballage (boîtes de conserve, canettes) et il est aussi utilisé en électronique pour fixer les informations analogiques sur des supports appropriés (bande magnétique, cassette audio)
- En pharmacie : le fer est utilisé en tant que médicament, Il est utilisé dans les cas de carences en fer (dites « carence martiale ») pouvant provoquer une asthénie, voir une anémie ferriprive. Il peut être donné par voie orale ou en injection.
- En chimie : comme catalyseur (procédées d'oxydation avancée) traitement des eaux usées (coagulation /floculation).

**I.3.2.1.2. Toxicité du fer**

Un excès de fer dans l'organisme entraîne dans la plupart du temps l'hémochromatose, qui se produit par des dépôts importants de fer dans les tissus. La plupart de ces dépôts de fer se forment au niveau du foie et du pancréas et peuvent conduire à une cirrhose du foie et le diabète [7].

L'excès du métal de fer peut aussi engendrer des troubles hormonaux, des douleurs abdominales, de l'asthénie, des douleurs articulaires, de l'ostéoporose, des dépressions et des maladies cardiaques diverses [8].

Des études antérieures affirment que l'aluminium et le fer, au fil des années, s'accumulent dans le cerveau [9]. Le fer est un pro-oxydant, ce qui explique que les gens ont donc un taux de fer plus important tout au long de leur vie, et subissent un stress oxydatif qui raccourcira leur durée de vie.

**I.3.2.2. Aspects théoriques sur le Cuivre**

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerai de cuivre natif, de minerai oxydé ou sulfuré [10]. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques [11]. Il peut se trouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ioniques ou des complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.).

En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [12, 13].

#### **I.3.2.2.1. Où on trouve le cuivre ?[12]**

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre est essentiel au développement de la vie sur terre. Il s'agit du plus ancien métal utilisé par l'homme (traces de fusion du cuivre dans des fours datant d'il y a 7000 ans).

Il est noté dans la littérature qu'un pourcentage 98% du métal de cuivre est employé sous forme du corps simple métallique ou en alliage, en raison de ses propriétés physiques : malléabilité, ductilité, conductivité et résistance à la corrosion. On le trouve généralement dans :

- Les équipements électriques et électroniques (électroaimants, relais, barres de distribution, commutateurs, circuits imprimés)
- La fabrication des radiateurs pour ordinateurs, des tubes à vide, des tubes à rayons cathodiques, Bijoux et instruments de musique
- L'architecture : toitures, paratonnerres
- Composés chimiques : compléments alimentaires et fongicides pour l'agriculture (sulfate de cuivre, carboxylates de cuivre)
- La médecine : fabrication de composés antimicrobiens, marqueur radioactif, fabrication de certains stérilets.

#### **I.3.2.2.2. Impact du cuivre sur la santé et l'environnement**

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie, Le cuivre est aussi - à dose plus élevée et sous ses formes oxydées un puissant poison pour l'homme et très toxique pour la santé humaine, comme - à des doses parfois infimes - pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide et biocide [14]. Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères [15].

## **I.4. Colorants**

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [16]. Les matières colorantes se caractérisent par leurs capacités à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ; par transmission ou diffusion ; résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène dont l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur n'est intense.

### **I.4.1. Généralités**

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation[17, 18].

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [17].

## **I.4.2. Classification des colorants**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

### **I.4.2.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupement chromophores

#### **I.4.2.1.1. Les colorants azoïques**

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Grises qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par Gries en 1858 [19].

Suivant le nombre de chromophores « azo » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [20, 21].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [22].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

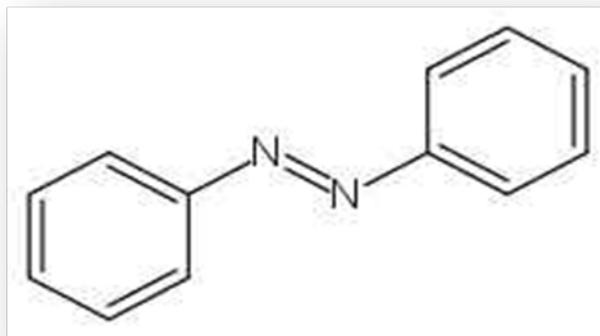


Figure .I.1. Structure des colorants azoïques. [23]

#### I.4.2.1.2. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. Le triphénylméthane permet de réaliser la synthèse d'un nombre plus important de dérivés essentiellement des colorants basiques (vert malachite, violet cristallisé, etc.) Et des colorants acides.

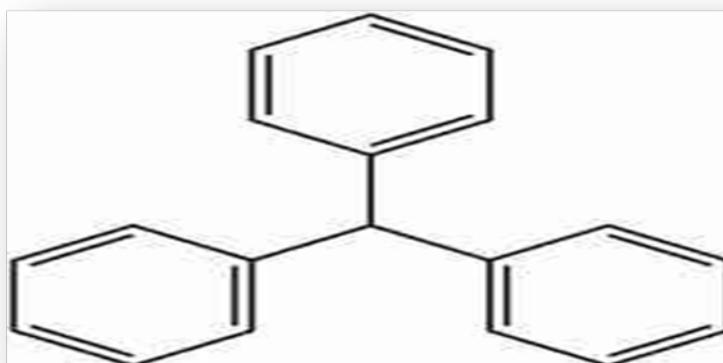


Figure .I.2. Structure de triphénylméthanés. [24]

#### I.4.2.1.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [22]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

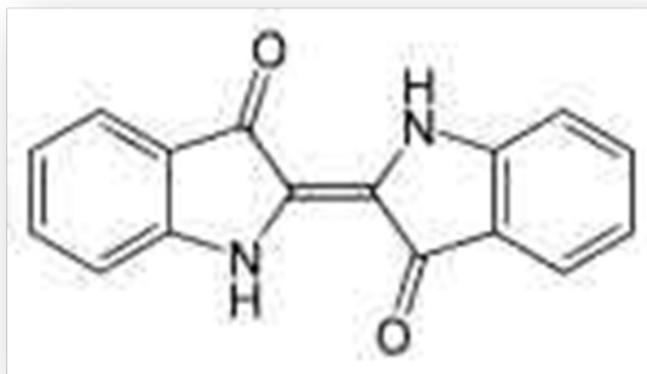
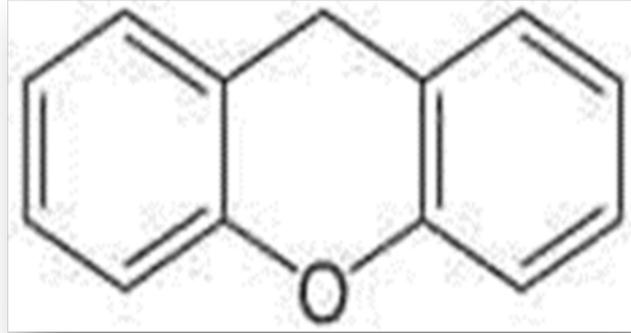


Figure .I.3. Structure de l'indigoïdes. [25]

#### I.4.2.1.4. Les colorants xanthènes

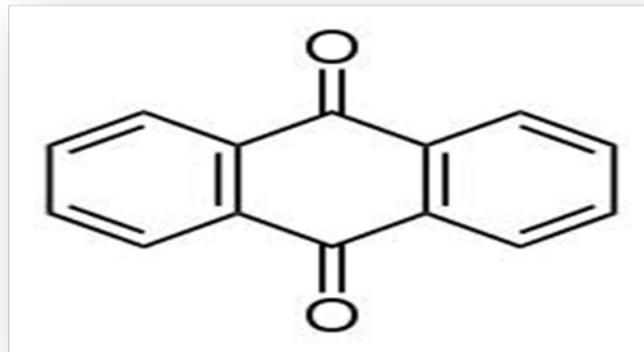
Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [26, 27].



**Figure .I.4.** Structure d'un colorant xanthène. [28]

#### I.4.2.1.5. Les colorants anthraquinoniques

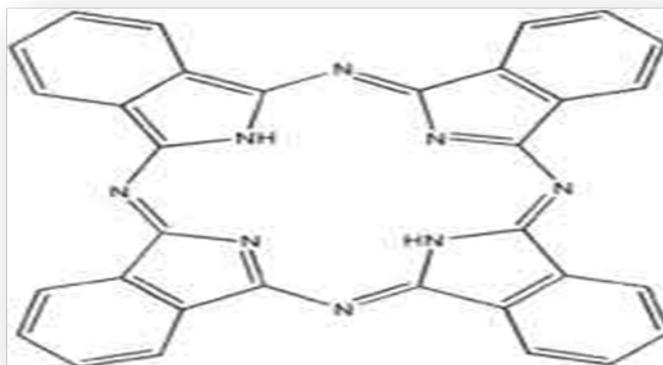
Ce sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [29].



**Figure .I.5.** Molécule anthraquinone (9,10- dihydro -9,10- dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène). [30]

#### I.4.2.1.6. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments .



**Figure .I.6.** Structure de phtalocyanine. [31]

#### I.4.2.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils 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).

#### I.4.3. Vert de malachite

Le Vert de Malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du Vert de Malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du Vert de Malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le Vert

de Malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [32].

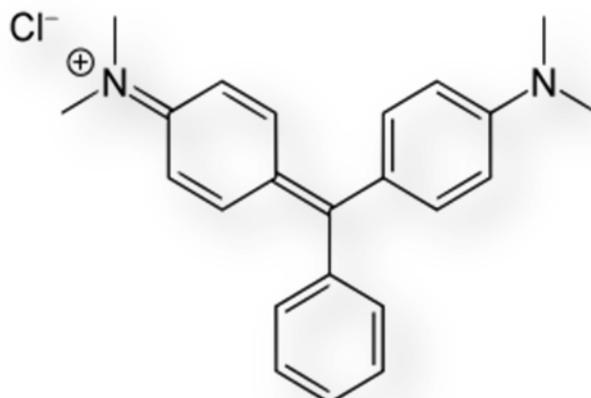


Figure .I.7. Structure du Vert Malachite. [33]

Tableau. I.1: Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Malachite.

Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$	Propriétés physiques	
Nom UICPA	4-[(4-diméthylaminophényl)- phényl-méthyl]- N,N-diméthyl-aniline	Masse molaire	364.911g/mol
		pKa	: $pK_{a1} : 1,3$ $pK_{a2} : \text{environ } 12,5$
		Solubilité	110 g/L H <sub>2</sub> O (24 °C forme oxalate)
Apparence	Cristaux vert foncé		

#### I.4.3.1. Utilisation et Toxicité du Vert Malachite

La malachite verte 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 [34, 35]. Il est aussi utilisé comme :

- \* Antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [36].
- \* Agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [37].
- \* Désinfectant médical [37].

Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au niveau du foie. Cependant, en raison de la facilité de sa préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique. Le colorant, qui est libéré en milieu aquatique sans traitement, inhibe le développement des animaux et des plantes aquatiques par le blocage de pénétration de la lumière du soleil [38].

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 [38].

Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [36].

Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [37].

#### **I.4.4. Bleu brillant de Coomassie (R250)**

##### **I.4.4.1. Définition et Utilisations**

Bleu de Coomassie® brillant R250, Hydrogéné[4-[4-(p-ethoxyanilino)-4'-[éthyl(m-sulfonatobenzyl)amino]benzhydrylène]cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène](éthyl)(m-sulfonatobenzyl)ammonium sel de monosodium.

Le bleu de Coomassie est un colorant bleu communément employé pour colorer les protéines. Il se lie supposément aux protéines via physisorption aux acides aminés basiques (principalement l'arginine) et aux aromatiques.

**Tableau I.2** :Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant

Bleu Brillant

Structure	
Formule brute	$C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$
Masse Molaire (g/mol)	825,98 g/mol
Solubilité	20 g/l (H <sub>2</sub> O, 30 °C)
Point de fusion	174 – 180 °C
Température de stockage	Température ambiante

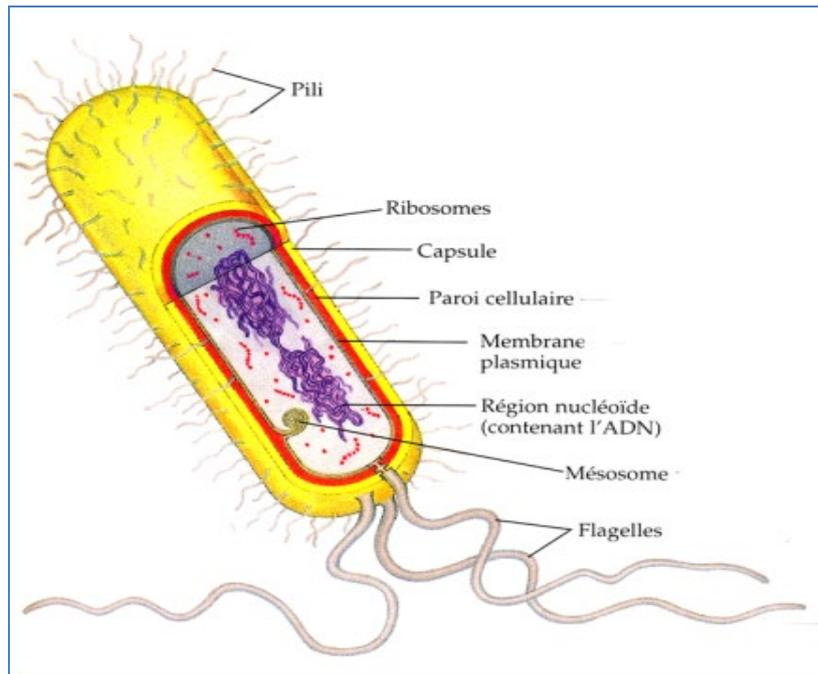
Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans l'effluent industriels ou domestiques, l'adsorption et l'oxydation sont parmi ces techniques. Elles sont considérées comme une technologie plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans le traitement des eaux usées.

### I.5. Pollution biologique

Elle est liée à des micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, champignons) existantes dans l'eau. Cette pollution se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux.

#### I.5.1.C'est quoi une bactérie ?

Une bactérie est un micro-organisme unicellulaire Elle fait moins de 500 microns et n'est visible qu'au microscope optique [39]. Une sorte de bactérie Il est composé d'une cellule et vit en groupe. Elle peut vivre sans oxygène (anaérobie) ou Uniquement dans des conditions aérobies (aérobie). Les bactéries contient 70% d'eau, 55% Protéines, 10 % de lipides, 3 % de lipopolysaccharides, 3 % de peptidoglycane, 40 % Ribosomes et 3% d'ADN[39].



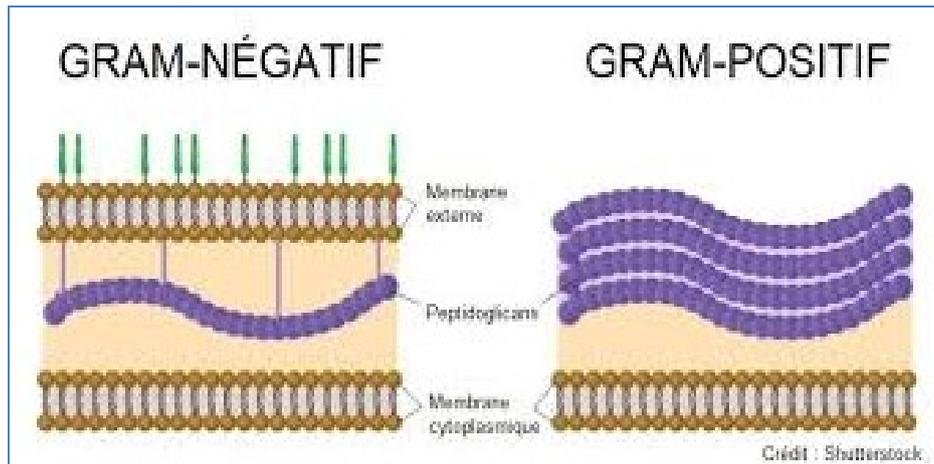
**Figure I.8.** Structure d'une bactérie

### I.5.2. Paroi cellulaire

C'est un boîtier robuste qui assure l'intégrité des bactéries, malgré la haute pression osmotique dans le cytoplasme de la bactérie, la bactérie n'éclate pas en raison de cette paroi. La partie commune à toutes les parois bactériennes est le peptidoglycane qui est composé des chaînes glucidiques reliés les uns aux autres [40].

### I.5.3. Classification des bactéries

On peut classer les bactéries selon le type de leurs parois cellulaires en deux parties, les bactéries à Gram-positif et les bactéries à Gram-négatif. Dans les bactéries à Gram-positif, les parois contiennent de 90% de peptidoglycane, les liaisons liées entre les chaînes glucidiques sont nombreuses. Par contre, les bactéries à Gram-négatif ne contiennent qu'une couche mince des peptidoglycanes et par conséquent des faibles liaisons sont liées entre les chaînes glucidiques [40].



**Figure. I.9.** Schéma représentatif de la différence entre les bactéries Gram-positif et Gram-négatif.

Les bactéries peuvent être classées en fonction des résultats de la coloration de Gram. Cette méthode est basée sur la coloration des bactéries avec un colorant « le cristal violet », le diode et un alcool. Elle permet de donner des informations sur la nature des parois de chaque suspension étudiée en se basant sur la couleur obtenue après la coloration.

La décoloration du cytoplasme bactérien après l'ajout d'alcool confirme le passage d'alcool à travers la paroi cellulaire. Ce phénomène confirme aussi que cette paroi est pauvre en peptidoglycane donc les bactéries sont Gram-négatives. Par contre, les bactéries à Gram-positif restent violettes, c'est-à-dire que l'alcool ne traverse pas la paroi cellulaire, car cette dernière est riche en peptidoglycane.

Les matériaux agissent sur les bactéries en perturbant quelques fonctions essentielles ou en tuant ces bactéries. L'activité antibactérienne de ces matériaux est testée à l'aide d'un test biologique. En effet, les zones d'inhibition apparaissent comme des « halos » autour du matériau ce qui signifie que la croissance des bactéries a été inhibée par le matériau dans cette région. Par contre, le sombre autour des matériaux signifie que les bactéries sont actives dans cette région et ne sont pas inhibées par le matériau. [40, 41].

#### **I.5.4. Différentes techniques d'activité antibactérienne**

##### **I.5.4.1. Technique de la diffusion en milieu gélosé**

Dans cette méthode, le dépôt de matériau se fait soit sur la surface ou dans des puits, ou par utilisation des disques de papiers imprégnés dans une solution contenant le matériau. Après un certain temps, le matériau se diffuse dans le milieu de culture gélosé et la multiplication des bactéries va se produire. Une compétition s'installe entre le matériau et les

bactéries. Le diamètre des zones d'inhibition sera déterminé à l'aide d'une règle graduée en mm.

#### **I.5.4.2. Technique de la dilution en milieu Mueller Hinton solide**

Ce test consiste à ensemencer des bactéries sur le milieu Mueller Hinton solide contenant différentes concentrations de matériau. Après incubation, on examine macroscopiquement la croissance bactérienne, dans chaque boîte, qui se traduit par la présence de colonies[40].

#### **I.5.4.3. Technique de la dilution en milieu Mueller Hinton liquide**

Cette technique consiste à incorporer les matériaux dans le milieu nutritif liquifié (Muller Hinton). Après la solidification de ce milieu, les bactéries sont déposées sur toute la surface de gélosé[41].

### **I.6. Dépollution d'eau**

C'est l'élimination ou la diminution des quantités des substances et des microorganismes polluantes à l'eau pour la rendre une eau de bonne qualité et utilisable pour les organismes vivants sans danger. Il existe 3 méthodes de traitement pour la dépollution d'eau : biologique (traitement en aérobie et traitement en anaérobie), physique (coagulation, floculation et l'adsorption) et chimique (la technique complexométrique, la résine échange d'ions et l'oxydation chimique pour les composés organiques dangereux).

#### **I.6.1. Adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles et aussi une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Certains matériaux minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques[42]. En outre, la désorption est un autre phénomène qui présente la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. Le solide dans l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat[43].

#### **I.6.2. Les étapes d'adsorption**

Le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite, très rapide
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide

3. Diffusion dans le volume poreux, lente

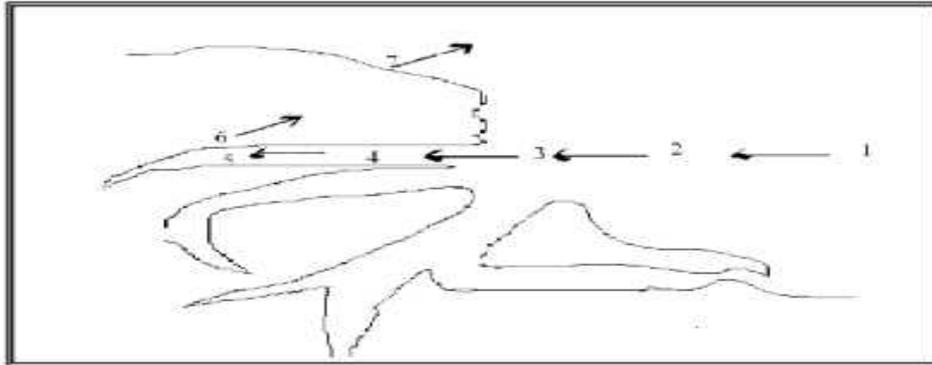
4. Adsorption en surface, très rapide

5. Diffusion de l'adsorbat en surface.

6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide.

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est à dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide).

(Figure. I.10)



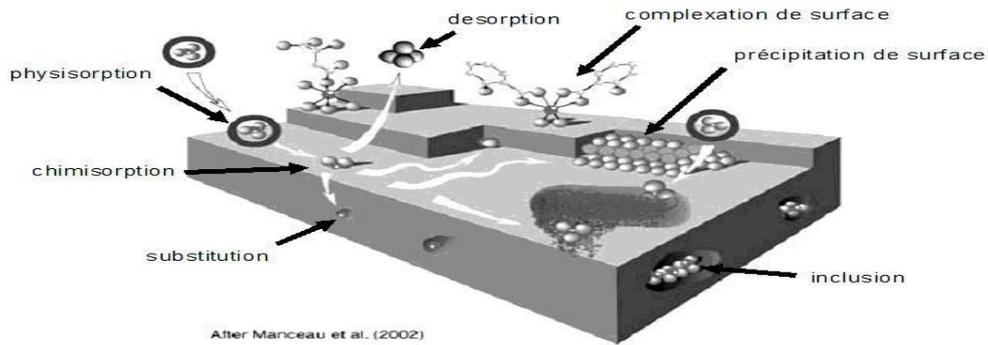
**Figure. I.10.** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse.

### I.6.3. Applications de l'adsorption

- ✓ Élimination des métaux lourds.
- ✓ l'élimination de polluant dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.
- ✓ le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les gouttes et odeurs résiduelles.
- ✓ purification de divers produits pétroliers.
- ✓ la décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales ou animales.
- ✓ La catalyse de contact.
- ✓ La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- ✓ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.

### I.6.4. Types d'adsorption

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature.



**Figure. I.11.** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l’interface solide/liquide.

Le tableau I.3. représente les différents types d’adsorption (la chimisorption et la physisorption)[44].

**Tableau. I.3.**principales différences entre l’adsorption physique et l’adsorption chimique.

<i>Propriété</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Type	Physique (physisorption)	Chimique (chimisorption)
Des interactions électrostatiques	Forces de Van Der Waals.	Ionique ou covalente
Chaleur d’adsorption	Environ 5Kcal/mol	Environ 10Kcal/mol
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide.	Grande	Petite
la vitesse d’adsorption.	Rapide	Lente
Les énergies de liaison.	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Prise de saturation	Phénomènes multicouches	Phénomènes monocouches
Nature de adsorbât	La quantité d’adsorbât enlevée dépend davantage de l’adsorbât que sur l’adsorbant	dépend de l’adsorbant et de l’adsorbât

**I.6.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après[45]:

**I.6.5.1. Surface spécifique**

C'est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbât par unité de masse d'adsorbant; elle comprend la surface externe qui est composée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait qu'en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant. L'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe.

**I.6.5.2. Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

**I.6.5.3. pH**

Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides, Le pH a parfois un effet essentiel sur les caractéristiques de l'adsorption, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

**I.6.5.4. Température**

L'adsorption est un processus exothermique et parfois endothermique et son déroulement doit être favorisé soit par l'abaissement ou bien l'augmentation de la température.

**I.6.5.5. Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, phénol....etc) est nécessaire avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Elle est par contre négligeable avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

### I.6.5.6. Nature de l'adsorbat

La structure chimique des corps influence l'adsorption. Les composés aromatiques s'adsorbent par contre aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone; le groupe hydroxyle abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption.

### I.6.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique chimique est une science qui traite de la manière (mécanisme) et de la vitesse des réactions chimiques. Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- ❖ Prédire les facteurs qui peuvent influencer la vitesse : température, pression, concentration, présence d'un catalyseur.....
- ❖ Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires. Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

Dans ces modèles, différents modèles de recherche cinétique ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme d'adsorption.

#### I.6.6.1. Modèle de Lagergren

Le pseudo-premier ordre dont l'équation est donnée par [46, 47]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq I.1}$$

Dont :

$q_e$  : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  : la quantité du colorant adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_1$  : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

Le pseudo-deuxième ordre dont l'équation de ce modèle est donnée par [48, 49]:

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t) \quad \text{Eq I.2}$$

Dont :

$K_2$  : la constante de vitesse pseudo-2<sup>ème</sup> ordre ( $\text{g. mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

$h = K_2 \cdot q_e^2$  : la vitesse initiale de diffusion ( $\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

#### I.6.6.2. Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement. Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules gaz ou liquide.

Le transfert d'une phase liquide vers une phase solide se fait en plusieurs étapes :

1. La diffusion externe qui correspond au transfert des molécules de la phase liquide du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. La diffusion interne qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. La diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

Le paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante [48,50]:

$$q_t = K_{\text{int}}^{1/2} + C \quad \text{Eq I.3}$$

- C : l'ordonnée à l'origine
- $K_{\text{int}}$  : la constante de vitesse de diffusion intra particulaire.

### I.6.6.3. Equation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes. La forme linéaire de cette équation [51, 52]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad \text{Eq I.5}$$

Où :

$\alpha$ : le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$\beta$  : la constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ )  
 $t_0 = 1/(\alpha \cdot \beta)$  en min.

Dans la littérature, l'adsorption à l'interface liquide/solide est une réaction locale dans les pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, etc.).

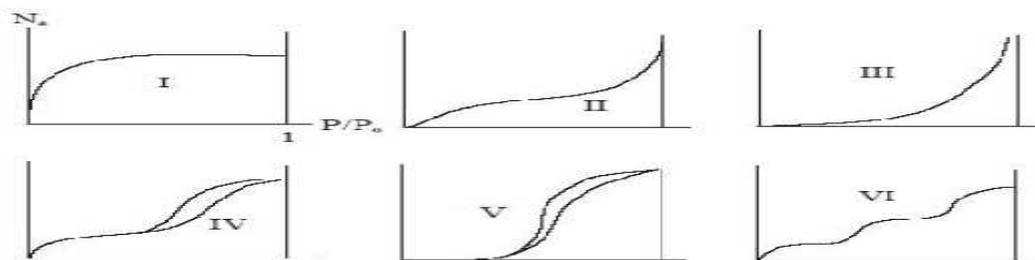
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) dite réaction de surface.

### I.6.7. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la concentration du composé adsorbable à l'équilibre ( $Q_e = f(C_e)$ ), à une température donnée. Nous pouvons s'exprimer la quantité adsorbée à l'équilibre dans différentes unités; Nous utilisons essentiellement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse (la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide).

Des chercheurs développent des modèles d'isothermes d'adsorption qui ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET).

La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.



**Figure. I.12.** Classification des isothermes selon B.E.T

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.
- Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.
- Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mesopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

- Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène

### I.6.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

#### I.6.8.1. Modèle de Langmuir

Les concentrations adsorbées en solution sont liées par la relation [51,52]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq I.6}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$ : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$q_m$ : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

$b$  : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- L'absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq I.7}$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :

$C_e/q_e = f(C_e)$ , ce qui nous permettra d'accéder aux constantes  $q_m$  et  $b$ .

### I.6.8.2. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich a développé un modèle d'une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur  $1/n$  d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante [53, 54]:

$$q_e = KC_e^n \quad \text{Eq I.8}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

$k$  : Constante de Freundlich (L/g).

$n$  : Intensité d'adsorption, «  $n$  » est généralement compris entre 0 et 1, pour  $n = 1$ , l'isotherme est linéaire.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad \text{Eq I.9}$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons avoir une droite dans le système de coordonnées  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $n$  et  $K$ .

### I.6.8.3. Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [55]. L'isotherme de TEMKIN est exprimée sous la forme [56, 59].

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T C_e) \quad \text{Eq I.10}$$

La constante de TEMKIN relative à la chaleur de sorption et  $K_T$  (Lg-1), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale

Ou sous la forme :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad \text{Eq I.11}$$

$$\left\{ \text{avec } B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q} \right\}$$

#### I.6.8.4. Isotherme De Dubinin-Raduskevich :

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par DUBININ et RADUSHKEVICH en 1947. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [56]. L'équation est exprimée comme suit [58, 59]:

$$q_e = q_m \exp(-K_D \varepsilon^2) \quad \text{Eq I.12}$$

L'équation (I.12) peut être linéarisée sous forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - K_D \varepsilon^2 \quad \text{Eq I.13}$$

Avec  $q_m$ , la capacité maximum théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide et  $\varepsilon$ , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq I.14}$$

### I.7 Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux

#### I.7.1. Généralités sur les POA

En 1987, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont définis par Glaze comme suit : «le Procédé d'Oxydation Avancée (POA) est un procédé pour traiter les eaux sous les conditions des pressions et des températures ambiantes qui engendrent des quantités suffisantes des radicaux très réactifs (notamment des radicaux hydroxyles) pour purifier les eaux» [60]. Pendant les dernières décennies, le POA a été largement étudié à l'échelle du laboratoire (Fig. 2), et à l'échelle d'unité pilote semi-industrielle (études de faisabilité sur sites, évaluations technico-économique). Ce procédé est adéquat surtout pour traiter des effluents contenant des produits biologiquement intraitables, toxiques et/ou non biodégradables. Il peut également être utilisé comme un prétraitement pour améliorer la biodégradabilité de certains composés [61].

#### I.7.2 Les avantages de POA

Les POA présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés classiques tels que [62] :

- ❖ Génération dans le milieu d'espèces hautement réactives et oxydantes telles que les radicaux OH-hydroxyles. Ces radicaux ont l'avantage d'être moins sélectifs et de réagir rapidement avec la plupart des composés organiques.
- ❖ Minéralisation complète des polluants organiques dans les eaux usées à haute teneur en DCO (DCO > 10 g/L) en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et ions inorganiques, contrairement aux techniques conventionnelles.

- ❖ Facile à mettre en œuvre et à faible coût.
- ❖ Transformer les polluants résistants au feu en produits biodégradables qui peuvent être recyclés de manière plus économique tels que : B. Un traitement biologique peut être effectué.
- ❖ Aucun désinfectant toxique ou agent oxydant tel que le chlore n'est utilisé.

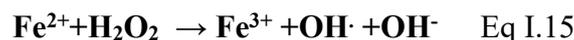
### I.7.3 Classification des POA :

- ❖ Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) peuvent être classés en quatre types :
- ❖ Procédés basés sur le traitement à l'ozone ( $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ),
- ❖ Procédés à base du réactif de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ),
- ❖ Procédés à base des semi-conducteurs tels que la photocatalyse (ex.  $TiO_2/UV$ )
- ❖ Procédés basés sur l'électro-oxydation.

Dans un premier temps, nous allons présenter les mécanismes généraux intervenants dans chaque procédé, afin de montrer leurs avantages et inconvénients.

#### I.7.3.1 Procédés basés sur le réactif de Fenton :

Bien que la découverte du réactif de Fenton ait été à la fin de 19<sup>ème</sup> siècle, son application en POA n'a été expérimentée qu'à la fin des années 1960 pour la dégradation des polluants organiques [63]. Le système de Fenton classique est un mélange de deux réactifs, le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ). La principale réaction du procédé Fenton repose sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques (notamment du fer) pour engendrer des espèces radicalaires (radicaux hydroxyles) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (Eq I.15) [64].



La réaction suivante résume la régénération des ions  $Fe^{2+}$  après la réaction des ions de  $Fe^{3+}$  formés avec le peroxyde d'hydrogène :



Les autres métaux qui ont deux états ou plus d'oxydation (communément des métaux de transition), tels que Cr, Ti, Al, Cu, Co, Mn, peuvent initier des réactions de décomposition de  $H_2O_2$  (équation I.16). Dans certains cas, notamment pour le cuivre et le manganèse, un effet synergique peut être mis en évidence [65].



#### **I.7.4 Performances des différents POA**

Pour chaque cible, l'efficacité de chaque système d'oxydation avancée dépend de nombreux facteurs par exemple :

- ❖ Qualité de l'eau à traiter. Cela dépend de sa source, de sa composition et de sa concentration en contaminants.
- ❖ intensité et la pénétration des UV dans les processus photochimiques ;
- ❖ Doses de réactifs (catalyseurs solides, oxydants chimiques) qui affectent la vitesse de diverses réactions et le transfert de matière.
- ❖ Géométrie et dimensions du réacteur qui affectent la qualité du contact et le temps de réaction.

Depuis son introduction sur le marché dans les années 1970, plus de 150 installations de procédés d'oxydation avancés ont été mises en œuvre à l'échelle industrielle. Les domaines d'application de ces méthodes sont donc divers et couvrent une large gamme de contaminants tels que les pesticides, les colorants textiles, les composés organiques volatils (COV), les solvants, les explosifs et les cyanures [66, 67]. Cependant, le développement de ces procédés dans le domaine du traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts d'exploitation associés.

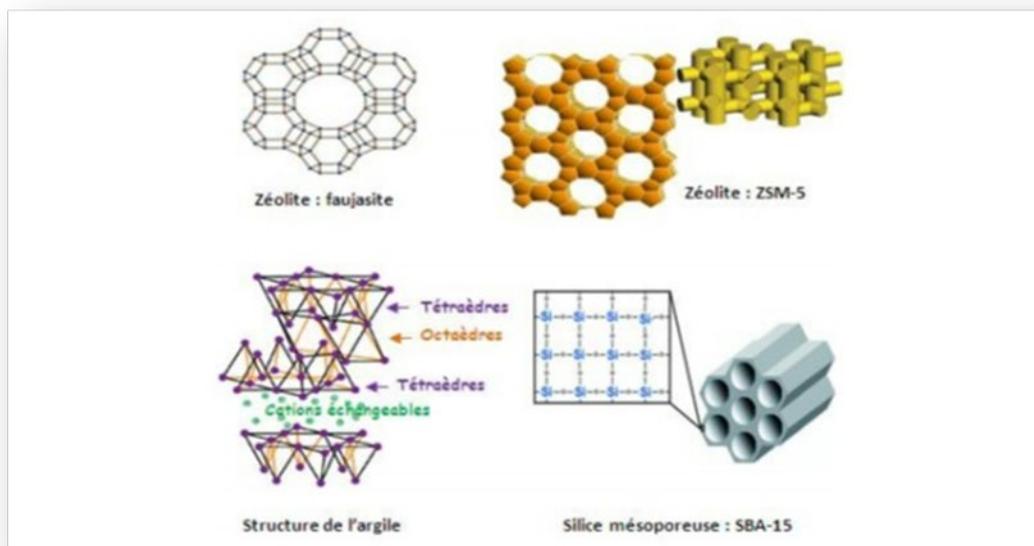
#### **I.7.5 Conclusion sur les POA**

Le POA est efficace pour éliminer un large éventail de contaminants organiques. Pour pallier certaines limitations des POA et faciliter leur intégration dans les POA, ils peuvent être réalisés en un seul procédé (minéralisation complète, formation de produits moins toxiques ou non toxiques) ou d'autres procédés conventionnels. Peuvent être réalisés en combinaison avec des procédés (comme la coagulation floculation). Secteur de l'eau et de l'assainissement industriel. Il est important de noter qu'aucun procédé ne convient à la dissociation de tous les genres de matières organiques. Par conséquent, il est important de choisir le procédé acclimaté aux applications particulières. Par exemple, le réactif de Fenton pour dégrader les eaux usées contaminées par des colorants textiles semble prometteur car d'autres processus photochimiques ne sont pas directement applicables (limités par la turbidité de l'eau). Dans ce qui suit, nous détaillons l'état de l'art lié au procédé Fenton en phase homogène, en discutant des différentes réactions impliquées, ainsi que de l'impact de paramètres spécifiques sur l'efficacité du procédé.

## I.8. Procédé Fenton en phase hétérogène

### I.8.1. Catalyseurs solides contenant du fer

Plusieurs études se sont concernées sur la mise en œuvre de catalyseurs solides dans le procédé Fenton pour faciliter le recyclage et l'application sur une large gamme de pH. Dans ce cadre, le fer a été utilisé sous forme minérale ou immobilisé sur des supports poreux (alumine, silice, charbon actif) ou encore sous forme de zéolithes ou d'argiles modifiées au fer.



**Figure I.13.** Structure de quelques matériaux support.

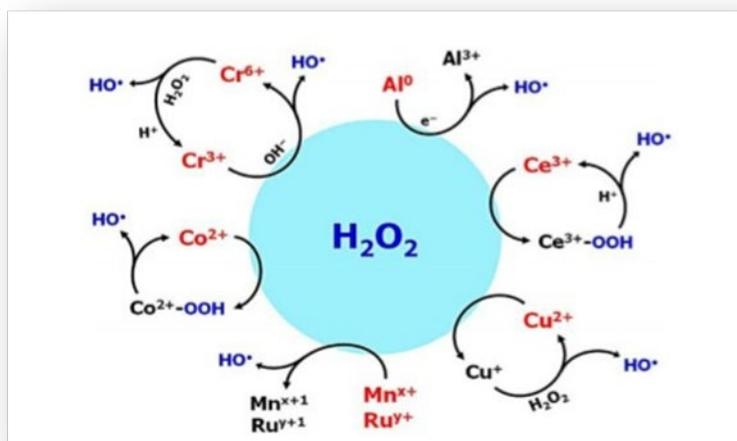
### I.8.2. Minéraux du fer

La capacité de divers minéraux à base de fer pour la dégradation des polluants organiques en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est relativement bien documentée [68]. Parmi ces composés: la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  : mélange de Fe(II) et Fe(III)), la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) et la ferrihydrite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ). Il a été démontré que, les minéraux de Fe(III) semblent être moins actifs catalytiquement que ceux contenant du Fe(II). Matta et coll. (2007) ont ainsi observé que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) et la ferrihydrite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ) sont bien moins efficaces que la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mélange de Fe(II) et Fe(III)) et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) pour dégrader le 2,4,6-trinitrotoluène [69]. Ils ont également montré que la cristallinité, la surface spécifique et le rapport Fe(II)/Fe(III) du minéral sont augmentés par la croissance de la célérité de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le rendement de délabrement d'un polluant. Rusevova et al. [70] ont étudié la possibilité de traiter la magnétite par  $\text{NaBH}_4$  (un agent réducteur) pour augmenter le teneur en Fe(II). Ils ont constaté que lorsquela vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  était accélérée après traitement, le contaminant organique (phénol) n'était pas décomposé plus

rapidement. Ceci s'explique par le fait que, soit la décomposition rapide de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne produit pas des radicaux supplémentaires  $\text{OH}\cdot$ , soit ces derniers réagissent avec la surface du catalyseur.

### I.9. Développement de catalyseurs de Fenton non-ferreux

De nombreux oxydes de métaux de transition (Al, Co, La, Cr, Cu, Mn, Ru, Ce, etc.) ont été testés comme catalyseurs supportés ou massifs (oxyde simple ou mixte) pour le procédé Fenton en phase hétérogène.



**Figure.I.14.** Les mécanismes d'activation de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence des différents catalyseurs Fenton non-ferreux.

Les performances de ces matériaux sont liées, entre autres, à leur stabilité à l'état d'oxydation sur une large gamme de pH, ce qui facilite la régénération des espèces actives du catalyseur. La plupart de ces métaux sont capables d'activer le peroxyde d'hydrogène même en milieu neutre, exploitant ainsi le double rôle que  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut jouer en tant qu'agent oxydant ou agent réducteur. Le mécanisme exact du catalyseur de peroxyde d'hydrogène, son procédé de fabrication et le pH du médium. Dans cette partie, nous introduisons en bref les mécanismes de la réaction de Fenton en présence de divers catalyseurs non ferreux.

#### ❖ Aluminium

Le transfert d'électrons entre l'aluminium sous forme  $\text{Al(III)}$  ( $E^0 \text{Al(III)/Al(0)} = -1,66 \text{ V}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^0 \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}\cdot = 0,8 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 7$ ) en solution aqueuse ne se produit pas. Cependant, cette réaction est thermodynamiquement favorisée en présence d'espèces  $\text{Al(0)}$ . L'utilisation d'aluminium zérovalent (ZVAL) a été signalée pour la première fois en 1991 [71]. En 2009, Bokaro et al. ont étudié la décomposition de substrats organiques (4-chlorophénol, phénol,

nitrobenzène) en présence d'aluminium zérovalent et de  $H_2O_2$  [72]. Ils ont montré que ZVAI peut décomposer  $H_2O_2$  en radicaux OH, mais pour éviter la formation de précipités d' $Al_2O_3$  en milieu neutre, le système ZVAI/ $H_2O_2$  n'est appliqué que pour des valeurs de pH acides.

### ❖ Chrome

Théoriquement, le chrome peut se présenter sous plusieurs états d'oxydation (+II à +VI). Cependant, deux formes de Cr(III) et Cr(VI) ( $E^0$  Cr(IV)/Cr(III) = + 1,35 V) peuvent exister en solution aqueuse. Ces espèces réagissent probablement aussi avec  $H_2O_2$  pour former des radicaux OH• [73]. Ainsi, la réaction des ions Cr(VI) (présents sous forme de  $CrVIO_4^-$ ) avec  $H_2O_2$  forme des complexes  $[CrV(O_2)_4]^{3-}$ . Ce dernier est stable sur une large gamme de pH (pH = [3-9]). Cependant, en milieu très acide (pH < 3), il se décompose pour former des radicaux hydroxyles et régénérer des ions Cr(VI) [74]. Les ions Cr(III), en revanche, ne réagissent pas avec  $H_2O_2$  à pH ≤ 3, mais montrent une grande activité en milieu neutre pour former des radicaux hydroxyles et se convertir en Cr(IV) [75]. Néanmoins, la toxicité du chrome est une réelle limitation pour envisager des applications pratiques dans le procédé Fenton.

Parmi les procédés d'oxydations avancées, le procédé Fenton en phase hétérogène est adapté au traitement des eaux contaminées contenant des colorants textiles.

## I.10. Généralité sur les argiles

### I.10.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis l'Antiquité. Le mot argile vient du mot grec « argilos », dérivé de « argos » signifiant blanc ou du latin « argila ». Les anciens lui ont donné ce nom en raison de la couleur du matériau utilisé dans la céramique [76].

Le terme argile peut être défini par les géologues comme des particules de taille inférieure à 4 microns ou des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates (silicates stratifiés), quelles que soient leurs propriétés minéralogiques. Contrairement aux autres silicates, ils sont naturellement liés aux molécules d'eau. Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés de petite taille [77].

Les argiles sont cristallisées en général et sont très abondantes dans les sols et les roches sédimentaires. Des minéraux tels que l'illite et le chlorite se trouvent couramment dans les parties siliceuses des roches métamorphiques et magmatiques [78].

### I.10.2. Définition

Diverses définitions peuvent être trouvées dans les références. Par exemple, Eslinger et Peaver [79] ont défini l'argile comme un minéral qui occupe une fraction fine inférieure à 2 microns dans les roches et les sols. L'argile, ou roche argileuse, est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Il a souvent une forme lamellaire ou fibreuse hydratée. argile sableuse, argile calcaire ou marneuse, argile bitumineuse F. Belaib, « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie, 2006 [80].

Les raisons pour lesquelles de nombreux laboratoires à travers le monde se sont intéressés à la recherche sur l'argile ces dernières années sont :

- ✓ Leur profusion dans la nature,
- ✓ L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- ✓ Leurs surfaces contiennent des charges électriques
- ✓ Aptitude d'échange cationique, hydratation et renflement, confèrent à ces argiles des caractéristiques hydrophiles [81].

### I.10.3. Structure des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement de feuillets élémentaire de structure bien définie, séparés par des espaces interfoliaires.

Les tétraèdres contiennent principalement par l'enchaînement des tétraèdres constitués des ions Si (IV) comme atome central (figure. I.15), tandis que les sites octaédriques c'est un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés principalement par Al (III), Fe (III) ou Mg (II) (figure. I.16).

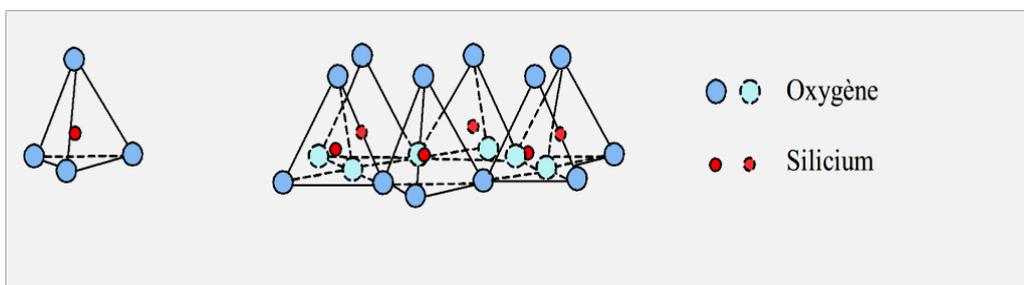
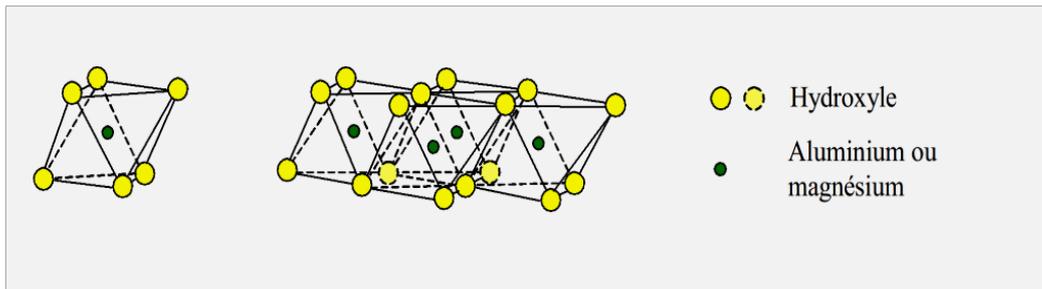


Figure.I.15. Couche tétraédrique



**Figure.I.16.** Couche octaédrique

L'agencement des couches permet de distinguer trois principaux types de minéraux :

- ✓ *Type T-O* : Contient une feuille tétraédrique et une feuille octaédrique sont liées ensemble, la structure est appelée structure de silicate 1:1 équidistance voisine de 7 Å.
- ✓ *Type T-O-T* : d'autre structure contient deux feuilles tétraédriques prenant en une feuille octaédrique est appelée silicate en couche 2:1 équidistance variable entre 9 et 15 Å
- ✓ *Type T-O-T-O* est similaire au type précédent mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres[82]. La structure est appelée silicate 2:1:1. L'équidistance caractéristique est alors de 14 Å environ.

#### I.10.4.Principaux types des argiles

L'interstice entre feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile. Les minéraux les plus communs dans les argiles sont :

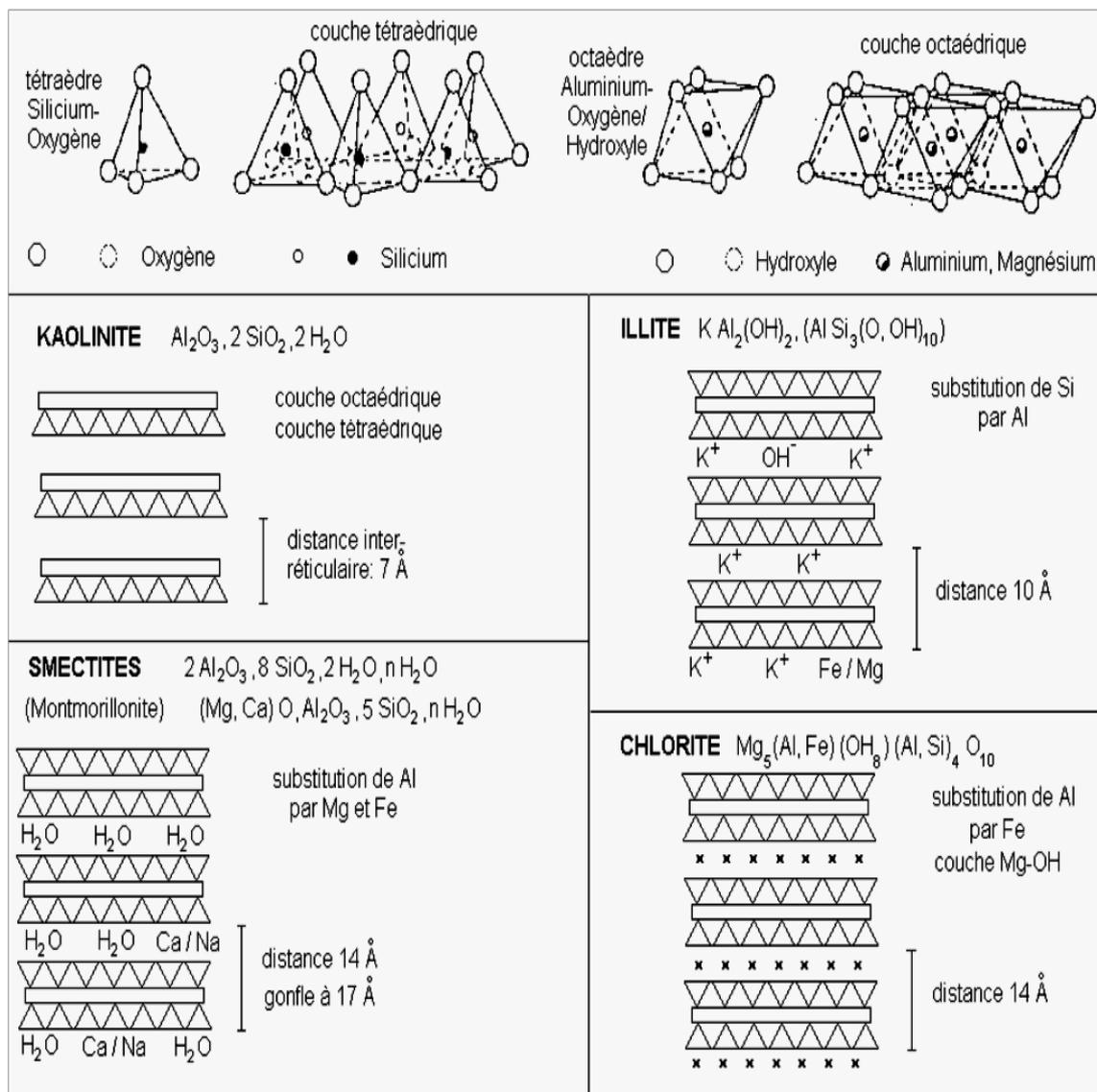


Figure.I.17.Principaux types des argiles

### I.10.5. Bentonite

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis [83]. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite.

La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [84].

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la

montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [85].

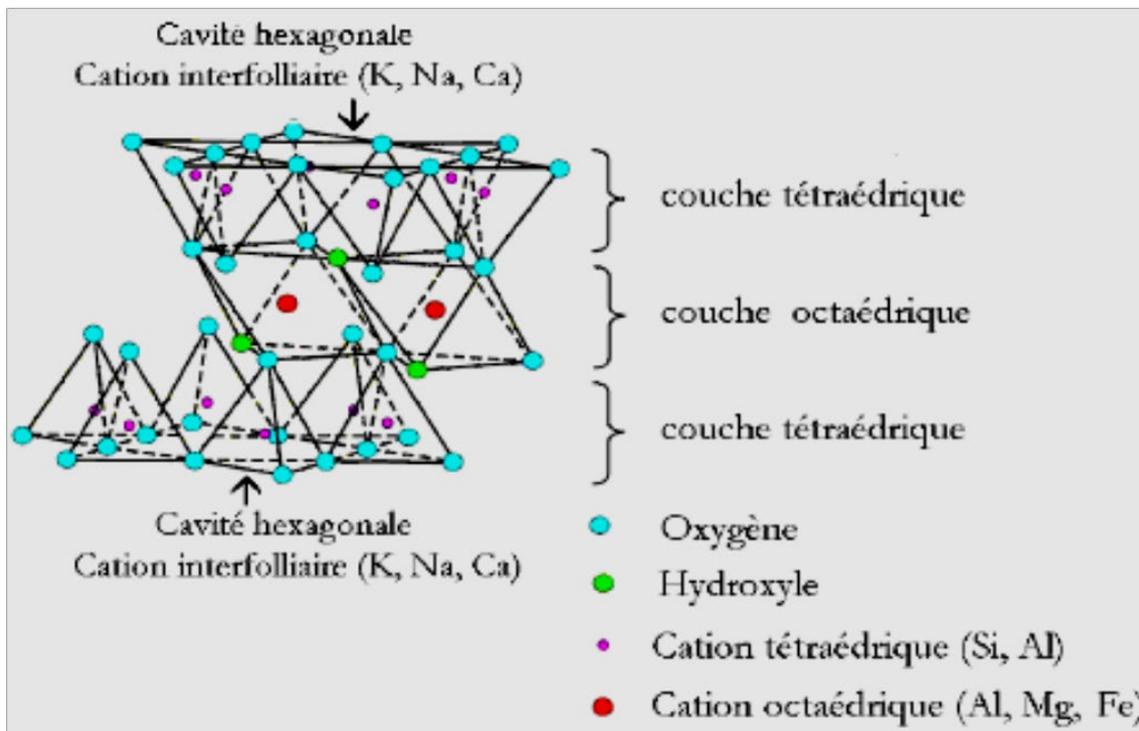


Figure.I.18. Structure cristallographique de la montmorillonite [86].

### I.10.6. Propriétés des bentonites

Elles sont caractérisées par certaines propriétés telles que la capacité d'échange cationique (CEC), la colloïdalité, la surface spécifique, l'hydratation et le gonflement.

#### I.10.6.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de pouvoir d'une argile à échanger les cations compensateurs. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de pondérer la charge électrique de 100 g d'argile. La CEC s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [83].

#### I.10.6.2. Colloïdalité

La nature colloïdale des particules argileuse est liée à la finesse de leur dimension et aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension à leur surface [87].

### I.10.6.3. Surface spécifique

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (distance inter-réticulaire  $d$ ). L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement [87].

### I.10.6.4. Hydratation et Gonflement

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets.

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, il est intéressant de noter qu'une Montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [88, 89].

### I.10.7. Argiles pontées

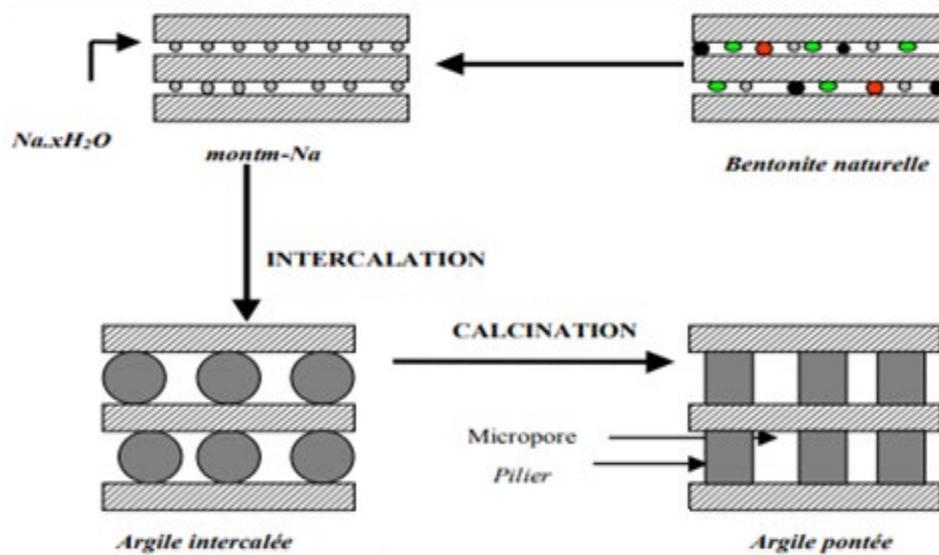
Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de groupements métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire [90]. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [62, 87, 89].

Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène. Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que

de sa méthode de synthèse [90]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée [91].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales. La figure. I.19 représente schématiquement les différentes méthodes de préparation de ces argiles pontées.

On peut classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.



**Figure. I.19.** Représentation des étapes de synthèse des argiles intercalées et pontées

### I.11 Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur la pollution hydrique, les méthodes de traitements des eaux et l'utilisation des argiles dans ce cadre. Il sera nécessaire d'utiliser ces informations précédentes pour faciliter de comprendre et d'étudier la partie expérimentale qui présentera la purification et l'activation chimique et la synthèse par le pontage des argiles ainsi que leur utilisation dans les techniques d'adsorption, oxydation et l'application biologique. Le chapitre suivant décrit les différentes techniques d'analyses utilisées pour étudier les différents matériaux synthétisés.

**Références:**

- [1] J. Monod, *Far Eastern Economic Review* 159 (1996) 30-30.
- [2] J. Bontoux, (1983).
- [3] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*, De Boeck Supérieur, 2007.
- [4] J. Carré, M. Popescu, C. Barbulea, 2268-3798 (2016).
- [5] R.L. Clendenen, H. Drickamer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25 (1964) 865-868.
- [6] R.C. Carter, J.L. Jacobson, M.J. Burden, R. Armony-Sivan, N.C. Dodge, M.L. Angelilli, B. Lozoff, S.W. Jacobson, *Pediatrics* 126 (2010) e427-e434.
- [7] R. Moirand, A.M. Mortaji, O. Loréal, F. Paillard, P. Brissot, Y. Deugnier, *The Lancet* 349 (1997) 95-97.
- [8] M. Vernet, J. Corberand, V. David, Y. Deugnier, J. Frey, P. Giraudet, J.-C. Renversez, G. Sebahoun, *Algorithmes de prescription recommandés pour le diagnostic d'un déficit et d'une surcharge en fer*, *Annales de biologie clinique*, 2001, pp. 149-155.
- [9] R.R. Crichton, A. Florence, R.J. Ward, *Coordination Chemistry Reviews* 228 (2002) 365-371.
- [10] A. Olivier, *Chimie et pollutions des eaux souterraines*, Lavoisier, 2015.
- [11] L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques*, Dunod Paris, France:, 2014.
- [12] G. Drouin, *Métabolisme et intérêt nutritionnel de l'acide docosapentaénoïque n-3: modulation du statut tissulaire en acides gras n-3 par les lipides laitiers alimentaires chez le rat*, Université Rennes 1, 2018.
- [13] M.H. El-Naas, S. Al-Zuhair, M.A. Alhajja, *Chemical engineering journal* 162 (2010) 997-1005.
- [14] A.T. Paulino, F.A. Minasse, M.R. Guilherme, A.V. Reis, E.C. Muniz, J. Nozaki, *Journal of colloid and interface science* 301 (2006) 479-487.
- [15] G. Lespagnol, *Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003.
- [16] J. Majault, Editions Eyrolles 161 (1961).

- [17] L. Zhenwang, C. ZhenLu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 2000, pp. 15-21.
- [18] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Cultures et techniques, 1993.
- [19] R. Perrin, J.-P. Scharff, (1993).
- [20] H. Anouar, A. Elhourch, K. Elkacemi, A. Zouahri, International Journal of Innovation and Applied Studies 9 (2014) 1373.
- [21] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 140 (2001) 87-92.
- [22] S. Moncada, Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. Pharmacol Rev 43 (1991) 109-142.
- [23] Monte Atenas, G. (2004). Rôle de l'état de surface du fer métal sur le mécanisme et la cinétique de décomposition de colorants azoïques, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- [24] Riche, C. and C. Pascard-Billy (1974). "Triphénylméthane." Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 30(7): 1874-1876.
- [25] Laabd, M., A. El Jaouhari, et al. (2015). "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline." J. Mater. Environ. Sci 6(4): 1049-1059.
- [26] D.L.C. LA SÉCURITÉ.
- [27] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Research 39 (1979) 4412-4417.
- [28] Melville, L., S. Dickson, et al. (1998). "Visualization of mycorrhizal fungal structures in resin embedded tissues with xanthene dyes using laser scanning confocal microscopy." Canadian Journal of Botany 76(1): 174-178.
- [29] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endoscopica 31 (2001) 125-130.
- [30] Chen, X., H. Wang, et al. (2014). "Anthraquinone on porous carbon nanotubes with improved supercapacitor performance." The Journal of Physical Chemistry C 118(16): 8262-8270.
- [31] Gould, R. (1996). "Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films." Coordination Chemistry Reviews 156: 237-274.
- [32] R. Egli, A. Peter, H. Freeman, Color chemistry: the design and synthesis of organic dyes and pigments, Elsevier, London, 1991.

- [33] BOURAHLA, A. and T. ABBAS (2018). Elimination de deux colorants cationiques (Bleu de Méthylène et Vert de Malachite) par une Zéolithe du type 4A, universite d'Akli mohand oulhadj-bouira.
- [34] C.P. Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842-847.
- [35] E. Bulut, M. Özacar, İ.A. Şengil, *Microporous and mesoporous materials* 115 (2008) 234-246.
- [36] R. Ahmad, R. Kumar, *Journal of environmental management* 91 (2010) 1032-1038.
- [37] S. Raghuvanshi, *Appl. Ecology. Env. Res* 2 (2004) 35.
- [38] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *Enzyme and microbial technology* 39 (2006) 848-853.
- [39] A. Meyer, J. Deiana, A. Bernard, (2004).
- [40] C. Gram, *Fortschritte der Medicin* 2 (1884) 185-189.
- [41] H.A. Tabti, M. Adjdir, A. Ammam, B. Mdjahed, B. Guezzen, A. Ramdani, C.K. Bendeddouche, N. Bouchikhi, N. Chami, *Research on Chemical Intermediates* 46 (2020) 5377-5390.
- [42] S. Kushwaha, H. Soni, V. Ageetha, P. Padmaja, *Critical reviews in environmental science and technology* 43 (2013) 443-549.
- [43] K. Foo, B.H. Hameed, *Desalination and Water Treatment* 19 (2010) 255-274.
- [44] P. Le Cloirec, (1998).
- [45] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Cebedoc, 1996.
- [46] S.K. Lagergren, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [47] Z. Hu, H. Chen, F. Ji, S. Yuan, *Journal of Hazardous materials* 173 (2010) 292-297.
- [48] Y.-S. Ho, G. McKay, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [49] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, *Journal of the sanitary engineering division* 89 (1963) 31-59.
- [50] Y. Önal, *Journal of Hazardous materials* 137 (2006) 1719-1728.
- [51] C. Cheung, J. Porter, G. McKay, *Separation and purification technology* 19 (2000) 55-64.
- [52] S.T. Akar, A.S. Özcan, T. Akar, A. Özcan, Z. Kaynak, *Desalination* 249 (2009) 757-761.
- [53] H. Freundlich, *Solids. J. Phys. Chem. A* 57 (1906) 385-470.
- [54] H. Hayat, *ETUDE DE LA DEGRADATION OXYDATIVE DU CRESOL PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE*, 2019.
- [55] J. De Boer, *Advances in Catalysis* 8 (1956) 17-161.

- [56] J. Gao, Q. Zhang, K. Su, R. Chen, Y. Peng, *Journal of Hazardous materials* 174 (2010) 215-225.
- [57] M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1947, pp. 327-329.
- [58] M. Dubinin, *Chemical Reviews* 60 (1960) 235-241.
- [59] W.H. Glaze, Y. Lay, J.-W. Kang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 2314-2323.
- [60] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA publishing, 2004.
- [61] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 10-26.
- [62] C. Huang, C. Dong, Z. Tang, *Waste management* 13 (1993) 361-377.
- [63] L. Colobert, B. Montagnon, C. Nofre, *Ann. Inst. Pasteur* 102 (1962) 278-291.
- [64] S. Baig, P. Mouchet, *Techniques de l'ingénieur W 2702* (2010).
- [65] P. ROUDIER, *Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués*, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [66] A.D. Bokare, W. Choi, *Journal of Hazardous materials* 275 (2014) 121-135.
- [67] S.-S. Lin, M.D. Gurol, *Environmental science & technology* 32 (1998) 1417-1423.
- [68] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, *Science of the Total Environment* 385 (2007) 242-251.
- [69] W.P. Kwan, B.M. Voelker, *Environmental science & technology* 37 (2003) 1150-1158.
- [70] A.D. Bokare, W. Choi, *Environmental science & technology* 45 (2011) 9332-9338.
- [71] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, *Environmental science & technology* 37 (2003) 4790-4797.
- [72] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, *Environmental science & technology* 38 (2004) 3705-3712.
- [73] S.K. Ling, S. Wang, Y. Peng, *Journal of Hazardous materials* 178 (2010) 385-389.
- [74] I.A. Salem, M.S. El-Maazawi, *Chemosphere* 41 (2000) 1173-1180.
- [75] J. Madejová, *Vibrational spectroscopy* 31 (2003) 1-10.
- [76] P.B. Arab, T.P. Araújo, O.J. Pejon, *Applied Clay Science* 114 (2015) 133-140.
- [77] S. Kadouche, *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux*, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2013.
- [78] K. Nasreddine, *THESE DE DOCTORAT DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES, SPECIALITE: GEOTECHNIQUE* (2004).

- [79] A. Meniai, (2017).
- [80] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, (1982).
- [81] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2010.
- [82] F. Zahaf, (2017).
- [83] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley, J.-F. Gerard, Applied Clay Science 25 (2004) 207-219.
- [84] J. Costet, G. Sanglerat, J. Biarez, P. Lebel, Cours pratique de mécanique des sols, Dunod, 1969.
- [85] A. RAMDANI, Reduction de la salinité des eaux saumâtre sahariennes par rétention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actives, Université de Sidi Bel Abbès-Djillali Liabes.
- [86] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, Limoges, 2003.
- [87] C. Jeans, Geological Magazine 126 (1989) 324-324.
- [88] A. Mehlich, Soil science 66 (1948) 429-446.
- [89] J. Thomas, W. Thomas, Kapitel 2 (1997) 67f.
- [90] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pure and Applied Chemistry 71 (1999) 2367-2371.

# Méthode de caractérisation

**II.1. Introduction**

De nombreuses techniques d'analyses sont utilisés pour déterminer la morphologie, la structure, la surface et les différentes propriétés structurales des matériaux solides. Dans ce travail, nous avons exploité une certaine technique d'analyses physico-chimique telles que : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, la méthode BET pour déterminer la surface spécifique, Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDX)

**II.2. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse utilisé pour déterminer la caractérisation structurale, cristalline et la nature des éléments qui compose le matériau synthétisé, les paramètres de mailles et les positions cristallographiques des atomes dans le solide. En effet, cette méthode s'applique essentiellement et généralement aux milieux cristallins présentant un arrangement périodique. Cette technique permet l'obtention de diffractogrammes Intensités diffractées/angle de diffraction, signature caractéristique de la structure cristalline analysée [1]

**II.2.1. Principe**

Le principe de cette technique est basé sur le bombardement du matériau par un faisceau de rayons monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à un filament de tungstène et une anticathode de cuivre (énergie de rayonnement : 8074 eV, longueur d'onde : 1,5406Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé ont été préparés sous la forme de disques, de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ, par compression dans un moule thermostaté à 180°C. Ces derniers tournent autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Les particules sont orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter. Ce phénomène porte le nom de diffraction (Fig.II.1) et le graphe obtenu est appelé un diffractogramme (Fig.II.2).

Ce phénomène vérifie la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq II.1}$$

Tel que :

$\lambda$ : représente la longueur d'onde du rayon X incident ;

$\theta$  : angle de diffraction ;

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;

$d$ : espace basal (espace atomique ou distance inter réticulaire), en angströms.

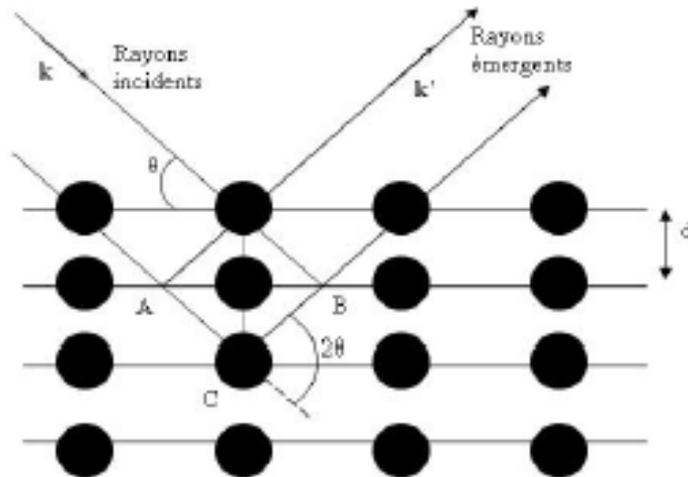


Figure .II.1. Schéma présentant le phénomène de diffraction des rayons X.

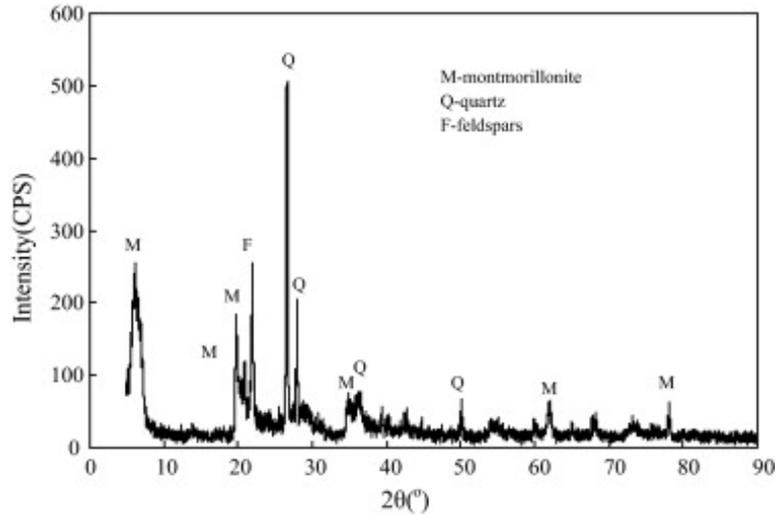


Figure .II.2. Diffractogramme des rayons X de Bentonite

Cette technique nous a permis aussi de déterminer la taille des particules en utilisant l'équation de Debye Scherrer :

$$L=K* \lambda / (\theta \cos \beta ) \quad \text{Eq II.2}$$

Où :

L : taille des cristallites (nm) ;

K : facteur de forme (= 0,9 car la largeur à mi-hauteur est utilisée ; c'est le rapport entre largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic) K

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

$\beta$  : largeur à mi-hauteur de la raie (°)

$\theta$  : angle de Bragg (°)

### **II.3. La surface spécifique par la méthode de BET**

Généralement les solides poreux présentent à leur surface des défauts et/ou des pores de taille variable). Ces derniers possèdent une grande importance car ils augmentent la surface de contact du solide en ce qui augmente la probabilité d'adsorption d'entités réactionnelles sur le catalyseur. La surface spécifique correspond à la somme de la surface interne des pores et la surface externe des grains. Cette surface est peut-être déterminée par les isothermes d'adsorption à basse température de l'azote. C'est une méthode non destructive, elle nous a permis de déterminer la surface totale des pores sans modification de la géométrie de l'échantillon. Cette méthode généralement adoptée est connue sous le nom BET (Brunauer, Emmett et Teller) [2] et elle s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbé correspondant à la monocouche. Le phénomène d'adsorption de gaz physisorbé se fait par des liaisons faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant (liaisons de Vander Walls).

#### **II.3.1. Principe**

L'azote est d'abord physisorbé à -196°C sur 30mg de l'échantillon préalablement dégazé à 70°C pour les solides séchés et à 130°C pour les solides calcinés. L'azote est ensuite désorbé par réchauffage rapide à température ambiante et est quantifié par un catharomètre dont la variation de conductivité thermique résulte des changements de concentration d'adsorbat. Sachant que, dans le cas de physisorption de l'azote à -196°C, la surface occupée par une molécule d'azote est égale à  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ , le nombre des molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale. La valeur de l'aire spécifique de nos solides peut alors être calculée par l'équation suivante :

$$S_{sp} = (2.809 * V_{cal} * V_{cal}) / (m_{produit\ déazé} * D_{cal}) \quad \text{Eq II.3}$$

$S_{sp}$  : surface spécifique ( $g/m^2$ ) ;

$V_{cal}$  : volume de calibration ;

$D_{cal}$  : air de pic de désorption.

### II.3.2. Porosité

La mesure de la porosité à l'aide des isothermes d'adsorption est très nécessaire pour déterminer la géométrie de surface de matériau, la surface spécifique, la taille et la forme des pores. Comme cela dit dans le paragraphe précédent, la surface spécifique peut calculer par la méthode BET mais la taille des pores peut calculer à l'aide de modèle de BJH (Barrett, Joyner et Halenda).

Selon la classification d'IUPAC [3], il existe six type d'isothermes décrits dans la figure II.3.

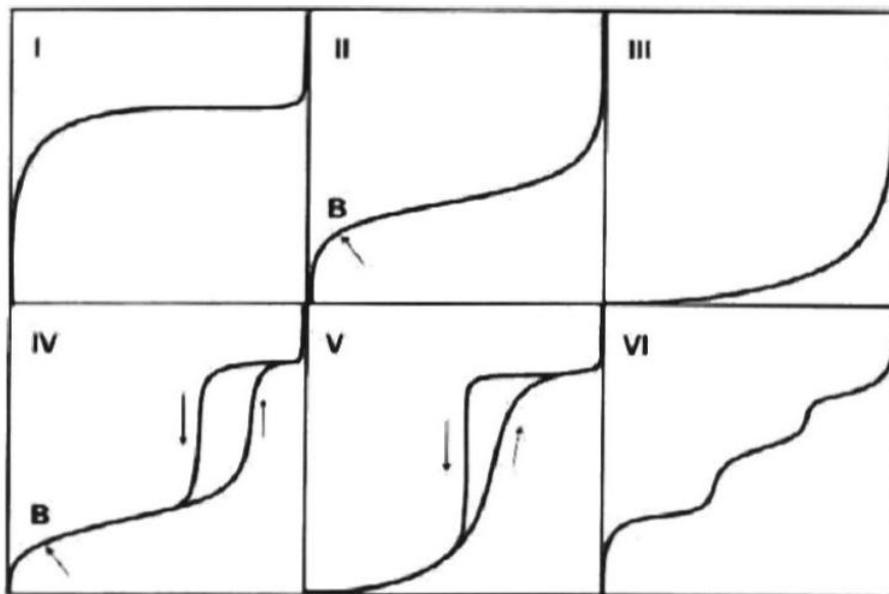


Figure . II . 3 Isothermes d'adsorption-désorption.

Tous d'abord l'isotherme de type I qui caractérise les matériaux microporeux (diamètre des pores inférieure de 2nm), il est caractérisé aussi par la formation d'une monocouche malgré l'évolution des pressions relatives. Pour l'isotherme de type II est caractéristique pour les matériaux macroporeux qui possèdent des diamètres des pores supérieure à 50nm, l'isotherme montre une linéarité et l'existence de pont d'inflexion « B » qui indique le début de formation des multicouche. L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants mesoporeux qui possèdent des diamètres des pores varient entre 2nm et 50nm.

La désorption du gaz adsorbé condensé par capillarité n'est pas facilement réversible : une hystérésis entre courbe d'adsorption et de désorption est alors observée.

Pour les autres types III (macroporeux) et V (mesoporeux), la formation des multicouches se fait dans les réions des basses pressions à cause de la forte interaction entre les adsorbats et les adsorbants. L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, est associée à une adsorption couche par couche.

#### II.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge FT-IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure moléculaire et les différents groupements fonctionnels des matériaux. C'est une méthode complémentaire aux résultats des analyses par diffraction des rayons X [4]. Le domaine infrarouge est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (12500–4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (400–10  $\text{cm}^{-1}$ ). Comme toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour identifier les composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon [5] (figure II.4).

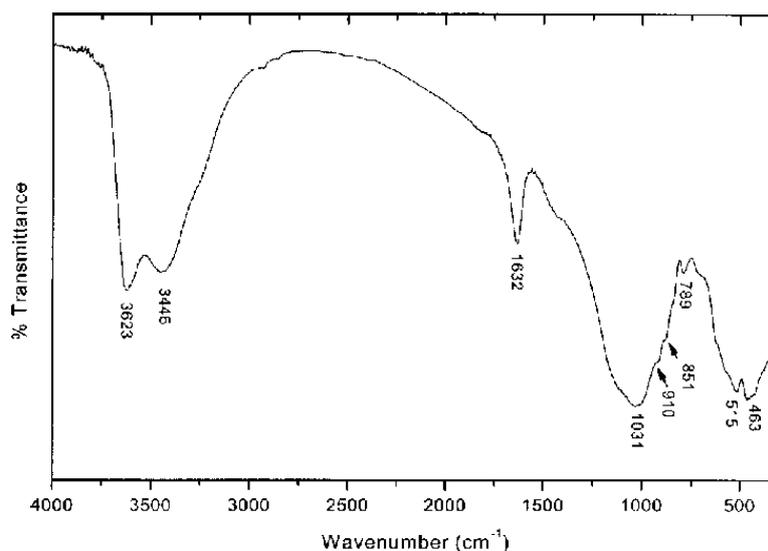


Figure II.4. Spectre IR de bentonite

##### II.4.1. Principe

Cette technique est basée sur la vibration d'une liaison après l'adsorption des fréquences bien déterminées. Les vibrations sont classées en vibrations d'élongation, notées "v" et de déformation notées "δ". Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux.

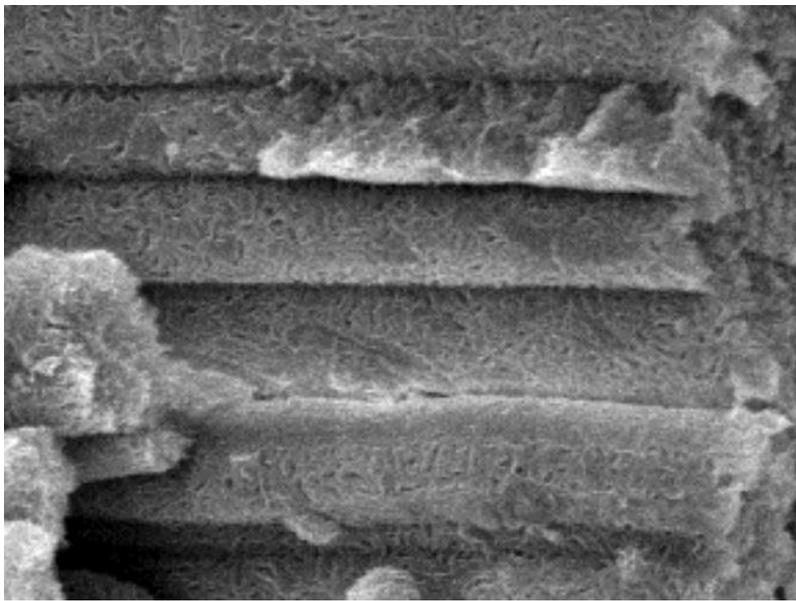
Les échantillons à analyser ont été préparés sous forme de pastilles constituées d'un mélange de KBr séché au préalable à l'étuve pendant une nuit et des échantillons en question,

dans les proportions suivantes (99,5% KBr et 0,5% de l'échantillon), et à comprimer la pastille ainsi formée sous une pression de 6 à 10 Torr/cm<sup>2</sup>.

La pastille obtenue, est fixée dans un porte échantillon (en quartz ou en métal) que l'on introduit dans une cellule comprenant des fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, et les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>.

### **II.5. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDX)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec les rayons X est une technique d'analyse permet de donner des images topographique de la surface d'un solide ainsi d'adopter des informations sur les différents phases existent tel que la taille des pores, la forme, la cristallinité et les différents éléments existents dans le composé [5].



**Figure .II.5.**Image MEB de la bentonite

#### **II.5.1. Principe**

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les atomes existents dans la surface de solide et les électrons de faisceau incident. Quand l'électron pénètre la matière de l'échantillon, il interagit avec le noyau et le cortège électronique des atomes de deux façons : les chocs élastiques qui donnent lieu aux électrons rétrodiffusés et les chocs inélastiques dont les électrons émis sont de deux types : les électrons Auger et secondaires et ils sont accompagnés par une libération de photons X. Donc, des images, soit en électrons secondaires soit en électrons rétrodiffusés, sont obtenues en balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau électronique focalisé.

Les électrons secondaires proviennent directement des niveaux externes électroniques des atomes présents dans l'échantillon. Leur émission est fonction de la composition de

l'échantillon et de l'angle avec lequel le faisceau électronique frappe l'échantillon. Cette dernière propriété concourt à donner à l'image obtenue en électrons secondaires un contraste de topographie qui traduit la rugosité de surface.

## **II.6. Spectrophotométrie UV-Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

### **II.6.1. Principe**

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorption d'une solution pour différentes longueurs d'onde. Pour cela, passez à travers un faisceau de longueur d'onde sélectionnée à travers un réservoir contenant la solution à étudier (Fig. II.6).

Les molécules de la solution absorbent plus ou moins de rayons lumineux et l'absorption de la longueur d'onde est définie.

La concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq II.4}$$

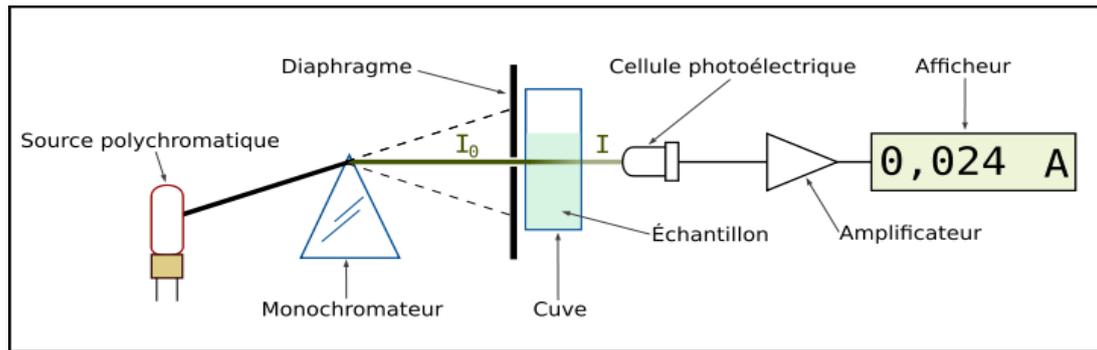
**A** : Absorbance.

**$\epsilon$** : Coefficient d'extinction molaire [mol.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>].

**l** : épaisseur de la cuve [cm].

**I<sub>0</sub>** : intensité incidente.

**I** : Intensité transmise.



**Figure II.6** Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible

## II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, on discute le principe d'utilisation des différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier et caractériser les matériaux synthétisés tel que les diffractions des rayons X sur poudre (DRX),  $N_2$  adsorption-désorption, Spectroscopie Infrarouge (FT-IR), Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDX) et spectrophotométrie UV-visible. Les chapitres suivants décrivent les méthodes de traitement et de synthèse des argiles, caractérisations et l'applications de ces matériaux.

**Référence :**

- [1] M. FOUZIA, Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de  $\alpha\text{PbO}_2$ , Université de Sétif 1-Ferhat Abbas.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American chemical society 60 (1938) 309-319.
- [3] K.S. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure appl. chem 57 (1985) 603-619.
- [4] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier, 2009.
- [5] D.T.H. D'ARGILES ANIONIQUES, LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN-SCIENCES, UNIVERSITÉ Abdelhamid Ibn Badis MOSTAGANEM.

# Matériels et méthodes



### III.1. Introduction

Ce chapitre représente en premier lieu un aperçu sur les différents réactifs utilisés dans cette présente étude. En deuxième lieu, les protocoles expérimentaux seront présentés pour préparer les argiles sodée et pontée (Bent-Na et PILC-Fe) afin de les utiliser dans les différentes applications.

Enfin, les protocoles opératoires seront précisés pour l'adsorption de deux colorants (VM et CBB) sur les matériaux utilisés. Ainsi, nous allons décrire le protocole expérimental pour la dégradation du colorant VM en utilisant la réaction Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Un dernier protocole de réutilisation et valorisation de cette argile comme inhibiteur bactérien afin d'évaluer l'effet de ce matériau hybride sur les bactéries (Gram + et Gram -).

### III.2. Produits utilisés

Le tableau suivant présente les réactifs et produits utilisés aux différentes étapes de notre étude.

**Tableau III. 1.** Les réactifs utilisés pendant la synthèse et l'application.

Réactifs	Formules brute	Fournisseur
Bleu Brillant de Coomassie (R250)	$\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}_2$	BIOCHEM
Vert malachite	$\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$	BIOCHEM
Acide chlorhydrique	HCl	MERCK
Hydroxyde de sodium	NaOH	SPECTRUM
Chlorure de sodium	NaCl	MERCK
Nitrate d'argent	$\text{AgNO}_3$	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	Sigma-Aldrich
Nitrate Ferrique nonahydraté	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich

### III.3. Préparation des adsorbants

Les expériences de ce travail portent sur la bentonite des sédiments de Roussel Hammam Bouhrara (Maghnia situé à l'Ouest d'Algérie). Nous avons fait subir la bentonite à des traitements chimiques (purification et sodification), puis à un pontage à base de fer Fe (III) pour améliorer sa capacité d'adsorption.

### III.4. Purification de la bentonite brute

Ce procédé est réalisé selon l'étape suivante [1] :

#### III.4.1. Sédimentation de l'argile

L'échantillon brut trouver dans le milieu naturel contient des impuretés qui doivent être éliminées. La plupart de l'argile se trouve dans la fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$ . La sédimentation successive à partir d'une suspension d'argile dispersée est le procédé de séparation utilisé selon le mode opératoire suivant :

- Dispersion d'une masse de 40g de bentonite brute naturelle dans un volume de 4 L d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 2 heures pour l'argile de Maghnia et 1 heure pour l'argile de Saïda à température ambiante.
- Laisser décanter 24H pour l'argile de Maghnia et 15Min, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à  $65^{\circ}\text{C}$ .
- Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké

### III.5. Préparation de l'argile sodée (Mont-Na)

- **Lavage avec HCl** (Sert à éliminer les carbonates  $\text{CO}_3^-$ ) [2]
  - 10 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est émergées dans 1L de HCl 0.1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures.
  - L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent  $\text{AgNO}_3$ .
- **Lavage avec  $\text{H}_2\text{O}_2$**  pour éliminer les matières organiques nous passons aux étapes suivantes [3] :

- L'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 4 heures et une demi-heure d'agitation + chauffage.
- Après chaque opération, l'argile obtenue est filtrée puis lavée jusqu'à élimination totale des chlorures (test de nitrates d'argent).
- **Saturation avec NaCl** Pour homogénéiser l'argile on effectue une saturation par du sodium
  - L'argile séchée est mélangée avec solution de NaCl (1N)
  - Filtrer par centrifugation puis lavée jusqu'à disparition des chlorures
  - L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Le produit final est noté Bent-Na.

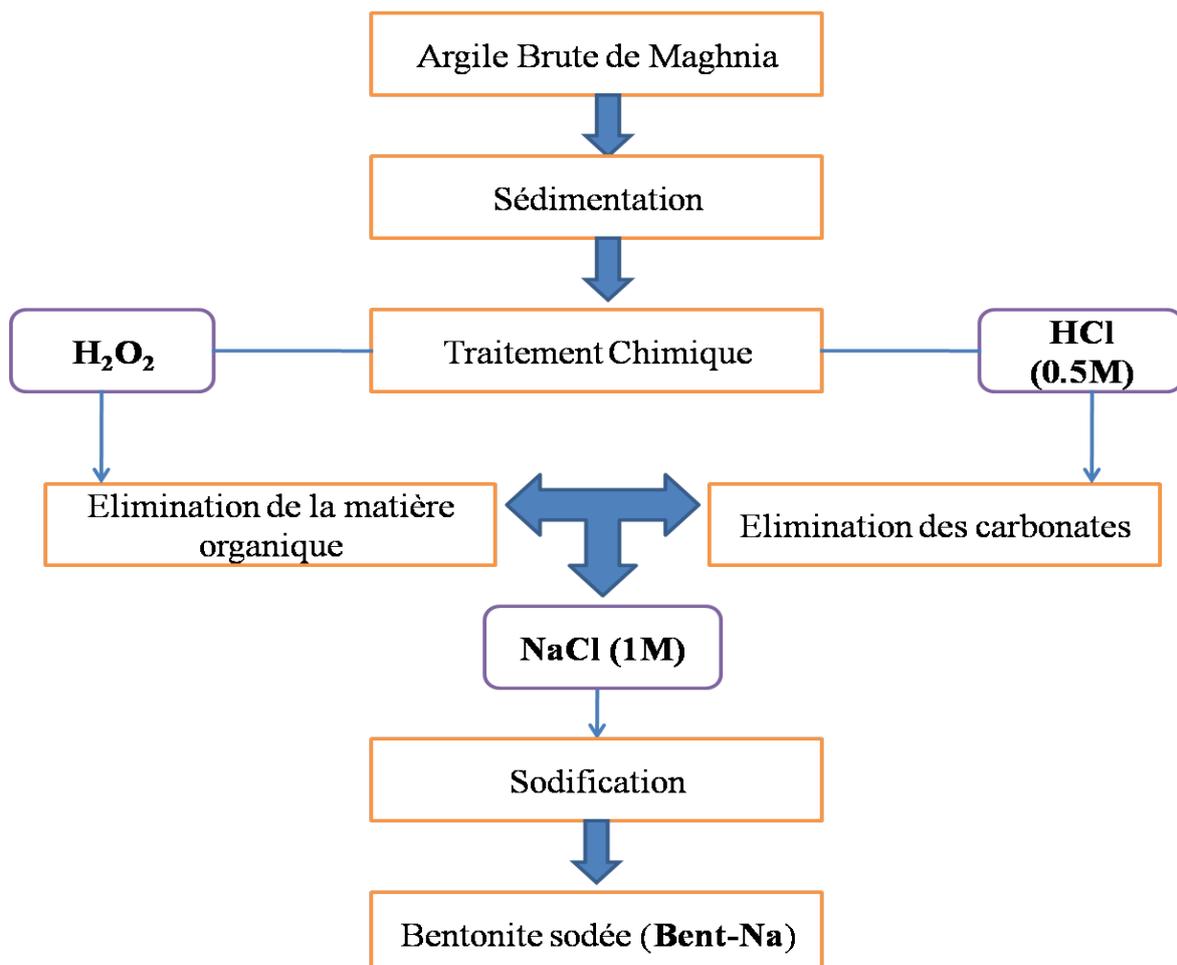


Figure. III.1. Représentation schématique de la synthèse du Bent-Na.

### III.6. Préparation des argiles pontée

Dans cette partie, nous avons synthétisé une solution pontante à base fer Fe (III). Dans cette opération nous utilisons la procédure de titrage qui consiste à titrer une solution de sel métallique de nitrate ferrique ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) par une solution basique d'hydroxyde de sodium NaOH. Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution pontante est réalisée par agitation rapide pour éviter la sursaturation locale de la solution, qui peut provoquer la formation du précipité de l'oxyde de fer ( $\text{FeO}_2$ ).

Pour la modification des bentonites par le fer, le protocole suivant a été adapté

[4]:

- Dans un cristallisoire on met un thermometre et un ballon de 500 ml , on agite 5 g de bentonite sodifiée et 250 ml d'eau distillée sou agitation jusqu'à l'obtention d'une suspension (boue).
- En titrant une solution de nitrate ferrique ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , (Normapur Prolabo) par une solution basique (NaOHp.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau III.2. ci-dessus
- Le titrage est effectué avec un débit discontinu de  $0,6 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$ . Toutes les solutions "PCBF" préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité.

**Tableau. III.2.** Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solutions pontantes	PCBF
Symbole	$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$
Rapport molaire	$\text{OH}/\text{Fe} = 2$
Concentration finale $[\text{Me}]_f$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,2
Temps de vieillissement (heures ou jours)	10 j

### III.7. Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)

L'intercalation de la bentonite sodée par des polycations métalliques a pour but, non seulement, élargir davantage leurs distances basales  $d_{(001)}$ , mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce matériau.

Des suspensions de AS initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte ( $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) par la solution pontant (PCBC) sous agitation rapide et permanente. A la fin de la titration, nous laissons les bentonites en contact avec les polycations métalliques  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$  pendant environ 24 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Le complexe (AF) est séché après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide dans une étuve à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

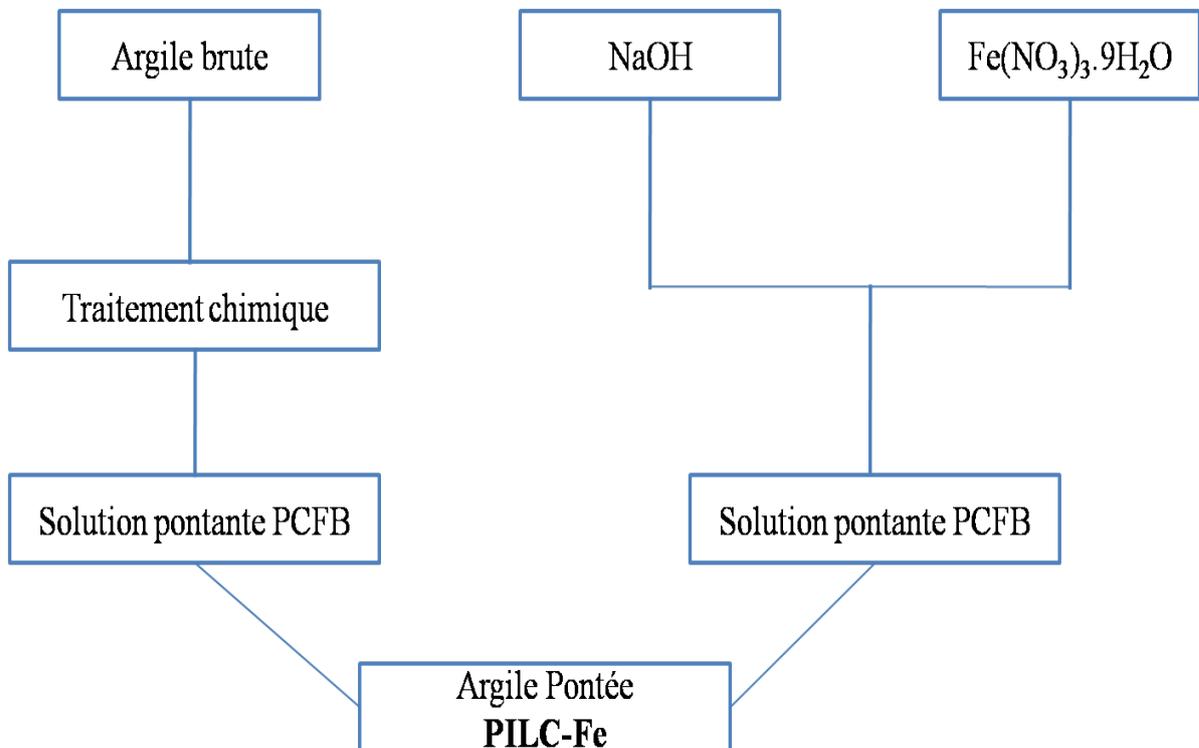


Figure. III.2. Représentation schématique de la synthèse du PILC-Fe

### III.8. Adsorption de Vert Malachite et Bleu Brillant

#### III.8.1. Adsorption du Vert Malachite

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, il est nécessaire de déterminer ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de  $3.10^{-5}$  mol/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 0.13g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant.

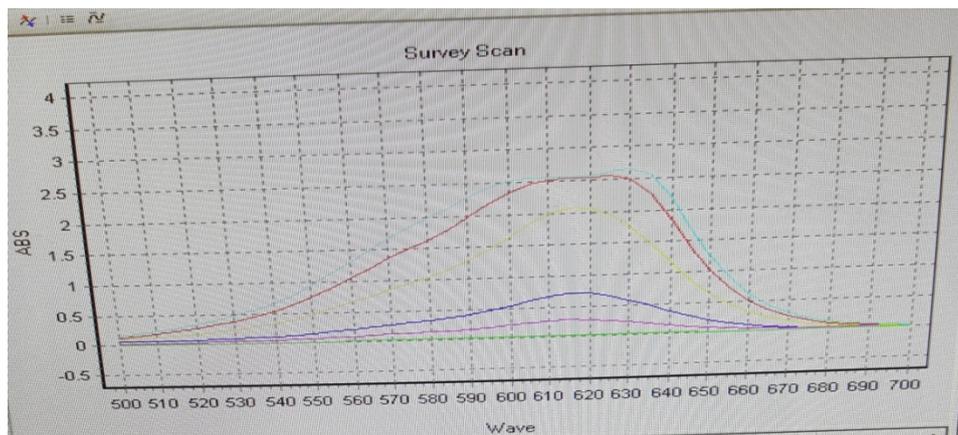
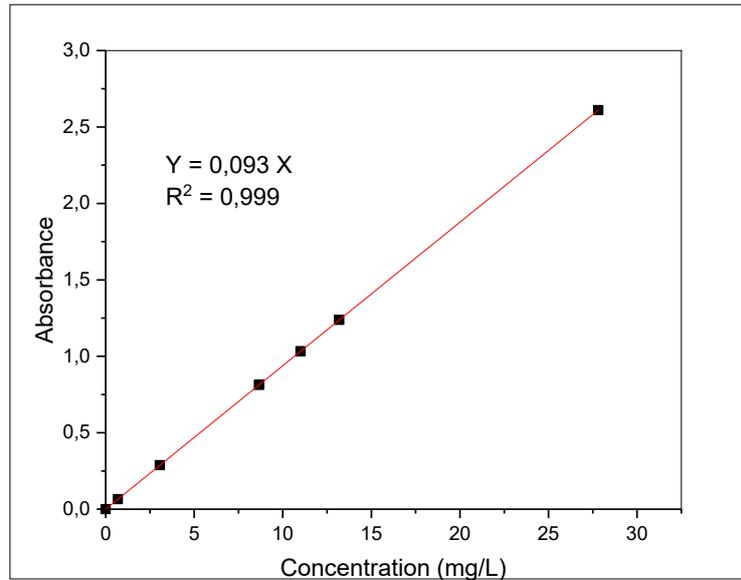


Figure. III.3. Détermination de  $\lambda_{\max}$  de la verte malachite

#### III.8.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée.

Pour cela, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale ( $\lambda=620\text{nm}$ ), les absorbances des échantillons de solutions du colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (100mg/L). La courbe obtenue est montrée sur la figure III.4.



**Figure. III.4.** Courbe d'étalonnage de vert malachite.

### III.8.2. Adsorption du Bleu Brillant (CBB)

La détermination de  $\lambda_{\max}$  du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible et nous avons vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de 50 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant. La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) a été obtenue par balayage des entre 400 et 700nm ; Elle est obtenue à 550 nm.

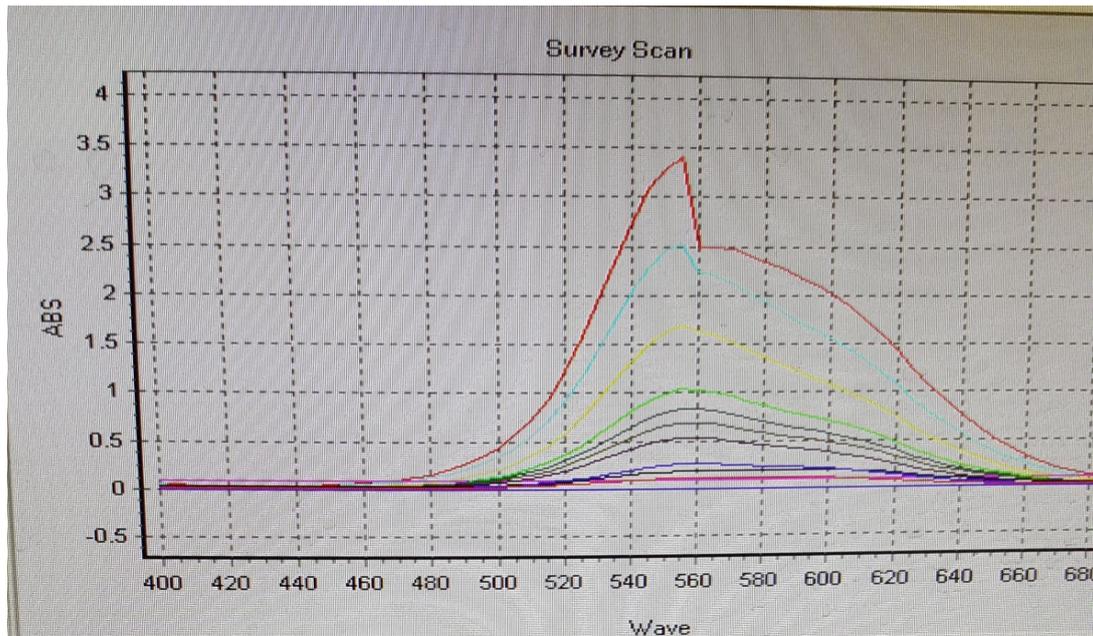


Figure. III.5. Courbe de balayage du Bleu de Brillant.

III.8.2.2. La courbe d'étalonnage du Bleu Brillant (adsorbat)

L'étalonnage à été réalisé avec des concentrations variant de 5 à 50 mg/L, La courbe d'étalonnage du CBB est donnée par la courbe de la Figure. III.6.

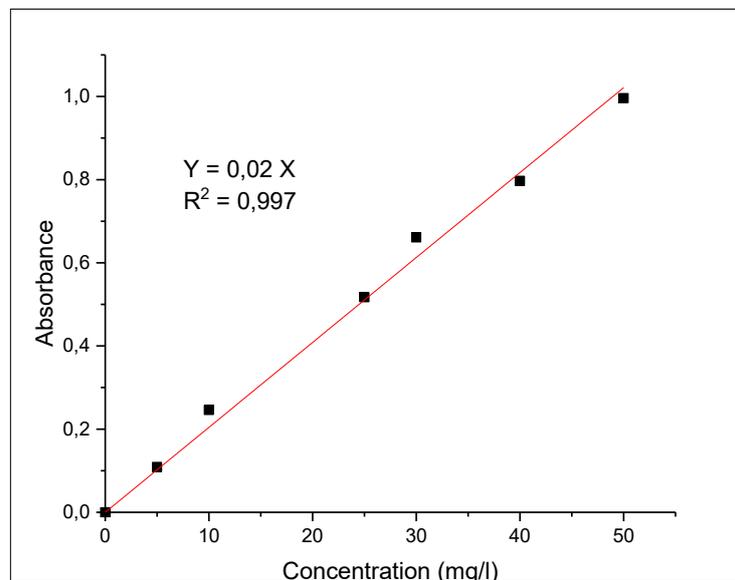


Figure. III.6. Courbe d'étalonnage du Bleu Brillant.

### **III.8.3. Protocole expérimentale d'adsorption de deux colorants cationique (Vert Malachite) et anionique (Bleu Brillant)**

#### **III.8.3.1. Préparation de la solution des colorants (VM et BB)**

Nous avons préparé une solution mère de concentration de 50 mg/L de colorant anionique CBB et 27,81 mg/L de colorant cationique VM par dissolution de 0.05 g dans un volume précis de 10 mL d'eau distillée pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de deux colorants sur les différents adsorbants (Bent-Na et PILC-Fe).

Pour préparer des solutions filles à des différentes concentrations, on fait diluée la solution mère dont leurs pHi sont 5,61 et 6,85 pour VM et CBB respectivement.

#### **III.8.3.2. Cinétiques d'adsorption du colorant Bleu Brillant**

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Pour déterminer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant Bleu Brillant et les différents adsorbants (argile brute, sodée, pontée au Fer), nous avons introduit 0.05 g d'adsorbant dans 10 mL d'une solution de deux colorants (VM et CBB) à 27,81 mg/L 50 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies de 0 et 120 minutes pour les différents adsorbants (Bent-Na et PILC-Fe). La masse de l'adsorbant est de 0,05 g et la vitesse d'agitation est fixée de 400 tours/min pour toutes les expériences.

##### **III.8.3.2.1. Influence de la masse**

Une variation de masses d'adsorbant entre 0.01 g jusqu'à 0.1 g qui ont été mises en contact avec 10 mL de deux colorants (50 mg/L et 27,81 mg/L pour CBB et VM). L'adsorption du colorant a été suivie pour tous les types d'adsorbant.

##### **III.8.3.2.2. Influence du pH**

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2, 3, 4, 5.2, 8 et 9. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.05 g d'argile sodée et pontée au Fer à 10 mL de la solution de deux colorants CBB et VM dans 10 ml de solution, 50 mg/L (CBB), 27,81 mg/L (VM) et à température constante 25 °C. Le pH du système eaux colorées - argile a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HNO<sub>3</sub> pour acidifier ou de NaOH pour basifier le milieu.

### III.8.3.2.3. Influence de Température

Afin de déterminer l'influence de la température sur l'adsorption de CBB et VM par les deux adsorbants. Une série d'expériences a été menée pour varier les températures de température 3, 12, 25, 45 et 65 °C dans les mêmes conditions opératoires précédentes.

### III.8.3.2.4. Effet de la concentration

0.05 g d'argile a été ajoutés à 10 mL de chacune des sept solutions de CBB dont la concentration initiale est de 82.59, 49.55, 44, 35, 8.25, 4.12, 0.82 mg/L. Pour évaluer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant ( $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$  mol /L) sont mis en contact avec une masse de 0,05g d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution à une température de 22°C.

#### III.8.3.2.4.1. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée

Le calcul du rendement (R%) d'élimination se fait selon la loi suivante

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) 100 \quad \text{Eq III.1}$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad \text{Eq III.2}$$

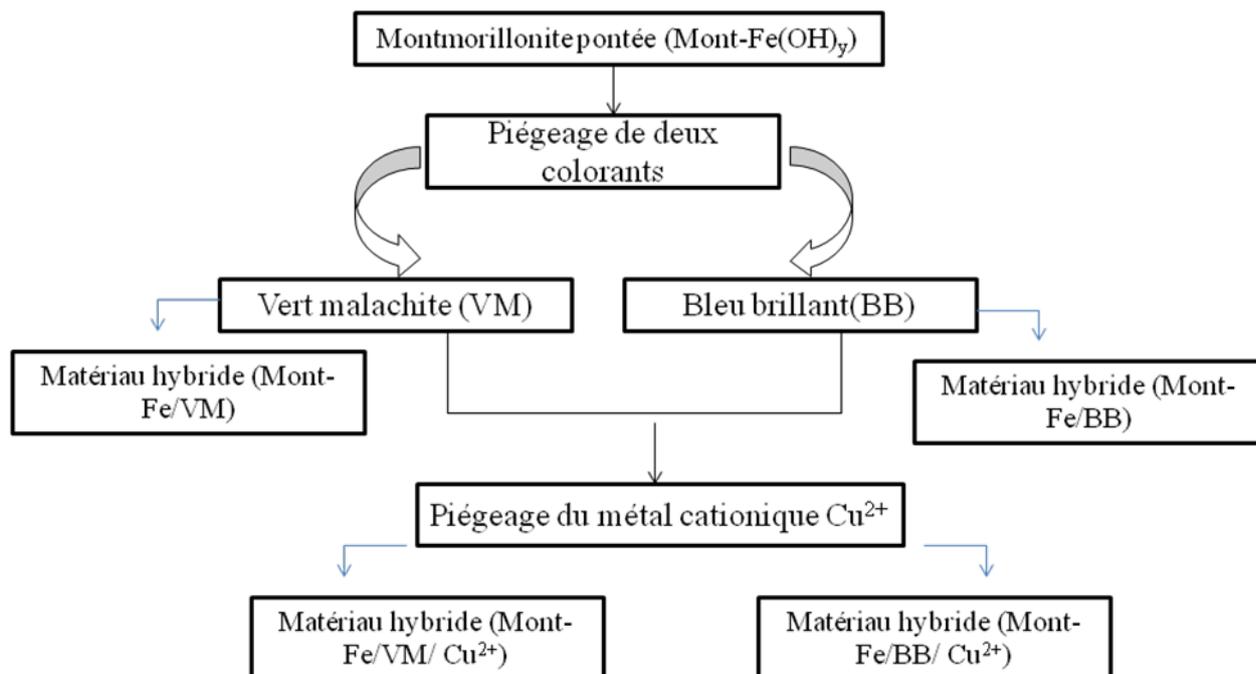
$q_t$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant;

$C_0$  : les concentrations initiale (mg/L);

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

$V$  : le volume de la solution (L);

$m$  : la masse de l'adsorbant (g).



#### III.8.4. Les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ )

L'absorbance et les concentrations de solutions d'ions métalliques ont été déterminés par spectrophotométrie UV-Vis (model Lamda 45) de marque Perkin-Elmer utilisant la loi de Beer-Lambert. Les absorbances seront enregistrées à  $\lambda_{\text{max}} = 646 \text{ nm}$ .

#### III.9. Protocole expérimentale d'oxydation

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 l'argile pontée PILC-Fe est mis en suspension dans un volume de 10 mL d'une solution de VM et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la concentration connue 27.81 mg/L 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  $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ . 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 (PILC-Fe) en produits intermédiaires et en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

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 :

$$\% \text{ Taux de conversion} = \frac{(C_i - C_{eq})100}{C_i} \quad \text{Eq III.3}$$

### III.10. La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (ou DCO) est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour évaluer la charge globale en polluants organiques d'une eau. L'oxydant employé classiquement est le dichromate de potassium (toxique) lors d'une réaction se faisant sous chauffage à reflux en milieu fortement acidifié pour avoir des conditions d'oxydation très sévères, d'où il résulte qu'une majeure partie des substances oxydables dissoutes dans l'eau sont consommées par la réaction. La DCO mesure la totalité des substances oxydables, qu'elles soient biodégradables ou non (polluants organiques persistants ou organométalliques).

#### III.10.1. Mode opératoire

On mélange dans des tubes 0.1ml de chaque échantillon après dilution 1/100 avec 5ml d'une solution (1.17ml  $K_2Cr_2O_7$  + 8g  $HgSO_4$  + 10ml  $H_2SO_4$  +  $H_2O$ )1L et on ajoute doucement 15ml d'une solution (1g  $AgSO_4$  + 96.5ml  $H_2SO_4$  +  $H_2O$ )1L et on chauffe le mélange pendant 110min à 148°C puis on le refroidit pendant 30min à température ambiante.

On prend le mélange et nous complétons le volume par l'eau jusqu'à 100 ml, on ajoute deux gouttes d'indicateur ferroin et on titre le mélange par une solution de sel de Mohr 0.12M (4.7g  $FeNH_4SO_4 \cdot 6 H_2O$  + 2ml  $H_2SO_4$ )100ml, le virage se fait du bleu - vert au rouge - marron.

### III.11. L'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des argiles hybrides PILC-Fe, PILC-Fe /CBB et PILC-Fe /CBB/Cu, PILC-Fe /VM et PILC-Fe/VM/Cu a été évaluée vis-à-vis de différents types de bactéries à gram-positif comme (*Staphylococcus aureus* et *Bacillus Subtilis*), gram-négatif comme (*Escherichia Coli* et *Pseudomonas aeruginosa*) et le champignon (*C.Albicans*). Les cultures ont été diluées dans 20 ml de milieu (GN), à l'aide d'une pipette Pasteur[5]. Ensuite, des puits de 7 mm de diamètre sont creusés dans la gélose Muller Hinton, puis versés dans des boîtes de Pétri stériles de 90 mm. La même quantité des matériaux cités a été introduite dans

les puits. Puis, les boîtes de Pétri ont été placées dans l'étuve à 37°C pendant 24 heures. Les zones d'inhibitions autour des matériaux a été observée visuellement.

### **III.12. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons expliqué la préparation de différentes argiles sodée et pontée (Bent-Na et PILC-Fe) et également discuté le protocole expérimental de l'étude d'adsorption de CBB et VM et l'oxydation par le procédé Fenton (PILC-Fe) de colorant VM. Ainsi une description du mode opération de l'activité antibactérienne des argiles réutilisées après l'adsorption de deux colorants (CBB, VM et  $\text{Cu}^{2+}$ ).

**Références**

- [1] A. Ramdani, S. Taleb, A. Benghalem, A. Deratani, N. Ghaffour, *Desalination and Water Treatment* 54 (2015) 3444-3453.
- [2] H. Herbache, A. Ramdani, A. Maghni, Z. Taleb, S. Taleb, E. Morallon, R. Brahmi, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 20511-20519.
- [3] I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb, E.M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, *Desalination and Water Treatment* 52 (2014) 2654-2661.
- [4] O. Bouras, *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation*, Limoges, 2003.
- [5] P.I. Ushimaru, M.T.N.d. Silva, L.C. Di Stasi, L. Barbosa, A. Fernandes Junior, *Brazilian Journal of Microbiology* 38 (2007) 717-719.

# Caractérisation des matériaux synthétisés

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

### IV.1. Introduction

Le choix des matériaux adsorbants dépend de beaucoup de critères en se basant sur leurs propriétés à commencer par leur cinétique d'adsorption et leur capacité d'adsorption. Cette dernière est déterminée en fonction de la concentration de l'adsorbat et des paramètres opératoires lors de l'adsorption (temps de réaction, pH du milieu, température, pression, composition de l'effluent à traiter...). Ainsi, les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant sont très intéressantes doivent aussi être prises en compte, et enfin, le prix du matériau qui présente de bonnes caractéristiques constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [1].

Afin de mieux comprendre la performance et l'efficacité d'adsorption des polluants de nos différents types d'argiles, nous avons jugé utile de caractériser ces adsorbants. Il est intéressant de mieux rappeler ici que Bent-B, est l'argile brute, provenant du gisement de Maghnia, et Bent-Na, est l'argile purifiée et sodée, préparée selon le protocole suivi par [2, 3] suivant par une activation chimique acide et une sodification par NaCl, enfin PILC-Fe, est une argile pontée au fer, synthétisée par mise en suspension l'argile sodée Bent-Na avec la solution pontant (PCBC) (les polycations métalliques  $Fe_x(OH)_y$ ) afin d'assurer une bonne insertion de ces derniers dans l'argile.

Il s'agit donc de différentes techniques telles que la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge et la microscopie électronique à transmission (MET) couplé à un EDS, et enfin le point de zéro charge (pHpzc).

### IV.2. Résultats et discussion

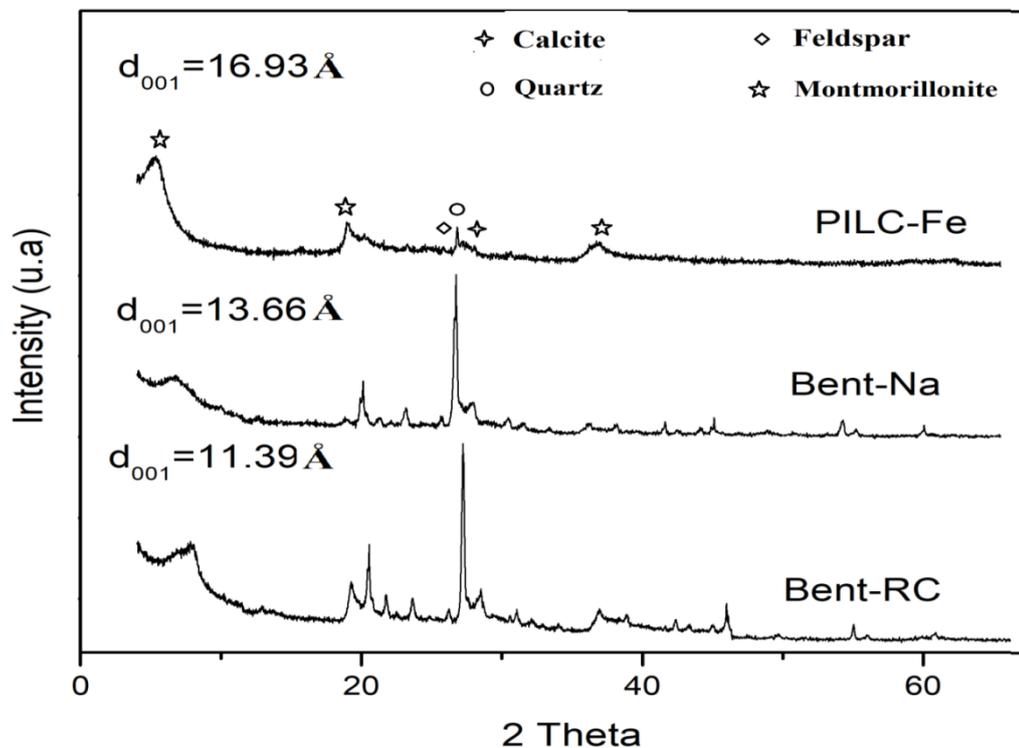
#### IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée sur trois échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe). La comparaison de ces différents diffractogrammes permet d'obtenir des informations sur la composition minérale de la phase cristalline de nos supports solides.

Les diffractogrammes représentés ci-dessous (Fig. IV. 1) indiquent que les pics prédominants dans l'argile brute Bent-B sont ceux de  $2\theta = 21^\circ$  et  $27^\circ$  correspondent à la silice de type  $\alpha$ -quartz,  $2\theta = 6^\circ$ ,  $17,5^\circ$ , et  $20^\circ$  pour la montmorillonite et  $2\theta = 8^\circ$ ,  $20,70^\circ$  et  $29,36^\circ$  pour l'illite. Ces diffractogrammes correspondent à ceux rapportés par Herbache [40]. D'après les résultats du diffractogramme de Bent-Na, il est observé la disparition ou l'atténuation de

certaines pics relatifs aux impuretés cristallines telles que le quartz, le granite (mica et feldspath), la calcite..., et l'apparition des pics relatives à la montmorillonite, masquées initialement par ces impuretés. En outre, une augmentation de l'espace basal observée correspondant à  $d_{001} = 13,66 \text{ \AA}$  de la bentonite sodée (Bent-Na) par rapport à la bentonite brute (Bent-B) où  $d_{001} = 11,39 \text{ \AA}$ . Cette augmentation peut être attribuée au choix du rayon des ions de sodium. Il est intéressant de rappeler ici que le rayon hydraté formé par l'ion de sodium peut atteindre trois sphères de six molécules d'eau par rapport à d'autres éléments comme  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  [4].

L'argile pontée (PILC-Fe) présente une augmentation de la distance basale  $d_{001}$  de 13,66 Å pour Bent-Na à 16,93 Å. Cette augmentation est due à l'intercalation du fer hydrolysé dans l'espace interfoliaire de l'argile via la formation des piliers.



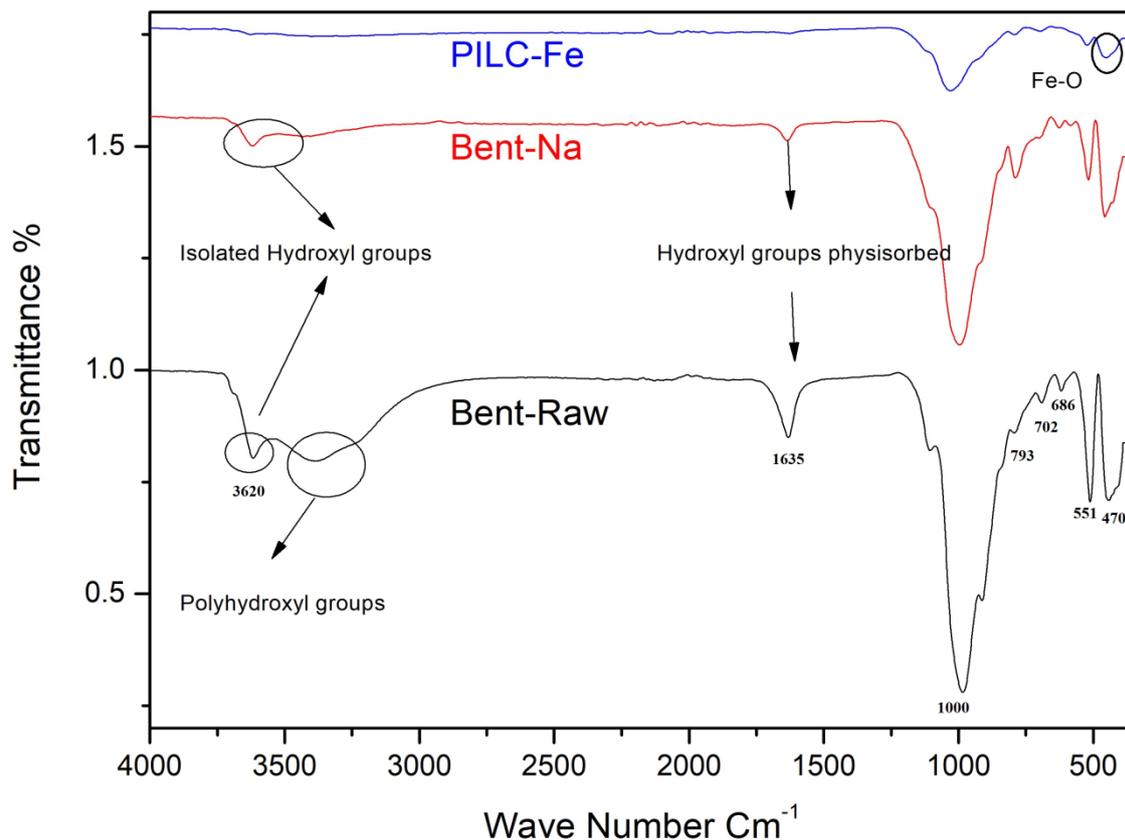
**Figure . IV. 1.** Diffractogramme des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).

L'insertion de différents métaux de transition sous différentes quantités dans l'espace basal de l'argile pontée peut entraîner un changement significatif dans les modèles de DRX, où la position de la réflexion (001) peut se déplacer vers 2 thêtas haut ou bas par rapport à la référence (bentonite brute Bent-B). Cet effet est lié à la nature du métal de transition et à son contenu lorsqu'un désordre partiel de la disposition de la couche d'argile (ordre non linéaire des couches tétraédriques et octaédriques de l'argile peut se produire et provoquer une structure délamérée après calcination) [5].

L'argile pontée PILC-Fe a conservé les pics typiques de la phase montmorillonite, tandis que les pics de la phase quartz diminuent significativement. L'argile pontée PILC-Fe présente un espace basal significativement important par rapport aux autres argiles à piliers. L'accroissement de l'espace basal du PILC-Fe est probablement attribuée à la grande taille des polycations (15-30 Å) formées par réaction de  $\text{Na}^+$  montmorillonite avec du nitrate ferrique par hydrolyse dans un milieu basique. Ces résultats ont été confirmés par Rightor et al. et Pinnavaia et al. [6, 7]. De plus, le pic typique correspondant à réflexion (001) de PILC-Fe a été très pointu, distinct et bien défoncé, ce qui indique une cristallinité élevée [7].

#### IV.2.2. Examen par la spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges de l'argile brute Bent-B, de l'argile sodée Bent-Na et l'argile pontée PILC-Fe sont illustrés dans la Figure. IV.2. Les spectres de (Bent-B) indiquent la présence d'un pic à  $3620\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupes isolés  $\text{-OH}$  appartenant de silanol  $\text{Si-OH}$  et aluminol  $\text{Al-OH}$  de la surface interne de la bentonite. Une autre large bande centrée à  $3580\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupes germinaux et aux groupes de silanol adjacents [8, 9]. Des bandes disparues dans l'argile pontée PILC-Fe qui peuvent être attribuées à la polymérisation des groupes germinal et adjacent et de la formation des groupes siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) en raison de l'étape de calcination. De plus, une bande située à  $1635\text{ cm}^{-1}$  peut être les vibrations de déformation de l'eau physiquement adsorbée entre les espaces interfoliaires [8, 10]. Cette bande semble avoir disparue dans PILC-Fe en raison de l'effet de calcination. Un affaiblissement de la bande forte entre  $900$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  centré à  $1000\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'étirement des liaisons  $\text{Si-O}^-$  est très observé [11,12]. Ces résultats ont été confirmés par les résultats de sorption  $\text{N}_2$  (BET). Il convient également de noter l'apparition de nouvelles bandes de  $470\text{ cm}^{-1}$ ,  $551\text{ cm}^{-1}$ ,  $686\text{ cm}^{-1}$  et  $702\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'étirement  $\text{Fe-O}$  et  $\text{FeOOH}$  [8]. La bande de  $\text{Fe-O}$  peut également trouver dans Bent-B et Bent-Na caractéristique de smectites dioctahédriques ou trioctahédriques riches en ions Fe. La large bande de haute intensité à  $1061\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'étirement antisymétrique  $\text{Si-O-Si}$ , tandis que la bande à  $964\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement symétrique  $\text{Si-O}$ . La bande de  $793\text{ cm}^{-1}$  est assignée à l'étirement symétrique  $\text{Si-O-Si}$  [11, 13].



**Figure. IV.2.** Spectre IR-TF des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).

### IV.2.3. Analyse texturale (BET)

La caractérisation texturale des adsorbants déterminera leur comportement dans le processus d'adsorption. La surface spécifique des adsorbants a été déterminée par analyse BET c-à-d physisorption de l'azote à 77 K avec un coefficient de corrélation très important de l'ordre de 0,999. Elle nous donne la texture des différents matériaux (la surface spécifique) et aussi leur porosité (le volume poreux et la forme des pores).

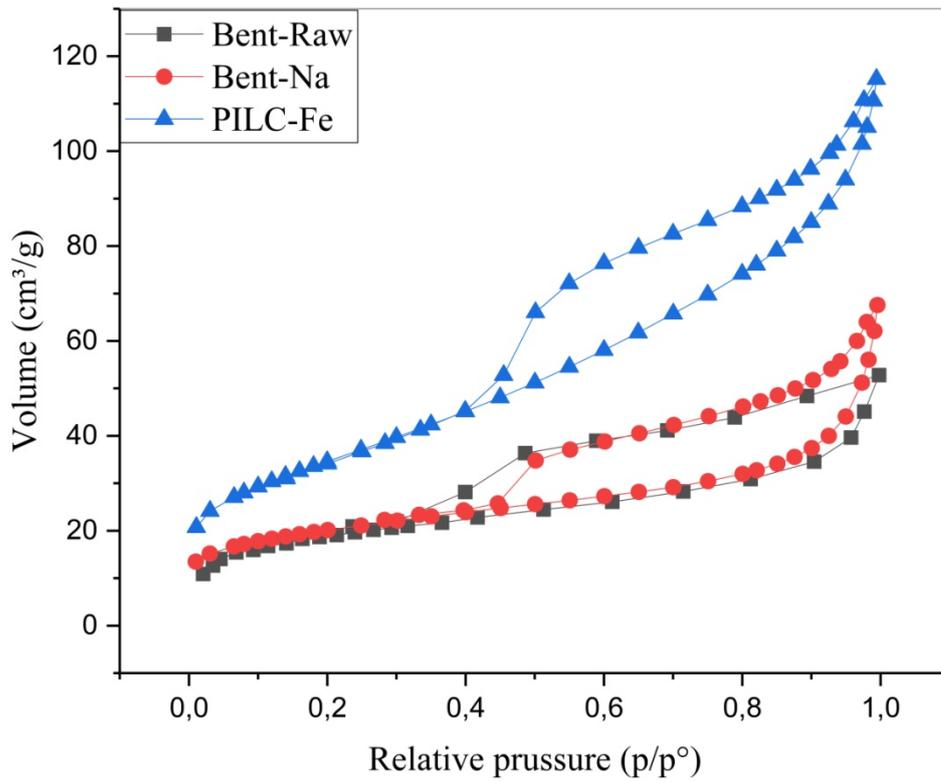
Les isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> des échantillons l'argile brute Bent-B, l'argile sodée Bent-Na et l'argile pontée au fer PILC-Fe sont présentés dans la Figure. IV. 3. Sur les isothermes de tous les solides étudiés, il a été noté une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de (P/P<sub>0</sub>) inférieures à 0,4, ce qui indique l'existence d'une forte interaction entre la surface des solides et l'azote. Pour des pressions relativement élevées supérieures à 0,4, nous notons, l'existence d'une hystérésis qui suggère la présence d'une certaine mésoporosité de la surface des solides étudiés dans lesquels se produit une condensation capillaire dont le diamètre de

leurs pores compris entre 20 et 500 Å). A faible pression, l'adsorption est plus forte dans les micropores en raison de la forte interaction entre l'azote et la matrice absorbante suivie d'une asymptote horizontale relative au remplissage des mésopores.

L'isotherme de l'argile brute est de type II selon le système IUPAC [13] relatif aux matériaux non poreux [14]. En outre, les isothermes de l'argile pontée PILC-Fe présentent deux différents comportements d'adsorption, de type I à basse pression relative ( $p/p_0$ ) et de type II à haute pression ( $p/p_0$ ) selon la classification BDDT [15] qui consiste un mélange de macro et de microporeux. Le déplacement du point d'inflexion « B » dans l'isotherme de Fe-PILC vers une pression relative élevée ( $p/p_0 = 0,4$ ) indique une augmentation de la capacité d'adsorption par rapport à l'argile brute. De plus, la boucle d'hystérésis dans l'argile pontée PILC-Fe a été de type H3 selon la classification IUPAC [16] dont ses pores sont sous forme de fentes, ce qui indique que la forme et l'arrangement de plaques parallèles de minéraux argileux a été assez préservée [17-18].

La surface spécifique, la porosité et la taille des pores des échantillons de Bent-B, de Bent-Na et de PILC-Fe sont indiquées dans le tableau. IV. 1. Établissant une comparaison entre les valeurs du diamètre moyen des pores ( $D_p$ ) obtenues par les deux méthodes, géométrique ( $4V_p/S_{BET}$ ) et BJH (tableau. IV. 1). La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) est obtenue par la méthode BET et le volume des pores ( $V_p$ ) est obtenu par la méthode BJH.

Nous constatons une nette augmentation de la surface spécifique. La surface spécifique de Bent-B est de 45,86 m<sup>2</sup>/g correspond à la surface spécifique de la bentonite. En effet, cette surface spécifique augmente à 71,18 m<sup>2</sup>/g lorsque la bentonite brute est provoquée à une sodification par le chlorure de sodium (NaCl). Cette augmentation peut être attribuée à l'homogénéisation de l'espace basal de la bentonite brute Bent-B par les Na<sup>+</sup>. Dans le cas de l'argile pontée PILC-Fe, la surface est de 125,30 m<sup>2</sup>/g avec une augmentation atteignant 63 % par rapport à la bentonite brute. Cette augmentation est due à la conséquence de l'effet de la création de piliers d'oxyde de fer dans l'espace basal qui a ensuite créé deux types différents de macro-et micropores. Cette variété de pores a conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption. Cette conséquence est également confirmée par les résultats du volume des pores lorsque l'argile pontée PILC-Fe a la valeur la plus élevée autour de 0,167 cm<sup>3</sup>/g.



**Figure. IV. 3.** Isotherme d’adsorption-désorption N<sub>2</sub> des échantillons : l’argile brute (Bent-B), l’argile sodée (Bent-Na) et l’argile pontée au fer (PILC-Fe).

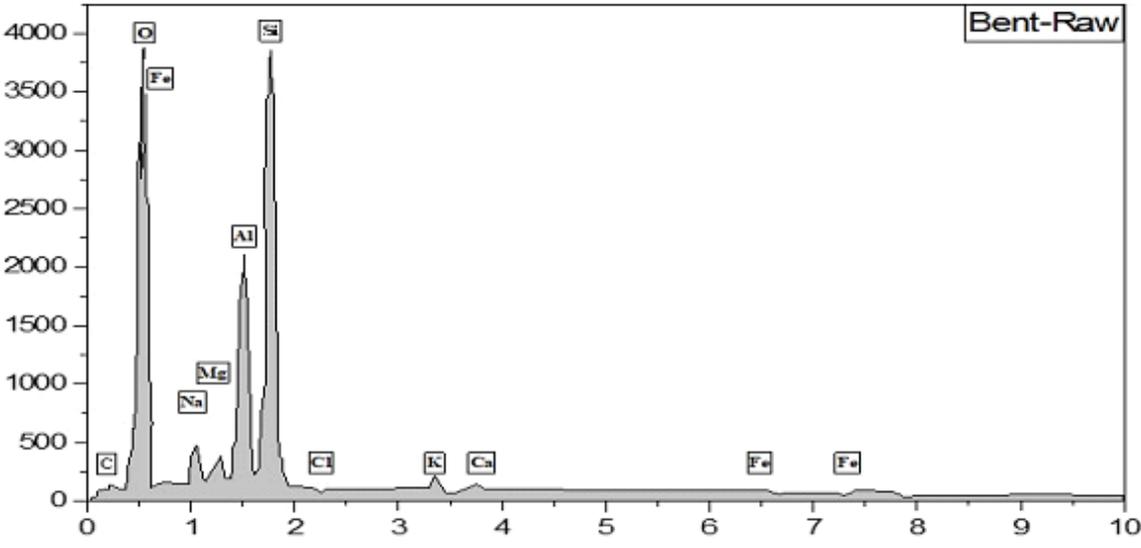
**Tableau. IV. 1.** Surface spécifique, porosité et taille des pores des échantillons Bent-B, Bent-Na et PILC-Fe

Sample	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	BJH V <sub>pc</sub> m <sup>3</sup> /g	Dp par 4V <sub>p</sub> /S <sub>BET</sub> (Å)	Dp par BJH (Å)	Volume total des pores cm <sup>3</sup> /g
Bent-B	45.86	0.066	42.5214	96.4122	0.05632
Bent-Na	71.18	0.089	44.5113	92.202	0.079207
PILC-Fe	125.30	0.167	50.1291	62.791	0.157026

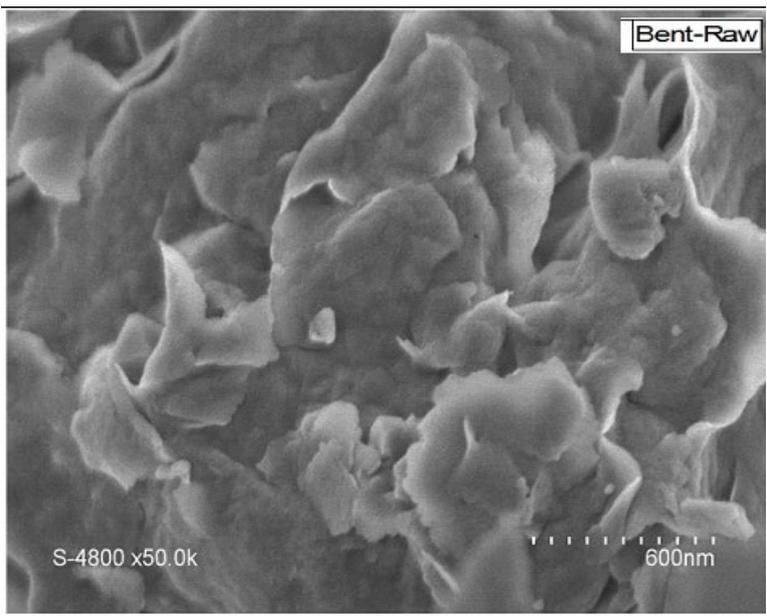
#### IV.2.4. Analyse morphologique MEB–EDS

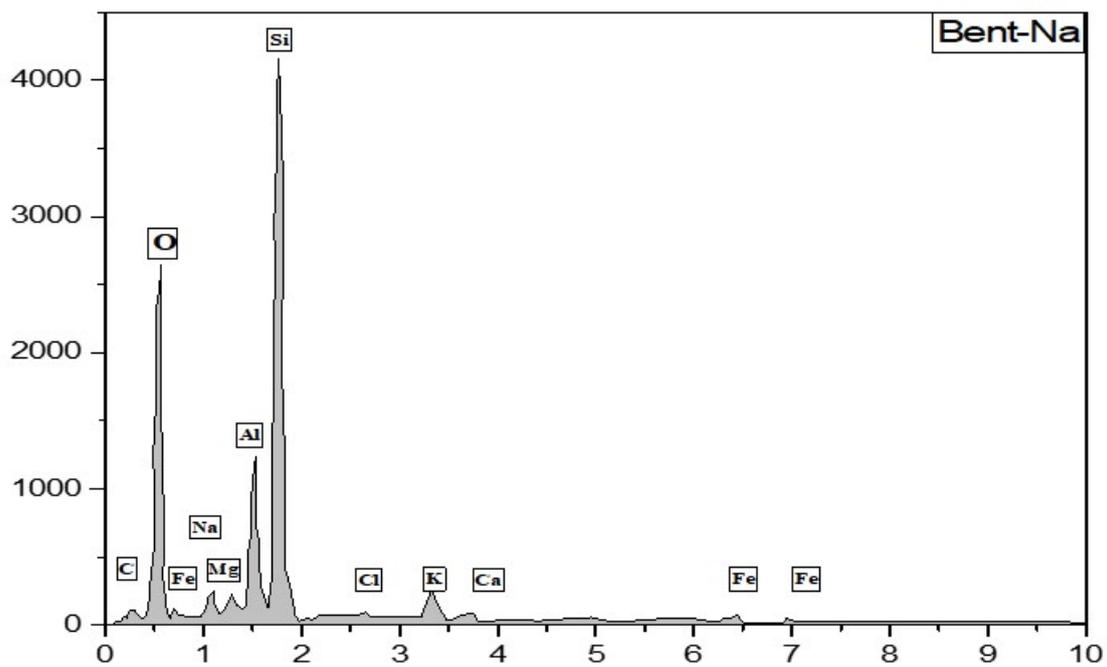
Grâce à la méthode l'analyse MEB, il est possible de caractériser exactement le ou les types de minéraux argileux présents ainsi que leur morphologie, ce qui était impossible avec les autres méthodes analytiques disponibles. Pour tester l'homogénéité de nos échantillons, nous avons calculé le pourcentage en poids des éléments chimiques présents dans nos échantillons solides Bent-B, Bent-Na et PILC-Fe à partir des spectres EDS, puis procéder à une comparaison.

Les images de MEB des argiles Bent-B, du Bent-Na et du PILC-Fe sont illustrées dans la figure. IV. 4. Nous observons que les deux solides Bent-B et Bent-Na présentent une structure lamellaire avec une face et bord tranchant. Les polyoxocations du fer dans la bentonite (PILC-Fe) modifient la structure lamellaire de l'argile sodée Bent-Na et conduisent à la formation de grains dispersés de pores sous forme de fente. Les grains individuels se situaient principalement entre 100 et 200 nm (figure. IV. 4) et pourraient contribuer à l'amélioration de la surface spécifique du PILC-Fe. L'analyse quantitative élémentaire EDX des échantillons Bent-Na et Bent-B est donnée dans la figure. IV. 4. Généralement, les principaux éléments trouvés dans les trois matériaux argileux sont O, Al, Si, Ca, Fe, Cl, Mg et Na. En effet, les trois types d'argile sont constituées majoritairement en grand pourcentage de l'oxygène (40,35%- 60,62%), le silicium (17,03%- 21,72%) et l'aluminium (6,18%-9,18). L'ion sodium (Na) est trouvé en quantité importante dans Bent-Na après l'étape de la sodification ajoutant le NaCl. Ce qui confirme une bonne homoionsation de l'espace interfoliaire. Sur la base des résultats de l'étude EDX, nous observons que la teneur en Fe dans le Bent-Na et le PILC-Fe est passée respectivement de 1,7 à 8,41 % (figure. IV. 4). Cela pourrait s'expliquer par l'échange maximal de fer avec de sodium de la bentonite sodée, qui conduit par la suite à la formation de piliers lors du processus de calcination.

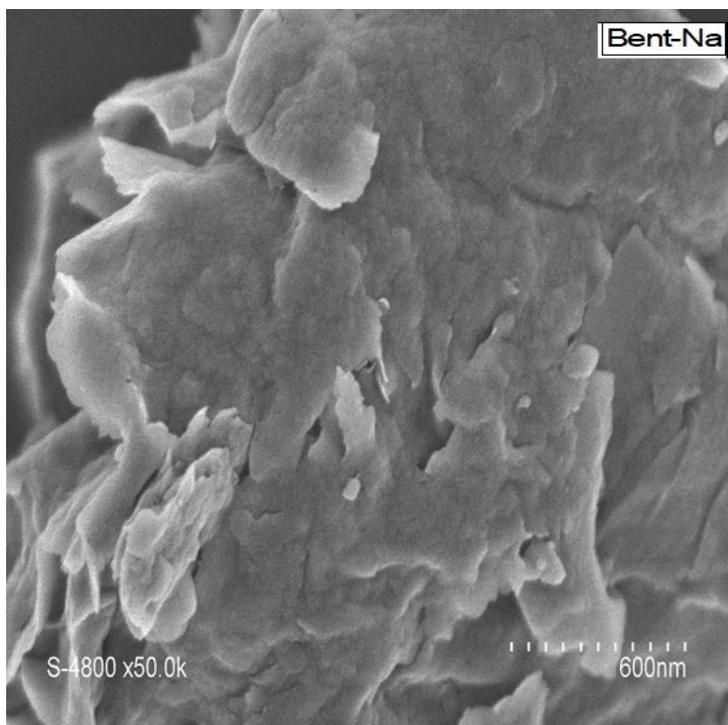


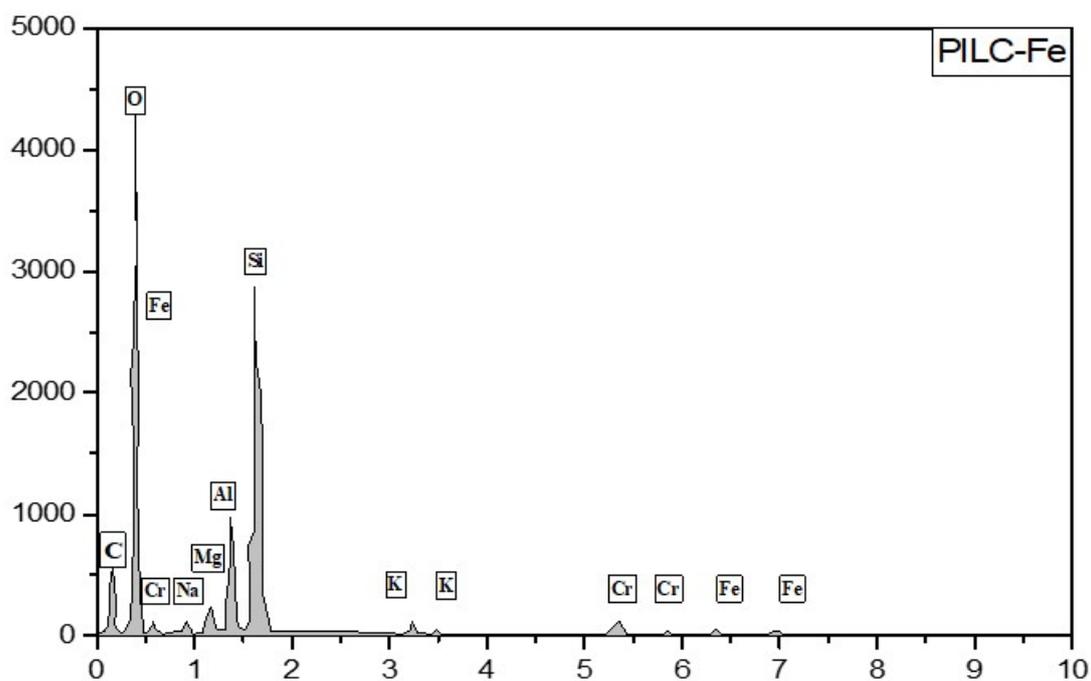
Elements	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
Weight %	3.33	57.52	1.85	1	6.83	24.72	0.16	2.52	0.36	1.70





Elements	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
Weight %	3.96	60.62	2.8	1.60	9.18	18.96	0.17	1.04	0.58	1.09





Elements	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cr
Weight %	20.96	42.35	0.66	1.09	6.58	17.03	1.37	0.32	8.41	2.55

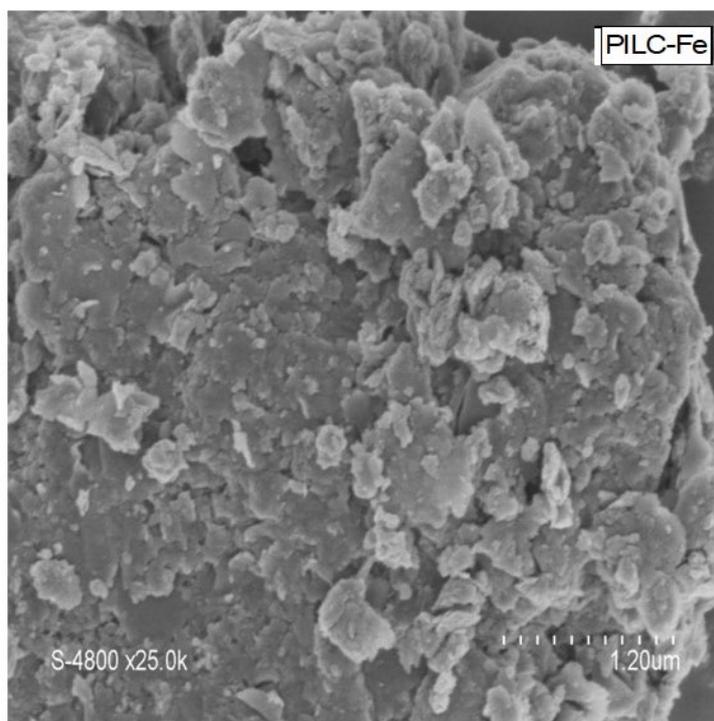


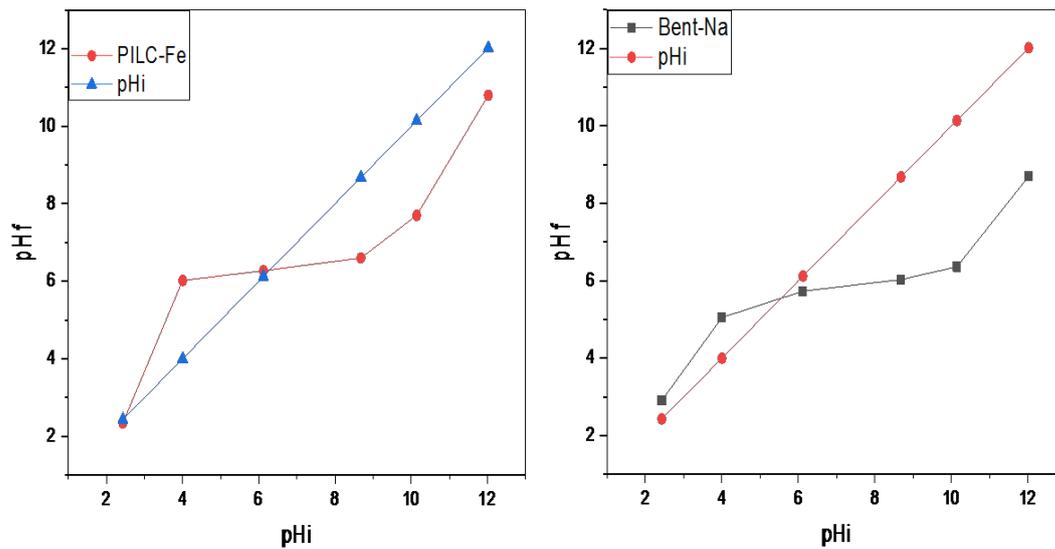
Figure. IV. 4. Des images de MEB-EDS des échantillons : l'argile brute (Bent-B), l'argile sodée (Bent-Na) et l'argile pontée au fer (PILC-Fe).

#### IV.2.5. Point de charge zero $pH_{PZC}$

Le point de charges nulles  $pH_{PZC}$  c'est un paramètre qui détermine le pH correspond pour lequel la surface du matériau représente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et *al.* et Sontheimer et *al.* Citée par Barka [19] pour déterminer le  $pH_{PZC}$  des solides étudiés.

Le  $pH_{PZC}$  [20] est défini comme le pH pour lequel il y a une charge neutre sur la surface de l'adsorbant. Un volume de 50 mL de solution de chlorure de sodium 0.01 N a été placé dans des bécher et le pH a été ajusté de 2 à 12 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium 1 N ou de l'acide chlorhydrique 1N à 25°C. Comme le pH de la solution de NaCl est stable, ensuite on additionne 0,2 g d'adsorbant. Le mélange est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le point d'intersection correspondant du la courbe de pH (final) en fonction pH (initial) et celle de la bissectrice a été pris comme  $pH_{PZC}$  du solide est représenté dans la figure. IV.5.

Le point charge zéro (ZPC) de l'argile PILC-Fe se trouve proche de 6,34. En effet, il est prévu que l'adsorption de colorant anionique et cationique sera avantaée sous la valeur précédente  $pH_{PZC} = 6,34$  pour l'argile pontée PILC-Fe. De plus, l'argile sodée indique une charge nulle à un pH de 5,86. Ceci pour des pH supérieurs au  $pH_{PZC}$ , la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement [3,20].



**Figure. IV. 5.** Détermination des points de charge nulle pour les bentonites Bent-Na et PILC-Fe.

### IV.3. Conclusion

Cette étude a présenté la caractérisation de trois types d'argiles : brute, sodée et pontée au fer. Cette dernière (PILC-Fe) a subi un pontage par insertion les polycations métalliques  $Fe_x(OH)_y$  puis une calcination à 450 °C pour assurer d'avoir de propriétés très importantes. Il apparait à travers les différents résultats, la structure, la famille minéralogique, la composition chimique, la nature et la morphologie de la surface.

L'étude des caractéristiques chimiques et minéralogiques de ces échantillons montrent que leur fraction argileuse est essentiellement constituée de Montmorillonite-Illite à dominance montmorillonite contenant en plus de la Calcite et du Quartz.

Les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans cette partie DRX, IR, MEB-EDS et BET montrent la bonne purification et la bonne synthèse de pontage des argiles de l'argile sodée. La distance basale de sodée l'argile est assez grande par rapport à celle de l'argile brute ce qui montre la bonne purification de notre argile. Par ailleurs, l'argile pontée au fer présente une distance basale  $d_{001}$  qui a augmentée grâce à l'échange cationique et l'insertion des polycations métalliques  $Fe_x(OH)_y$  dans l'espace interfoliaire.

## Reference

- [1] Ponec, V., Knor, Z., Cerný, S. Adsorption on solids, Butterworths Group, London, 1974.
- [2.] A. Ramdani, S. Taleb, A. Benghalem, A. Deratani, N. Ghaffour, Enhancement of Saharan groundwater quality by reducing its fluoride concentration using different materials, *Desalination Water Treat.*, **54** (2015) 3444-3453.
- [3]. H. Herbache, A. Ramdani, A. Maghni, Z. Taleb, S. Taleb, E. Morallon, R. Brahmi, *Desalin. Water Treat.* **57**(43), 20511 (2016)
- [4]. R.A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6th edn. (CRC Press, London, 2017)
- [5] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, Z. Piwowarska, B. Dudek, B. Gil, M. Michalik, *Appl. Catal. B Environ.***88**, 331 (2009).
- [6]. E.G. Rightor, M.-S. Tzou, T.J. Pinnavaia, *J. Catal.* **130**, 29 (1991)
- [7]. T.J. Pinnavaia, M.S. Tzou, S. D. Landau, Pillared and delaminated clays containing chromium. Google Patents (1987).
- [8]. M. Parvinzadeh, S. Eslami, *Res. Chem. Intermed.* **37**, 771 (2011)
- [9]. M. Boudahri, D. Bouazza, M. Adjdir, H. Miloudi, N. Abdelkader, A. Tayeb, *Res. Chem. Intermed.* **44**, 6105 (2018)
- [10]. M. Zahraoui, A. Mokhtar, M. Adjdir, F. Bennabi, R. Khaled, A. Djelad, A. Bengueddach, M. Sassi, *Res. Chem. Intermed.* **45**, 633 (2019)
- [11]. M. Adjdir, T. Ali-Dahmane, P.G. Weidler, *C. R. Chim.* **12**, 793 (2009)
- [12]. C.K. Bendeddouche, M. Adjdir, H. Benhaoua, *Lett. Org. Chem.* **13**, 217 (2016)
- [13]. M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051 (2015)
- [14]. F. Kooli, *Microporous Mesoporous Mater.* **167**, 228 (2013)
- [15]. K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985)
- [16]. H.-J. Muñoz, C. Vallejo, C. Blanco, A. Gil, M.-Á. Vicente, J.-H. Ramírez, L.-A. Galeano, *Green Chem.* **20**, 5196 (2018)
- [17]. J.G. Carriazo, *Appl. Clay Sci.* **67–68**, 99 (2012)
- [18]. P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Perović, V. Spasojević, D. Jovanović, *Microporous Mesoporous Mater.* **165**, 247 (2013).
- [19]. Barka N. 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse UFR : Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Université d'Agadir.
- [20] OULDMOUMNA A, REINERT L, BENDERDOUCHE N, BESTAN B I, DUCLAUX L, Characterization and application of three novel biosorbents "Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasifera" to dye removal, *DESALINATION AND WATER TREATMENT* , 51 (2013) 3527-3538

# Résultats et discussions



**V.1. Introduction**

A l'heure actuelle, l'application des technologies performantes pour décontaminer et nettoyer les sites pollués est devenue un sujet critique d'actualité. L'un d'eux est la technique d'adsorption, qui représente de nombreux avantages[1] comme le développement et l'application de matériaux naturels ou synthétiques économiquement viables, le recyclage et la réutilisation de meilleurs composés organiques et inorganiques [2].

La technique de l'adsorption dépend de nombreuses propriétés et caractéristiques des matériaux inorganiques utilisés, y compris leur porosité et leur surface, comme les argiles et d'autres matériaux tels que le charbon actif, les hydroxyapatites, etc... Plusieurs travaux ont montré l'efficacité du charbon actif grâce à sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques, mais dans la plupart des cas, présente néanmoins un inconvénient majeur, celui du coût élevé [3]. Les recherches se sont orientées vers les matériaux naturels peu onéreux et dotés d'un grand pouvoir en vue d'obtenir les meilleures performances d'élimination des polluants toxiques. Aujourd'hui, les argiles sont connues par leurs propriétés d'échange ionique et leur capacité d'absorption élevée. Les multiples propriétés physicochimiques des argiles leur confèrent des propriétés tout à fait remarquables : gonflement, souplesse, plasticité etc. les disposants à diverses applications [4, 5]. Elles sont ainsi utilisées comme matière première dans les boues de forage et dans d'autres industries comme sable de fonderie, terre décolorante, matériau de construction, ou encore isolation hydraulique des sites d'enfouissement et des bassins d'épuration des eaux usées. Afin de développer l'efficacité des matières premières argileuses et étudier leurs éventuelles applications industrielles, actuellement l'argile est utilisée soit telle quelle à l'état brute, soit après avoir subi un traitement. Les divers traitements sont entre autres, le pontage et l'activation [4, 5]. Une autre méthode est considérée comme étant une solution efficace et offre des avantages incontestables dans le traitement des eaux usées : l'oxydation chimique qui se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique et elle remplace quand les autres procédés sont plus au moins inefficaces [6]. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé. Aussi, le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide- liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur l'argile est aisément réalisable [6], mais l'association de deux procédés l'adsorption et l'oxydation

chimique a montré également une capacité de la dépollution des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations [7, 8]. Les propriétés catalytiques de l'argile ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Des travaux antérieurs indiquent que l'argile peut agir comme catalyseur de différentes réactions qui sont plus importantes dans les applications industrielles (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses multiples propriétés [9]. Généralement, les argiles pontées ont été étudiées comme catalyseur en présence de l'oxydant  $H_2O_2$  pour l'oxydation catalytique par plusieurs auteurs en éliminant des polluants organiques chimiques [8].

Les procédés utilisant des oxydants traditionnels (dichlorure et ses dérivés acides hypochloreux, ozone, dibromure, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, permanganate de potassium, etc.) ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques ; mais elles sont simples et facilement utilisables dans plusieurs domaines que les nouveaux procédés d'oxydation comme l'oxydation avancée, fenton et photo fenton [5].

Généralement, les taux de conversion des polluants organiques (colorants) en sous produits intermédiaires et finaux sont alors de l'ordre de 80- 99 % obtenues après 10 à 120 min de réaction de l'oxydation [5]. En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène est un des plus puissants oxydants connus. En outre, en présence de certains ions métalliques notamment associé au Fe(II), cette décomposition est de type radicalaire, avec la formation de radicaux hydroxyle ( $OH\bullet$ ) ou hydroperoxyde ( $HOO\bullet$ ) extrêmement réactifs conduit à une oxydation catalytique de notre polluant [5]. Enfin, la réutilisation de nos matériaux produits après l'adsorption de deux colorants (VM et CBB) et le métal cationique  $Cu^{2+}$  pour l'activité biologique antibactérienne afin d'évaluer le pouvoir inhibiteur des bactéries Gram<sup>+</sup> et Gram<sup>-</sup>. Cette étude expérimentale est subdivisée en trois parties :

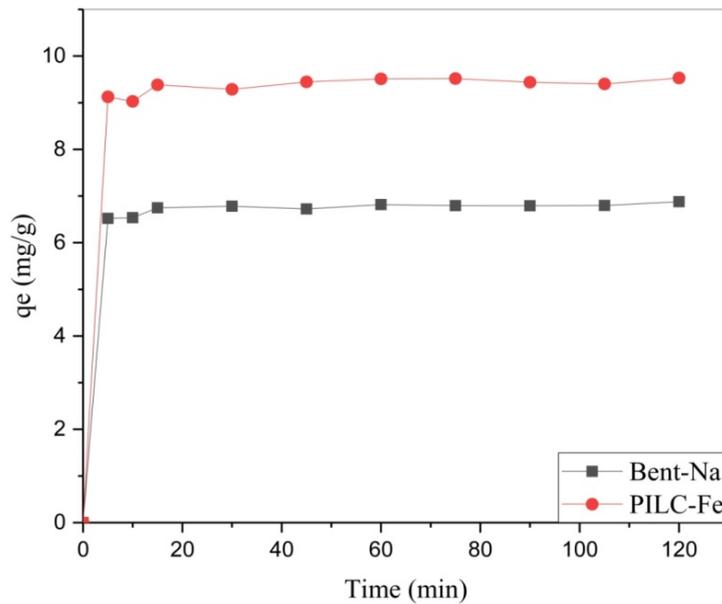
1-La première partie présente l'adsorption de deux colorants anionique (Bleu brillant) et cationique (Vert de malachite) sur l'argile sodée et l'argile pontée au fer (PILC-Fe). Les divers paramètres influençant le processus d'adsorption sont déterminés et optimisés. La modélisation de la cinétique, les isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique ont été par la suite étudiées afin de décrire le mécanisme d'adsorption.

2-Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats de l'oxydation du colorant (Vert de Malachite) en présence  $H_2O_2$  avec l'argile pontée au fer (PILC-Fe). L'intérêt de cette méthode porte sur la dégradation de ce colorant et la possibilité de l'oxydation totale en eau  $H_2O$  et le dioxyde de carbone  $CO_2$ . Ensuite, nous établissons une étude de performance d'activités catalytique de ce matériau argileux.

3-La partie 03 regroupe les résultats issus de l'application de l'activité biologique antibactérienne.

**Partie 01 : Etude de l'adsorption de deux colorants anionique (Bleu brillant de Coomassie) et cationique (Vert de malachite)****V.2. Adsorption du colorant bleu brillant de Coomassie CBB****V.2.1. Effet du temps de contact**

L'adsorption des colorants sur les matériaux argileux est souvent décrite comme étant un processus en fonction de temps de réaction qui peut fournir des informations sur le processus d'adsorption : la cinétique et le mécanisme [10]. La figure.V.1 indique l'adsorption du colorant CBB par l'argile sodée et l'argile pontée en fonction du temps de contact. Nous observons que le pourcentage l'adsorption de CBB sur l'argile sodée Bent-Na et l'argile pontée PILC-Fe augmente avec l'augmentation du temps de contact pour atteindre l'équilibre dans 15 minutes et 5min, respectivement. Les résultats obtenus ont également révélé que la cinétique d'adsorption est plutôt rapide pour PILC-Fe que pour Bent-Na. La capacité d'adsorption maximale pour le colorant CBB est de 9,125 mg/g pour le PILC-Fe, tandis que l'argile Bent-Na présente une capacité adsorption plus faible de 6,848 mg/g. Initialement, le taux d'efficacité d'adsorption des molécules du colorant CBB sur les adsorbants est rapide. Cela peut être attribué à la présence d'un grand nombre de sites d'adsorption situés sur le Bent-Na, et il conduit à atteindre rapidement l'équilibre d'adsorption. Ce temps sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât. Dans le cas de l'argile pontée PILC-Fe, les molécules du colorants CBB sont absorbés dans l'espace interfoliaire et au niveau des bords. Le taux d'adsorption a été très rapide en raison de la disponibilité de sites d'adsorption actifs à la surface et les bords de Bent-Na. De plus, nous ne remarquons aucuns changements significatifs dans le pourcentage de décoloration après l'équilibre. En effet, le pourcentage de l'élimination du colorant est constant après l'équilibre dû à la lente diffusion ou saturation des pores de l'adsorbant et au pourcentage d'adsorption. Le tableau V.1. présente une comparaison de la capacité maximale d'adsorption ( $q_e$ ) du colorant CBB sur divers adsorbants en solution aqueuse. Dans l'ensemble, nous remarquons que la bentonite est principalement disponible et peu coûteuse, avec des propriétés d'adsorption différentes, une surface élevée et une capacité d'échange ionique élevée qui peuvent éliminer avec succès les colorants. En effet, Anirudhan et al, 2015 et Gamoudi et al, 2019[10, 11] ont enregistré que les argiles pontées sont des matériaux pratiques et semblent être une solution prometteuse pour l'élimination des molécules de colorants des eaux usées textiles.



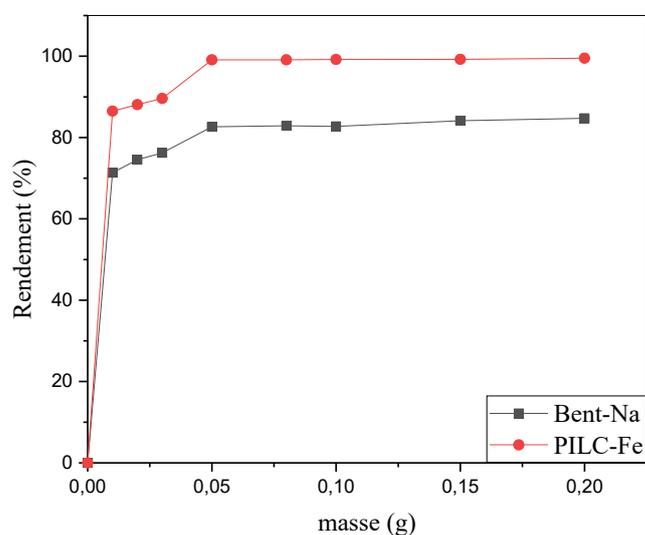
**Figure V.1.** L'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CBB par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.

**Tableau.V.1.** Comparaison de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant CBB avec différents adsorbants.

Adsorbants	$q_e$ (mg/g)	Références
<i>charbon actif</i> issu de noyaux <i>d'abricot</i>	10.09	[12]
Son de blé	6.40	[13]
nanoparticules $\alpha$ -Chitin	8.55	[14]
Nanocomposite magnétique PANI-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.09	[15]
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	9.47	[16]
nanoparticules NiO	11.21	[17]
nanoparticules Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	11.22	[18]
Bentonite sodée Bent-Na	6.848	Cette présente étude
Bentonite pontée au fer PILC-Fe	9.125	Cette présente étude

### V.2.2. Effet de la masse d'adsorbant

Pour observer l'effet de la dose d'adsorbant, les essais ont été effectués à différentes doses (0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,08, 0,1, 0,15 et 0,2 g). Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration du colorant CBB pendant un temps de contact 5 mn et 15 mn pour l'argile pontée et sodée respectivement. La figure. V.2 montre que la quantité du CBB adsorbée croît avec la masse d'argile, l'équilibre d'adsorption est atteint à partir de 0,05g d'adsorbant puis elle se stabilise. Une quantité optimale de 0,05 g pour l'argile sera nécessaire pour fixer le maximum du colorant anionique CBB.

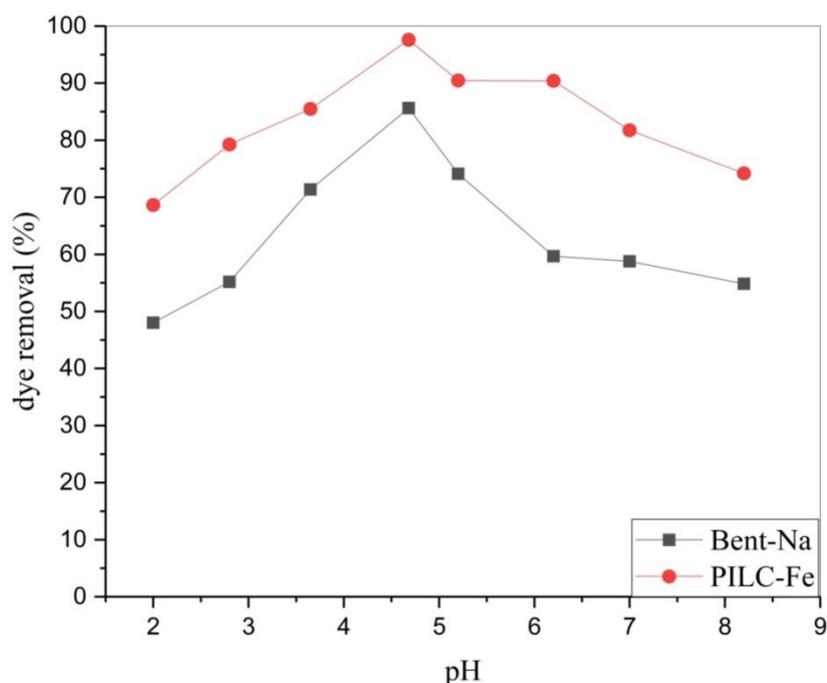


**Figure. V. 2.** L'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant CBB par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.

### V.2.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important afin d'étudier le processus d'adsorption, il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure e moléculaire de l'adsorbât. La molécule du colorant anionique CBB présente différentes espèces protonées avec différentes charges : le zwitterion ( $CBB^{\pm}$ ) à  $pH=7$  et les espèces chargées positivement,  $CBBH^+$  et  $CBBH_2^{2+}$  à  $pH < 7$  [19]. Différents types d'interactions ont été observés entre les adsorbants et les molécules du colorant lors du processus d'adsorption tels que les interactions adsorbants-colorants, colorants-colorants, les liaisons chimiques, les liaisons hydrogène, les forces de van der Waals, l'échange ionique et les attractions hydrophobes, etc [10]. Afin d'étudier l'effet du pH sur l'efficacité d'adsorption du CCB sur l'argile sodée et l'argile

pointée (Bent-Na et PILC-Fe), des expériences ont été effectuées en faisant varier le pH de la solution de 2 à 8,2. La figure.V. 3 montre que l'adsorption croît avec le pH jusqu'à pH=4,68, puis diminue considérablement pour un pH basique. L'influence du pH est marquante pour l'argile pointée. L'efficacité élevée de l'élimination du colorant CBB à une concentration initiale de 50 mg/L et un pH de 4,68 est de 85,62 % et 97,58 % pour les Bent-Na et PILC-Fe, respectivement.



**Figure.V. 3.** Effet du pH sur l'adsorption du colorant CBB par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.

Dans un milieu acide, il convient de noter que les charges négatives des groupes du colorant (sulfonates) seront neutralisées par les protons  $H^+$  du milieu acide. Ce phénomène n'est pas un cas isolé mais il est également observé pour les groupes chromophores [20]. Comme il est connu que la plupart des ions  $H^+$  sont consommés par différents sites attractif du colorant. Cependant, la quantité restante d'ions  $H^+$  dans la solution est absorbée par les sites de groupes silanol et aluminol de l'argile (sites acides de Brönsted et de Lewis) de bentonite. À pH faible et en dessous du pH (PZC), la surface de l'argile sodée devient partiellement négative, ce qui crée une interaction combinée avec les molécules du colorant CBB sous la charge globale de (-1) qui favorise son efficacité d'adsorption. Cependant, dans des conditions alcalines et au-dessus du pH (PZC), les molécules du colorant est absorbé par les sites actifs des groupes OH de l'argile déprotonée qui créent une charge négative. En outre, la concurrence de l'ion  $H^+$  avec l'espèce du colorant anionique devient négligeable. Nous pouvons supposer par la suite que l'attraction peut avoir lieu entre les ions OH qui

interagissent avec les charges de carbone positives du colorant CBB pour former une liaison C-OH (interaction  $n-\pi$ ) [21]. Ainsi, l'interaction entre l'adsorbant et le colorant CBB diminue, conduisant à une efficacité d'élimination plus faible. Par conséquent, le pH=4.68 semble le plus approprié pour des expériences ultérieures. L'argile pontée PILC-Fe crée des sites plus réactifs et améliore la porosité que l'argile sodée Bent-Na qui conduit à l'augmentation de la surface spécifique. Ce résultat est confirmé par l'analyse de la surface spécifique (BET). Nous pouvons conclure également que les espèces de colorants CBB ont été absorbées dans les micro-pores et les macropores de l'argile pontée au fer, suivies par une interaction entre les groupes sulfonates et chromophores du colorant ainsi la présence des sites de l'argile pontée (acides de Brønsted et de Lewis). Nous ne pouvons pas négliger la possibilité de précipitation du cation fer à partir de l'argile pontée PILC-Fe sous différentes pHs. En effet, ce phénomène est encore mineur et n'affecte pas la structure du PILC-Fe. L'argile pontée PILC-Fe peut être considéré comme un candidat prometteur pour la catalyse et la décontamination des eaux usées provenant de différents types de pollution [22].

#### **V.2.4. Etablissement des isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption utilisées ont été ajustées mathématiquement pour quatre modèles linéaires et non linéaires à savoir Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R). Pour les formes non linéaires, les quatre isothermes sont tracées en utilisant la relation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  comme le montrent les figures. V. 4 et V.5 après les essais d'adsorption. L'analyse des isothermes montre que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale en adsorbat. Une différence remarquable a été observée dans la quantité du colorant CBB adsorbé par les deux types d'argile. Le taux d'adsorption le plus élevé a été observé pour l'argile pontée PILC-Fe. Il peut être noté à partir des graphiques représentant la quantité adsorbée par rapport à la concentration d'équilibre  $q_e = f(C_e)$ , que les isothermes présentent un palier d'équilibre indiquant la saturation de la surface et donc la formation d'une monocouche ; ceci est facilité par les interactions adsorbate-adsorbate dans la sous-couche, et les interactions adsorbate-adsorbant sur la surface. D'autre part, les formes linéaires de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich sont appliqués pour vérifier quelle isotherme est précise pour modéliser les isothermes d'adsorption avec différentes concentrations initiales étudiées (voir tableau V.2). Les constantes isothermes  $K_L$  et  $q_m$  de Langmuir ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé entre  $1/q_e$  et  $1/C_e$ . L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et la surface de l'adsorbant est hétérogène. Les constantes de l'isotherme de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$  ont également été déterminées à partir de l'interception et de la pente du

tracé du logarithme  $q_e$  par rapport au logarithme  $C_e$ . La constante empirique  $n$  indique la favorabilité du processus d'adsorption. Les  $K_T$  et  $b_T$  sont les constantes d'équilibre correspondant à la chaleur et à l'énergie de liaison du processus d'adsorption et ont été calculées à partir de l'interception et de la pente du tracé entre  $q_e$  et  $\ln C_e$ . Le modèle isotherme D-R est un autre modèle empirique qui détermine principalement le mécanisme d'adsorption de la molécule colorante avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène d'adsorbants.  $\varepsilon$  est le potentiel polanyi lié à l'équilibre. Les tracés linéaires entre  $\ln q_e$  et  $\varepsilon^2$  déterminent la  $K_{D-R}$  qui est la constante isotherme D-R et désignée comme l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole d'adsorbat.  $q_{mD-R}$  est la capacité de saturation théorique (mg/g).

$R_L$  est un autre paramètre important de l'isotherme de Langmuir qui peut être exprimé en termes d'une constante sans dimension, appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre. Elle peut être définie par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad \text{Eq V.1}$$

Un facteur de séparation  $R_L > 1$  montre que l'adsorption est défavorable, si  $R_L = 1$  l'adsorption est sous forme linéaire, l'adsorption peut être favorable lorsque  $0 < R_L < 1$ , et  $R_L = 0$  indique que l'adsorption est irréversible [10].

$E$  est l'énergie moyenne ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) qui indique si le processus d'adsorption est de nature physique ou chimique. La valeur de  $E$  est inférieure à 8 kJ/mol, l'adsorption est de nature physique, entre 8 et 16 kJ/mol le processus d'adsorption est régi par un mécanisme d'échange d'ions. Par ailleurs, la valeur est supérieure à 16 kJ/mol, le processus d'adsorption suivi par mécanismes chimiques [23]. Il peut être calculé utilisant l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad \text{Eq V.2}$$

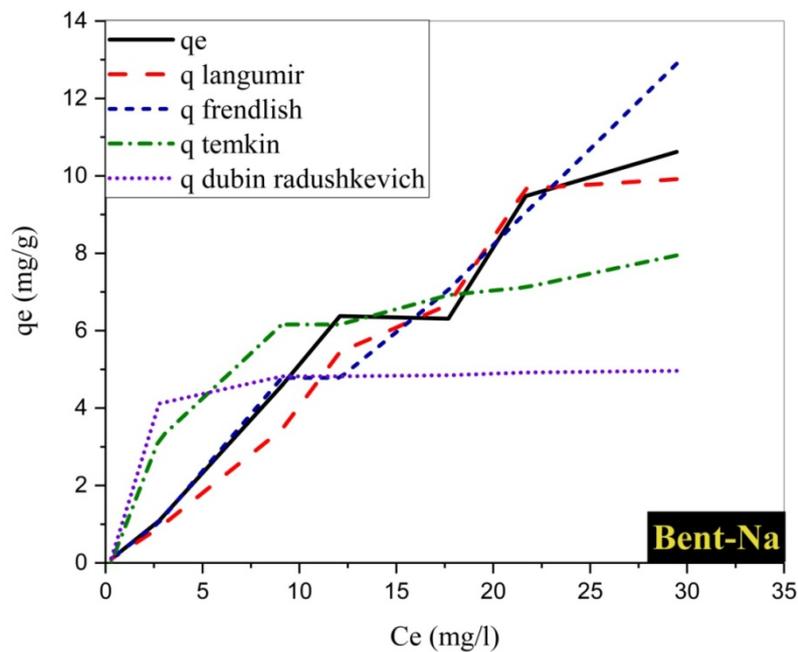


Figure.V.4. Isothermes d'adsorption du colorant CBB sur l'argile sodée Bent-Na.

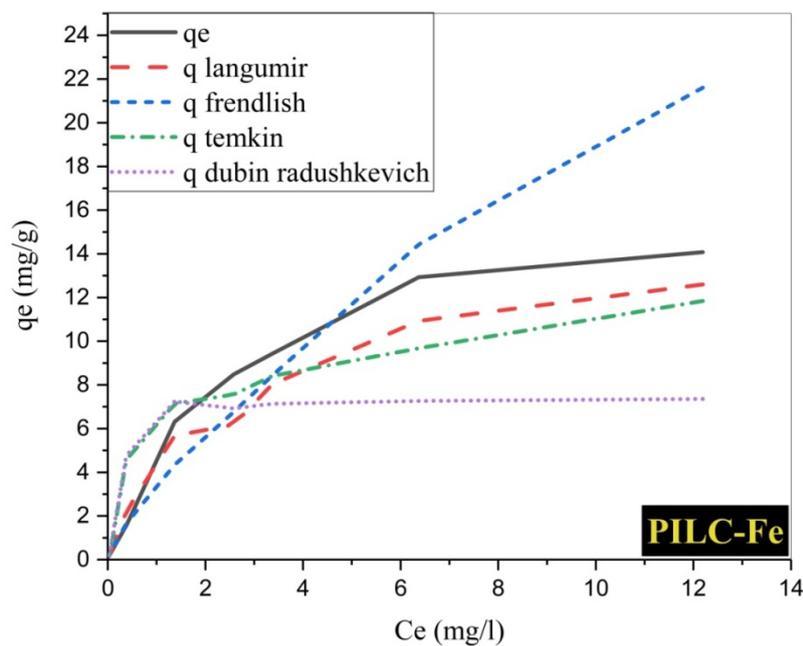


Figure.V. 5. Isothermes d'adsorption du colorant CBB sur l'argile pontée PILC-Fe

D'après les coefficients de corrélation obtenus ( $R^2$ ), il apparaît que celui de Langmuir (Figure.V.4 et V.5) exprime mieux le type d'adsorption ( $R^2 = 0,99$ ) que les modèles

Freundlich, Temkin et D-R dans les deux cas pour Bent-Na et PILC-Fe, ce qui suggère que les données d'adsorption sont bien représentées par l'isotherme de Langmuir. Ce dernier suppose que les phénomènes d'adsorption obéissent également à l'adsorption monocouche de la molécule du colorant CBB sans aucune interaction mutuelle sur des sites homogènes présents à la surface d'adsorbants argileux aux énergies identiques (Figure.V.4 et V.5). La validité des modèles isothermes est dans l'ordre suivant : Langmuir >Temkin >Freundlich> Dubinin-Radushkevich. Les valeurs de la constante  $1/n$  dans l'isotherme de Freundlich ont été trouvées dans la plage 0–1 montre une adsorption physique favorable [23, 24]. De plus, les valeurs obtenues du facteur de séparation  $R_L$  du modèle Langmuir se situent entre 0,695 et 0,117 pour l'argile sodée Bent-Na et l'argile pontée PILC-Fe respectivement, ce qui implique une adsorption favorable des molécules du colorant CCB sur les argiles sodée et pontée au fer. Pour l'isotherme D-R, nous observons que les valeurs de l'énergie libre moyenne ( $E$ ) sont positives et inférieures à 8,0 kJ/mol de 0,794 et 3,436 kJ/mol, suggérant que le mécanisme d'adsorption du colorant CBB est de nature physique en raison de faibles forces électrostatiques ou d'attractions de Vander Waals (voir le tableau. V. 2). De plus, les capacités maximales d'adsorption des molécules du colorant CBB sur les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe données par l'isotherme D-R ( $q_{mD-R}$ ) sont de 4,894 et 7,361 mg/g, respectivement, qui sont inférieures à celles déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir 5,326 et 8,985 mg/g, respectivement.

**Tableau. V. 2.** Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du colorant CBB par Bent-Na et PILC-Fe

CBB	Langmuir				Freundlich			Temkin			Dubinin -Radushkevish				$q_{e,exp}$
	$q_m$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$	$K_T$	$B_T$	$R^2$	$q_{mD-R}$	$K_{D-R}$	$R^2$	$E$	
Bent-Na	5.926	0.013	0,695	0.999	1	0.383	0.992	0.889	0.388	0.882	4.894	2.89* $10^{-7}$	0.913	0.794	6.848
PILC-Fe	8.985	0.87	0,117	0.998	0.741	3.389	0.972	0.002	0.382	0.896	7.361	426* $10^{-8}$	0.871	3.436	9.525

V.2.5. Etude cinétique d'adsorption du colorant CBB

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des molécules du colorant CBB sur les argiles sodée et pontée au fer, la forme linéaire du pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire ont été utilisés à l'aide des équations définies dans le chapitre 1. Les valeurs obtenues des quantités adsorbées  $q_e$ , des constantes cinétiques  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_d$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et des coefficients de régression  $R^2$  sont données dans le tableau. V 3.

**Tableau. V. 3.** Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption du colorant CBB par les deux types d'argiles Bent-Na and PILC-Fe.

CBB	Pseudo-premier-order			Pseudo-second-ordre				Diffusion Intraparticulaire			Elovich		
	$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$	$R^2$	$q_{e,exp}$	$K_d$	C	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
Bent-Na	0.024	0.627	0.441	0.314	6.896	0,999	6.848	0.032	6.516	0.711	17.362	10.309	0.798
PILC-Fe	0.032	0.970	0.434	0.298	9,524	0,999	9.525	0.044	9.061	0.647	2.718	7.518	0.719

Les valeurs  $R^2$  du modèle pseudo-premier ordre se sont révélées relativement faibles, soit 0,441 et 0,434. Les quantités adsorbées calculées sont très faibles par rapport aux quantités adsorbées expérimentales. Ces valeurs indiquent que le modèle du pseudo-premier ordre n'est pas un modèle valable pour décrire le mécanisme d'adsorption de la molécule du colorant CBB par les argiles sodée et pontée au fer. D'après le tableau. V. 3, les valeurs des constantes du modèle de pseudo-second ordre suivent mieux les données expérimentales puisque les coefficients de corrélation supérieurs à 0,999. De plus, les quantités expérimentales adsorbées à l'équilibre 6,848 et 9,525 mg/g se sont avérées en excellent accord avec celles calculées à partir de l'équation du pseudo-deuxième ordre 6,896 et 9,524 mg/g, respectivement. Ces valeurs confirment la validité du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre pour évaluer l'élimination du colorant CBB en solution aqueuse par les deux argiles.

### V.2.6. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre standard ( $\Delta G_{ads}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_{ads}$ ) et l'entropie ( $\Delta S_{ads}$ ) de l'adsorption, ont été calculés à l'aide des équations définies ci-dessus.

La constante d'équilibre apparent ( $K_d$ ) de l'adsorption est définie comme suit [23]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_{eq}} \quad \text{Eq V.3}$$

Où  $q_e$  et  $C_{eq}$  sont la quantité adsorbée de colorant CBB sur l'adsorbant et la concentration résiduelle du colorant CBB à l'équilibre, respectivement [5, 23].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{Eq V.4}$$

$$\Delta G = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Eq V.5}$$

Les valeurs de  $\Delta H_{ads}$  et de  $\Delta S_{ads}$  ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du graphique linéaire de  $\ln K_d$  vs.  $1/T$ . Les valeurs de ces paramètres thermodynamiques sont données dans le tableau V. 4. A partir des résultats obtenus, les valeurs négatives de  $\Delta H_{ads}$  (-20.26 à -21.24 kJ/mol) confirment le caractère exothermique du processus d'adsorption, tandis que les petites valeurs trouvées suggèrent que l'adsorption est un phénomène physique. Les valeurs négatives de l'énergie libre  $\Delta G$  (-38,07 à -48,74 kJ/mol) confirment la nature spontanée de l'adsorption [25]. Il est également remarqué que pour différents adsorbants,  $\Delta G_{ads}$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Cela peut s'expliquer par le fait que le processus d'adsorption devient de plus en plus rapide.

La valeur positive du changement d'entropie standard  $\Delta S_{ads}$  (de 0,06 et 0,08 KJ/K.mol) montre le caractère aléatoire croissant à l'interface solide/liquide pendant l'absorption des molécules du colorant CBB en solution aqueuse. En résumé, l'adsorption du colorant CBB sur différents adsorbants est un processus physique et spontané, qui se caractérise par sa réversibilité par la vitesse pour atteindre l'équilibre et la libération de molécules du colorant pour couvrir toute la surface et pas seulement les sites spécifiques.

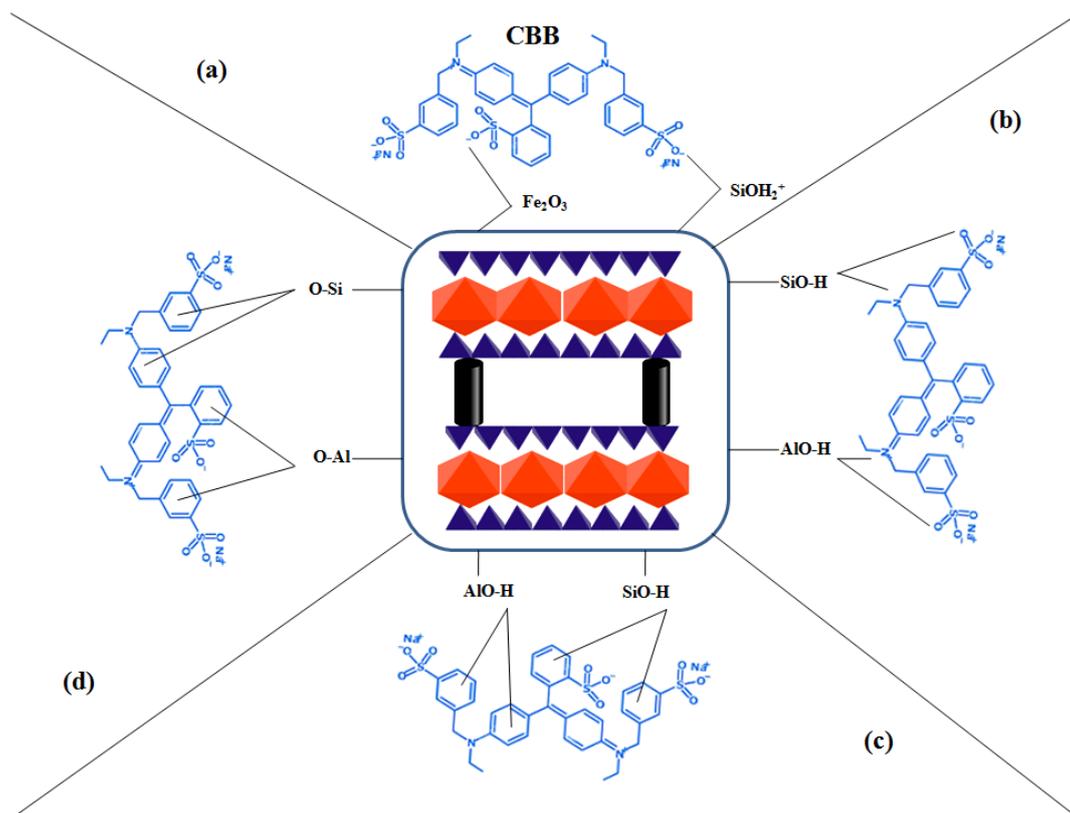
**Tableau. V. 4.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de CBB par les deux types d'argiles sodée **Bent-Na** et pontée **PILC-Fe**

	$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )				
			276K	285K	295K	313K	338K
<b>Bent-Na</b>	-20,26	0,064	-38,07	-38,65	-39,29	-40,45	- 42,07
<b>PILC-Fe</b>	-21,24	0,08	-43,51	-44,27	-45,11	-46,63	- 48,74

### V.2.7. Mécanisme d'adsorption du colorant CBB

Le mécanisme d'adsorption proposé du colorant CBB sur les supports Bent-Na et PILC-Fe peut être lié à différents modes d'interaction, comme le montre la figure. V. 6. Pour les groupes sulfonates chargés négativement (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) du colorant CBB avec des particules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui constituent les piliers de l'argile pontée (Fig.V. 6a). Les attractions électrostatiques (Fig. V. 6b) entre le proton chargé positivement fonctionnel des sites Si(OH)<sub>2</sub> et Al(OH)<sub>2</sub> qui sont produites sur les deux surfaces d'argiles de Bent-Na et PILC-Fe.

Il existe deux liaisons hydrogène [20] à savoir la liaison hydrogène H dipôle-dipôle et la liaison H Yoshida. Des interactions des liaisons hydrogène H dipôle-dipôle (Fig. V. 6b) peuvent se produire entre l'hydrogène à la surface et les bords de Bent-Na et de PILC-Fe avec les atomes de O et N du colorant CBB, tandis que la liaison H Yoshida (Fig. V. 6c) peut se produire entre OH à la surface de Bent-Na et PILC-Fe et le cycle aromatique dans la structure du colorant. Enfin, l'interaction n - π (Fig. V. 6d) s'est produite par la délocalisation de d'électrons pairs isolés de l'atome d'oxygène dans l'orbital π du cycle aromatique [20].

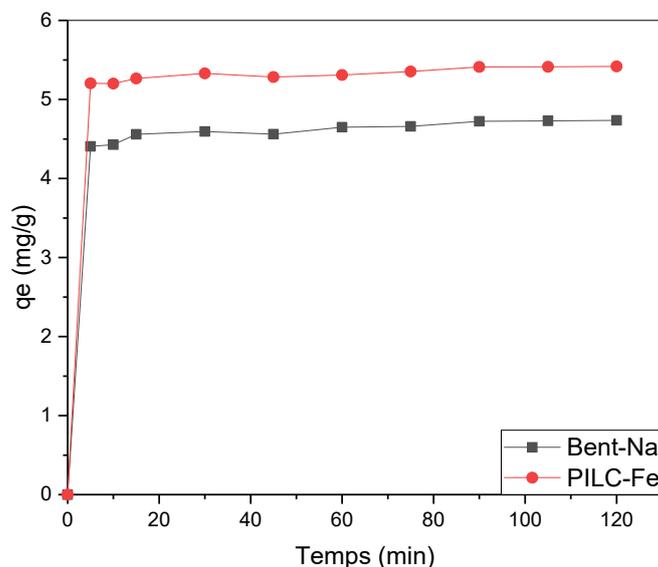


**Figure. V.6.** Mécanisme d'interaction possible proposé entre les colorants Na-Bent, PILC-Fe et CBB: (a) attraction électrostatique, (b) interactions dipôle – dipôle de liaison hydrogène, (c) liaison Yoshida H et (d) interactions d'empilement n- $\pi$ .

### V.3. Adsorption du colorant Vert Malachite (VM)

#### V.3.1. Effet du temps de contact

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du colorant VM sur les adsorbants est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption pour une quantité précise d'adsorbant (Bent-Na et PILC-Fe) est ajoutée à 10 ml d'une eau synthétique de concentration initiale en VM connue 27,87 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure.V. 7, qui représente l'évolution de la quantité du colorant VM adsorbé sur les adsorbants ( $q_e$ ) exprimée en (mg/g) en fonction du temps de contact. Cette étude montre que les courbes cinétiques possèdent une adsorption plutôt rapide pour les adsorbants (Bent-Na et PILC-Fe). La capacité de fixation du colorant VM sur l'argile pontée PILC-Fe est supérieure à celle de l'argile sodée Bent-Na. Le maximum d'adsorption est atteint avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 5,513 mg/g et 4,405 mg/g et avec un pourcentage de 99,2 % et 86,4 % respectivement pour PILC-Fe et Bent-Na respectivement. Les courbes montrent en outre que le temps nécessaire pour une adsorption complète, 5 min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre, ce dernier se stabilise après 30 min. Ce temps d'une heure sera fixé comme temps de contact adsorbant – adsorbat pour la suite des expérimentations.



**Figure.V. 7** : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant cationique VM par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.

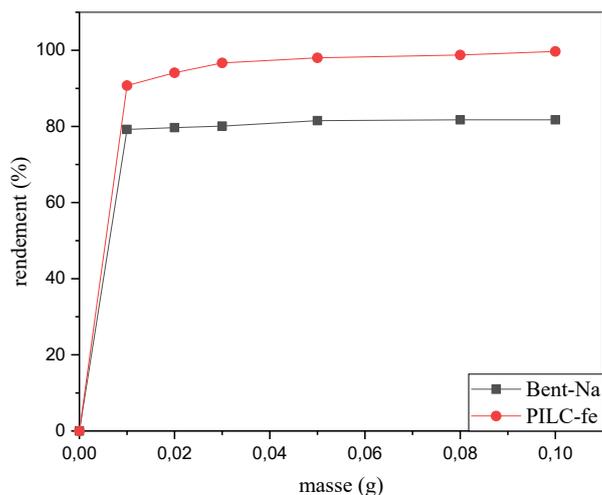
**Tableau.V. 5.** Comparaison de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant VM avec différents adsorbants.

Adsorbants	$q_e$ (mg/g)	Références
<i>Bentonite/CTAB</i>	16.04	[26]
perles de chitosan	8.07-0.24	[27]
Oxyde de graphène-Fe <sub>3</sub> O/Poly (méthacrylate de méthyle)	3.5-3	[28]
Activated Charcoal	0.180	[29]
Nanoparticules magnétiques FeCl <sub>2</sub> / FeCl <sub>3</sub> /perlite (FeCl <sub>2</sub> / FeCl <sub>3</sub> / PMNs)	0.01	[30]
Bio-polymère (cellulose)	2.422	[3]
Fibres nanocomposites magnétoactives	8,809	[31]
Nanocomposite magnétique de ferrite de polyaniline-nickel	4,09	[32]
Bentonite sodée Bent-Na	4,405	Cette présente étude
Bentonite pontée au fer PILC-Fe	5,513	Cette présente étude

### V.3.2. Effet de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'adsorbant sont choisies : 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,08 et 0,1 g .Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée en VM à 27,87 mg/L à 25 C°. Les constatations suivantes découlent des représentations graphiques de la figure. V. 8.

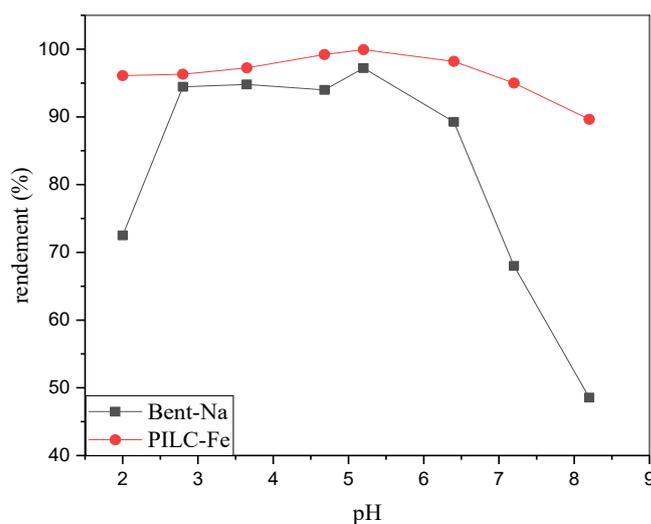
Le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse en adsorbant. Le taux adsorbé en VM est élevé avec l'argile pontée PILC-Fe qu'avec l'argile sodée Bent-Na. L'adsorption en VM est maximale à partir de 0.05 g pour les deux types d'argile. Ces masses seront fixées comme masses optimales pour la suite de nos expérimentations.



**Figure. V. 8 .** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant VM par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.

### V.3.3. Effet du pH

Il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption de VM par les deux adsorbants à différents pH. Pour cela, nous avons représenté sur la figure.V. 9 les variations des % de la décoloration en fonction du pH du milieu de 2 à 10, par l'ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M) pour l'ajuster à la valeur désirée, des masses différentes de 0,05 d'argiles, de concentration initiale 27,87 mg/L, pendant une demi-heure.



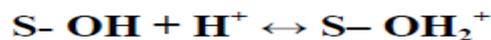
**Figure.V. 9 .** Effet du pH du milieu sur l'adsorption du colorant VM par les deux argiles Bent-Na et PILC-Fe.

La figure.V. 9 permet de faire les constatations suivantes :

- L'influence du pH est plus marquante pour les deux types d'argiles.
- La quantité adsorbée est plus importante dans un milieu acide.
- Le maximum d'adsorption est atteint à pH 5,2 pour les deux types d'argiles Bent-Na et PILC-Fe.
- Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 89,25 % et 99,44 % pour les deux types d'argiles Bent-Na et PILC-Fe.
- Nous remarquons en outre que l'adsorption est particulièrement défavorisée à pH basique.

Il est connu dans la littérature que les minéraux adsorbants se caractérisent par les propriétés des charges à la surface des adsorbants [23]. Il existe un premier type des sites réactionnels pour les minéraux ; ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure de leurs surfaces, en fonction du pH de la solution. Il s'agit donc d'une charge de surface variable selon le pH du milieu, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou site à l'adsorption de surfactants, de signe + ou -. [7] :

- *A faible pH*, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique :  $H^+$  se lie davantage par rapport à  $OH^-$ , une charge positive se développe, l'espèce de type  $[S(OH)_2]^+$  est prédominante, les anions en solution seront donc plus attirés vers cette surface.



- *A pH élevé*, une capacité d'échange cationique se développe : les OH se lient davantage et une charge négative se développe, ce seront plutôt les espèces de type SO- qui domineront la surface et les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface.

Il existe une valeur particulière du *pH* pour laquelle les proportions de  $S-OH_2^+$  et  $S-O^-$  sont équivalentes : c'est le point de zéro charge (noté PZC). Le  $pH_{PZC}$  est de 5.86 pour Bent-Na et de 6.34 pour PILC-Fe, ceci pour des pH supérieurs au  $pH_{PZC}$ , la surface est chargée négativement. Comme les pHs est inférieurs la surface est chargée positivement [25].

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 5,2. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur un composite chitosane/acide polyacrylique/bentonite. Yildirim

et al (2019) ont montré que le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de 88.6 % à un pH= 6 [33].

### V.3.4. Etablissement des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du colorant VM sur les argiles Bent-Na et PILC-Fe en solution aqueuse à des concentrations initiales en VM variables et après 1demi-heure d'agitation sont évaluées par les tracés graphiques des relations  $q_e = f(C_e)$  utilisant les quatre modèles d'isothermes Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Les courbes obtenues sont illustrées sur les figures.V. 10 et V. 11. La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale. Nous constatons en outre sur les graphes exprimant la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre  $q_e = f(C_e)$  suit bien l'isotherme de Langmuir qui présente la saturation de la surface et donc la formation d'une monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas d'adsorption du Vert Malachite sur un composite chitosane/acide polyacrylique/bentonite [7] et une bentonite turque [33].

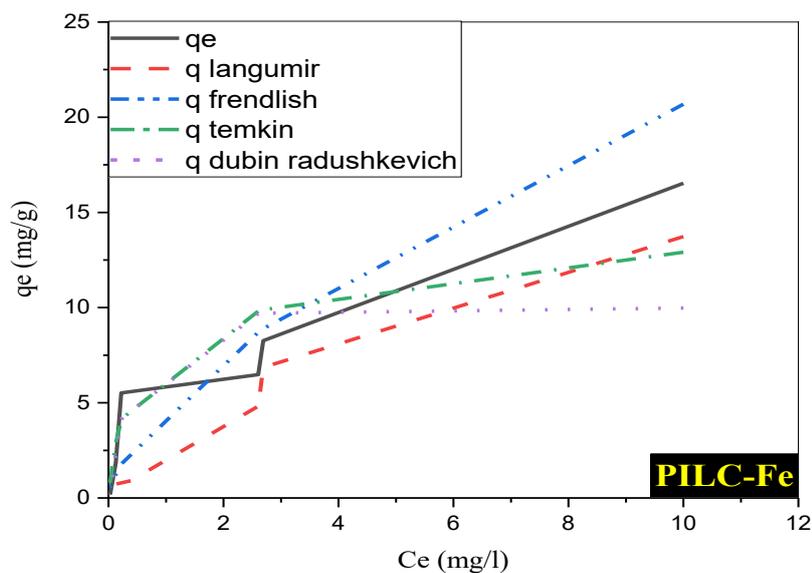


Figure.V.10. Isothermes d'adsorption du colorant VM sur l'argile pontée PILC-Fe

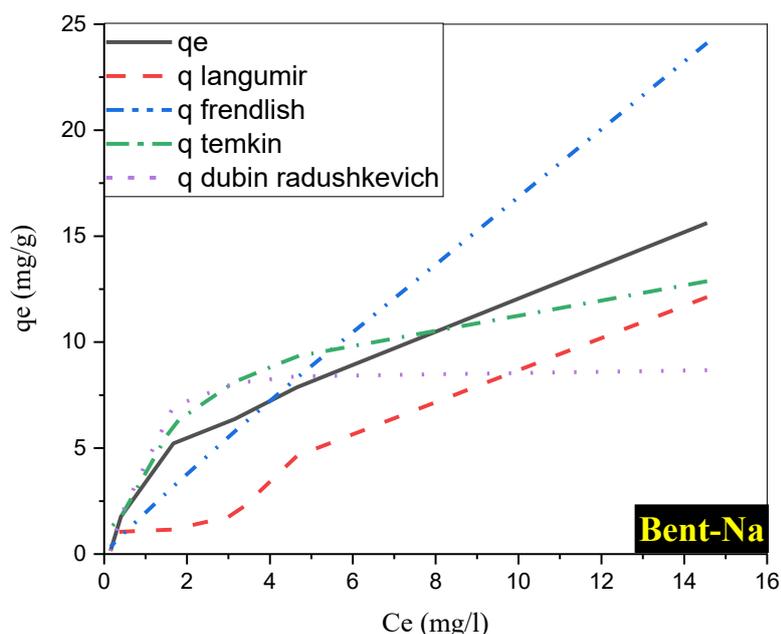


Figure. V. 11. Isothermes d’adsorption du colorant VM sur l’argile sodée Bent-Na

Tableau.V.6. Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l’adsorption du colorant cationique VM par Bent-Na et PILC-Fe

VM	Langmuir				Freundlich			Temkin			Dubinin -Radushkevich			
	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub>	B <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>mD-R</sub>	K <sub>D-R</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e,exp</sub>
Bent -Na	6,578	0,998	0.034	0,993	1,191	1,766	0,953	0,03	0,267	0,625	7,035	10 <sup>-5</sup>	0,91	4,405
PIL C-Fe	8,265	0,851	0.041	0,998	1,324	3,055	0,982	0,0025	0,307	0,706	7,257	7* 10 <sup>-6</sup>	0,92	5,513

D’après les résultats présentés sur le tableau.V. 6, il est constaté que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation excèdent (0,99). Ce qui confirme que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l’adsorption du colorant cationique VM sur les deux types d’argiles Bent-Na et PILC-Fe. La validité des modèles isothermes est dans l’ordre suivant :

Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich > Temkin. Les valeurs du facteur de séparation  $R_L$  sont comprises dans l'intervalle de la validité pour les deux types d'argiles. Le modèle de Freundlich peut aussi bien représenter les résultats expérimentaux.

### V.3.5. Etude cinétique d'adsorption du colorant VM

La linéarisation des équations cinétiques, des modèles du pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire, donnent des coefficients de corrélation plus élevés  $R^2=0,999$  dans le cas des cinétiques du second ordre confirment que l'adsorption de VM sur les deux adsorbants suit bien une cinétique du second ordre. D'après le tableau.V.7, Les valeurs expérimentales des quantités adsorbés sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre pour les deux adsorbants. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du BM suit le modèle de diffusion intraparticulaire ( $R^2 > 0,9$ ). Les modèles d'Elovich peuvent aussi bien représentés l'étude de la cinétique d'adsorption du VM puisque les coefficients de corrélation  $R^2 > 0,92$ .

Tableau .V.7. Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption du colorant cationique

VM	Pseudo-premier-order			Pseudo-second-ordre				Diffusion Intraparticulaire			Elovich		
	$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$	$R^2$	$q_{e,exp}$	$K_d$	C	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
Bent-Na	0,007	1,045	0,72	0,218	4,762	0,999	4,405	0,036	4,351	0,913	2,268* $10^{27}$	9,615	0,923
PILC-Fe	0,01	1,127	0,783	0,315	5,525	0,999	5,513	0,027	5,208	0,918	4,524* $10^{16}$	12,82	0,943

### V.3.6. Etude thermodynamique d'adsorption

La température du milieu réactionnel est un paramètre vital qui influe l'adsorption du colorant cationique VM [23]. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [23, 34] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H_0 < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H_{ads} > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H_{ads}$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [5, 8, 23]. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir du tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  qui donne une droite dont la pente nous permet de déterminer  $\Delta H_{ads}$  et l'ordonnée à l'origine le calcul de l'entropie d'adsorption  $\Delta S_{ads}$ . Les

valeurs de la chaleur d'adsorption  $\Delta H_{ads}$ , de l'entropie  $\Delta S_{ads}$ , de l'énergie et de la constante d'équilibre  $K_d$  sont regroupées dans le tableau.V.8.

**Tableau.V.8.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant cationique VM par Bent-Na et PILC-Fe

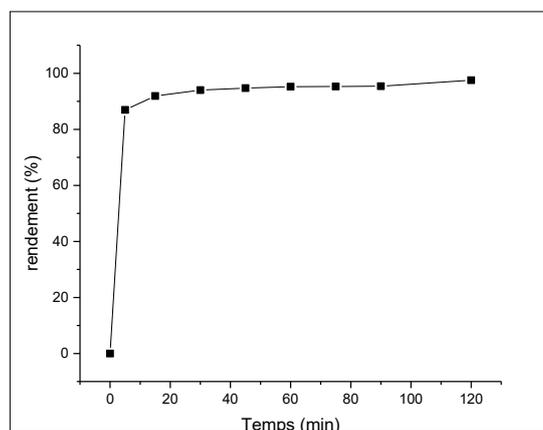
	$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )				
			276K	285K	295K	313K	338K
<b>Bent-Na</b>	0.071	0,015	-4.069	-4,204	-4,354	-4,624	-4,999
<b>PILC-Fe</b>	0.093	0,034	-9,291	-9,597	-9,937	-10,549	- 11,399

L'analyse des résultats du tableau .V. 8 montre que le processus d'adsorption du colorant cationique VM sur les deux adsorbants Bent-Na et PILC-Fe, se fait avec spontanéité et faisabilité puisque les valeurs de l'énergie libre  $\Delta G_{ads}$  sont inférieures à 0 ( $\Delta G_{ads} < 0$ ). Les faibles valeurs trouvées de la chaleur d'adsorption ( $\Delta H_{ads} < 40$ ) suggèrent que l'adsorption du VM sur les deux types d'argiles est une adsorption non spécifique de nature physique. En outre nous remarquons que les valeurs d'entropie  $\Delta S_{ads}$  sont positives faibles proche de zéro, entraînant une mobilité accrue des espèces adsorbées au voisinage des surfaces du matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les résultats d'adsorption de VM par la peau de noix de Grenoble modifiée chimiquement[34].

## Partie 02: Etude de la dégradation oxydative du colorant Vert Malachite sur le support PILC-Fe

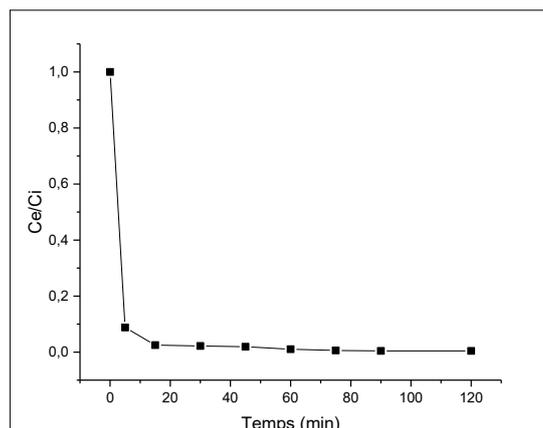
### V.4. Effet du temps de réaction

La compréhension des étapes cinétiques du processus d'oxydation a une importance pratique considérable pour optimiser la mise en œuvre des catalyseurs dans les opérations industrielles en fonction de divers facteurs [6, 35]. Il est ainsi utile de déterminer et suivre la dégradation du colorant VM. La figure. V.12 montre le rendement de décoloration avec le temps de réaction (0-120 min). Les résultats obtenus montrent que la vitesse de la décoloration augmente significativement avec l'augmentation du temps de réaction. Ce rendement est atteint à 95 % dans un de temps de 10 min de réaction à une température de 21°C. Après ce temps, le taux de dégradation reste constant jusqu'à 120 min. En outre, le temps de réaction nécessaire pour une dégradation complète de VM est de 120 min.



**Figure. V.12.** Cinétique de la dégradation du VM, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction ( $[VM]= 27.81 \text{ mg/L}$ ,  $T= 25^\circ\text{C}$ ,  $m(\text{PILC-Fe})=10 \text{ mg}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 51\text{mmol}$ ,  $\text{pH}_i=3$ ).

Nous notons que la dégradation du colorant VM par le procédé fenton hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PILC-Fe}$ ) est très rapide (voir la figure. V.13). Elle s'arrête pratiquement après une heure de réaction. Cela est dû à la rapidité de la formation des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) et leur forte réactivité[36].



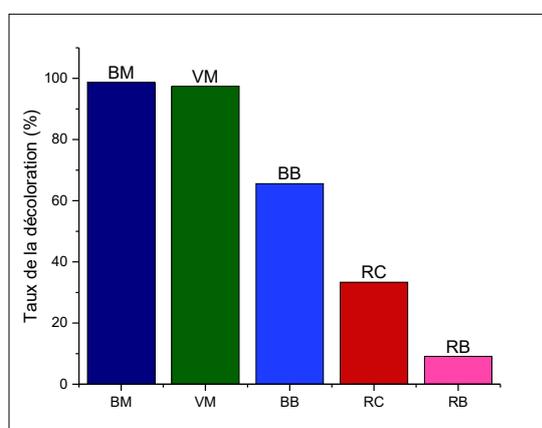
**Figure. V. 13.** Evolution de la dégradation de VM en fonction du temps de réaction ( $[VM]=27.81$  mg/L,  $T=25^{\circ}C$ ,  $m(PILC-Fe)=10$  mg,  $[H_2O_2]=51$  mmol,  $pH_i=3$ ).

**Tableau. V. 8.** Comparaison des performances du catalyseur PILC-Fe avec certains catalyseurs précédemment rapportés pour la dégradation du VM.

Catalyseurs	Concentration $H_2O_2$ (mM)	Concentration/dose catalyseur ()/(g/L)	pH	Pourcentage	Référence
$[Fe^{2+}] / (FeSO_4, 7H_2O)$	0,10	0,5 mM	3,4	99,25%	[36]
EDTA-Fe(III)	20	$5 \cdot 10^{-3}$ mM	7	77,5	[37]
$FeCl_3$	20	$5 \cdot 10^{-3}$ mM	7	92	[37]
$[Fe(III)-salen]Cl$	10	35 mM	3,97	97,94	[38]
$FeCl_3 \cdot 7H_2O$	10	35 mM	3,97	93,56	[38]
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	0,1	50 mM	3	100	[39]
Nanoparticules Fe NPs	7.4	0,74(g/L)	4		[40]
Nanoparticules $MgFe_2O_4$	10%, 0.1 mL	0,04 g	7	100	[41]
PILC-Fe	50	0,01 g	3	99	Cette étude

Les performances catalytiques dans la dégradation du colorant VM par l'argile pontée PILC-Fe ont été comparées à d'autres catalyseurs rapportés dans la littérature [36, 39, 41] et ont été présentées dans le tableau. V.8. Il a été observé que la dégradation utilisant procédé Fenton PILC-Fe/ $H_2O_2$  de VM était supérieur à la littérature précédemment rapportée en termes d'efficacité d'élimination (99%) en 5 min dans le  $pH=3$ .

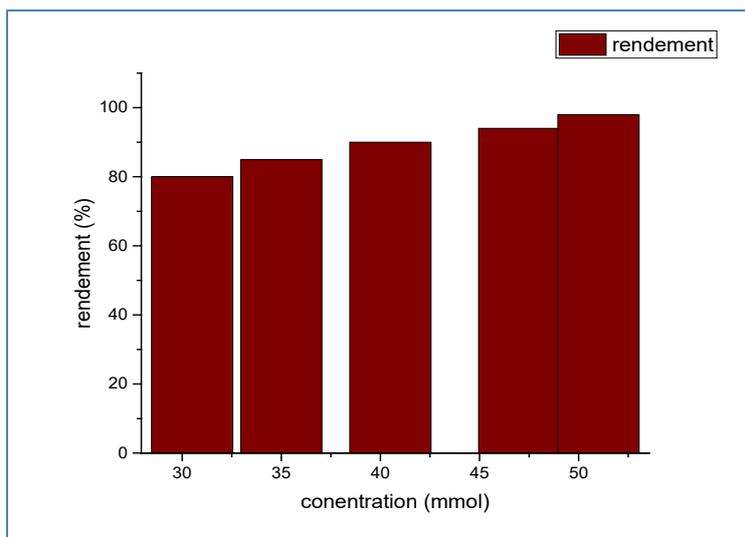
La figure. V. 14 montre la comparaison de l'efficacité de la dégradation de différents colorants anioniques (Bleu Brillant, Rouge Congo et Rose Bengale) et cationiques (Vert Malachite et Bleu Méthylène) utilisant le procédé Fenton (PILC-Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). L'étude de dégradation a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires (temps de réaction= 5 min, pH=3, m(catalyseur)= 0,01 g et la température T= 25 °C). La figure représente un taux de dégradation élevé pour les deux colorants cationiques VM et BM qui atteignent plus de 98 %. En outre, elle montre que l'efficacité du procédé Fenton est meilleure et capable de dégrader les molécules des colorants cationiques (BM et VM) que les molécules des colorants anioniques. Ce procédé peut cependant s'avérer trop modeste et fiable pour les besoins de dépollution des eaux à l'échelle industrielle.



**Figure. V.14.** L'efficacité du procédé de Fenton PILC-Fe pour différents colorants cationiques et anioniques

#### V.5. Effet de l'ajout de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Pour étudier l'influence de l'ajout de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des essais ont été effectués en utilisant des différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comprises entre 30 et 51 mM à une température de 25°C. D'après les résultats obtenus dans la Figure. V. 15, le taux de décoloration de VM augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxydant ajoutée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour atteindre le maximum à 51 mM, le meilleur rendement d'oxydation de VM est de l'ordre 97,85%.



**Figure. V.15.** Effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'oxydation du vert malachite ([VM]=27.81 mg/L, m(PILC-Fe)=10mg et t=10 min, T=25 °C)

### V.6. Approche cinétique

Dans la majorité des cas, la cinétique de la dégradation de nombreux polluants organiques par la photolyse directe, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre pseudo un avec une vitesse qui a pour l'équation ci-dessous [42].

$$\frac{A_t}{A_0} = \exp(-kt) \quad \text{Eq V.6}$$

où  $A_t$  et  $A_0$  sont l'absorbance aux temps  $t$  et  $0$ , respectivement, et  $A_t/A_0$  est égal à  $[MG]_t/[MG]_0$ ,  $k_{app}$  est la constante de vitesse de pseudo premier ordre et  $t$  est le temps (minute). L'équation (Eq V.6) peut être réécrite sous la forme suivante [37] :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{app} t \quad \text{Eq V.7}$$

$v$  : Vitesse de dégradation (mg/L min)

$C$  : Concentration en solution du polluant (mg/L)

$k_{app}$  : Constante apparente de dégradation (min<sup>-1</sup>)

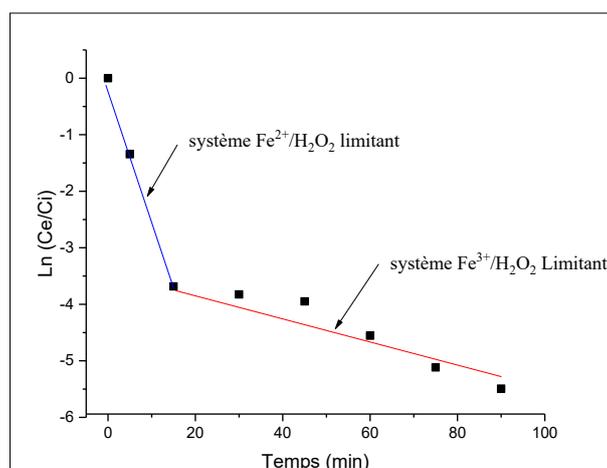
$t$  : Temps de réaction Fenton (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation:  $C = C_0$  quand  $(t = 0)$ ) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad \text{Eq V.8}$$

Le traçage de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps ( $t$ ) donne une droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ . D'après la figure V.16 nous pouvons dire que l'évolution de la photolyse du RT

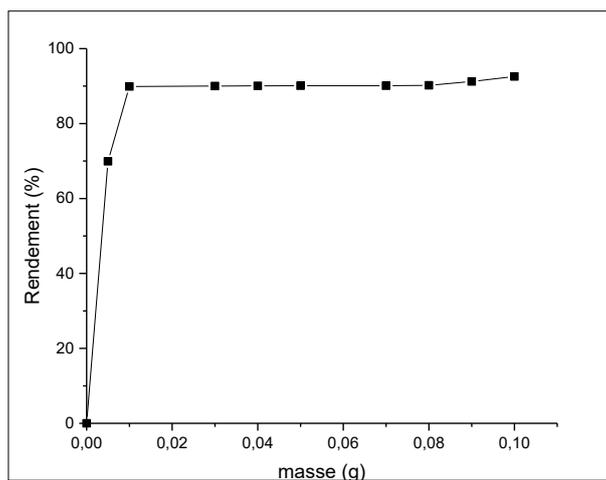
en fonction du temps de réaction de l'oxydation peut être généralement exploitée par une loi cinétique du pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de  $k_{app} = K = 0.243 \text{ min}^{-1}$ . Dans notre cas pour lequel  $\text{H}_2\text{O}_2$  est en excès, nous pouvons observer que la décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  se fait en deux phases différentes : la première phase montre que les radicaux hydroxyles sont produits par réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur  $\text{Fe}^{2+}$  (réaction R1), ensuite une seconde qui apparaît lorsque tous les ions de  $\text{Fe}^{2+}$  initiaux ont été consommés par la réaction précédente. Cette seconde phase dépend la régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  par action de peroxyde d'hydrogène sur le  $\text{Fe}^{3+}$  produit lors la réaction R2, qui va par la suite réagir avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  en excès pour générer à nouveau des radicaux hydroxyles. Compte tenu de la vitesse beaucoup plus lente de la réaction catalytique R2 par rapport de la première réaction R1, la seconde phase est plus ralentie que la première. Il s'ensuit une concentration en radicaux  $\text{OH}\cdot$  durant la seconde phase plus faible que durant la première. Par conséquent, expérimentalement nous observons une cinétique de la réaction d'oxydation de substrat organique qui se déroule en deux temps. Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres travaux concernant la décomposition du peroxyde d'hydrogène qui se fait en deux phases bien distinctes [43, 44] comme cela est représenté sur la figure V.16.



**Figure. V.16.** Cinétique de la réaction de dégradation de VM en fonction du temps

### V.7. Effet de la masse du catalyseur (PILC-Fe)

Pour étudier l'influence de la masse du catalyseur (PILC-Fe), nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'argile pontée sont choisies :  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 0,01, 0,02 ; 0,03; 0,04 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08 ; 0,09 et 0,1g (Fig. V. 17). Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact 80 min.

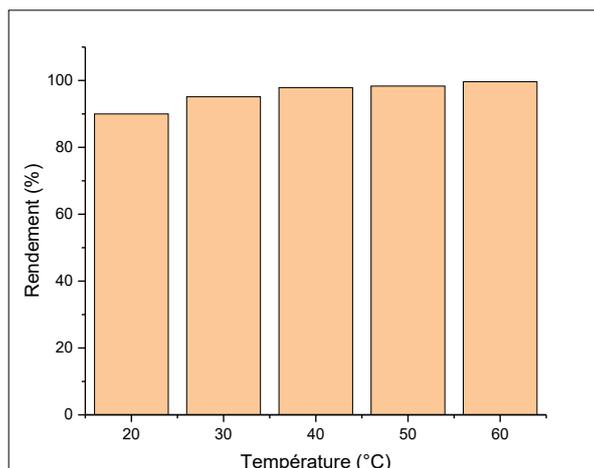


**Figure. V.17.** L'effet de la masse du catalyseur sur le processus de l'oxydation de VM (T=21°C, [VM]=27.81 mg/L, V=10mL, pH<sub>i</sub>=5.57 et t=10 min, T=25 °C)

La figure. V. 17 montre une augmentation du rendement de l'oxydation de VM en fonction de la masse du catalyseur (PILC-Fe) ajouté dans le milieu réactionnel, puis il se stabilise à partir de masse de PILC-Fe de 0.01 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 important qui dépasse 90%.

### V.8. Effet de la température

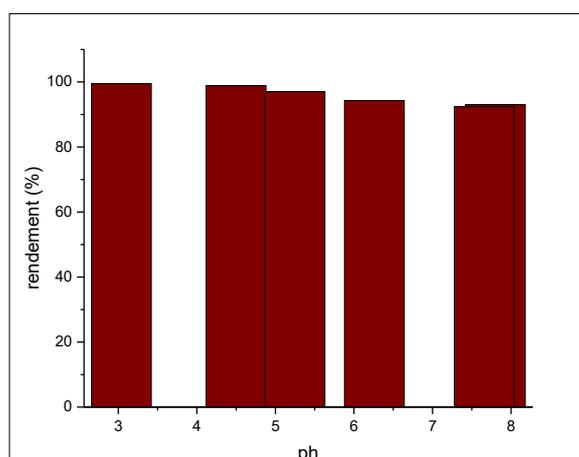
La température dépend fortement le processus de l'oxydation catalytique des composés organiques, son augmentation favorise leurs dégradations en présence du réactif Fenton [36]. La figure. V.18 montre que le taux de conversion de VM augmente et passe de 90 % à 99,21 % lorsque la température de la réaction augmente de 20°C à 65°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 [36-38].



**Figure. V.18.** 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>=3, t=10 min)

### V.9. Effet du pH

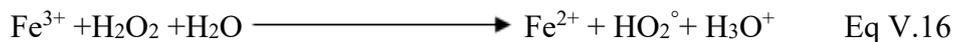
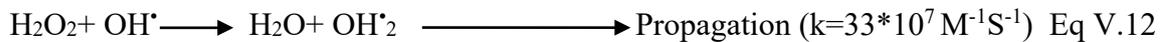
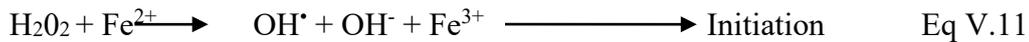
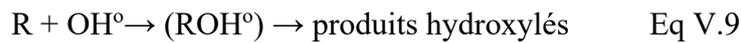
L'effet du pH initial des solutions sur l'oxydation de VM en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudié dans l'intervalle de pH=3,04 à pH=7.98, en ajustant le milieu du pH par l'ajout de HCl (0.1 M) et NaOH (0.1 M). Les résultats expérimentales (Fig.V.19) montrent que les taux de conversion de VM sont appréciables en milieu très acide entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 4 avec un pic de rétention plus élevée 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 du pH 6 et 8.



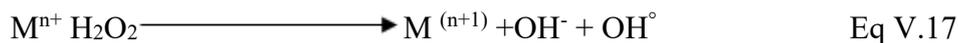
**Figure. V.19.** Effet du pH sur l'oxydation catalytique de vert malachite ([vert malachite]  
 =27.81 mg/L, m(catalyseur)=10 mg , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51mmol, t=10 min et T=25 °C).

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 ( $\text{HO}^\circ$ ) 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 vis-à-vis des polluants organiques. Le meilleur rendement est obtenu à partir d'un pH égal à 3. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par des réactions Fenton complexe  $[\text{Fe(III)-salen}]\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}_2$  [38] et avec ceux obtenus utilisant le complexe EDTA-Fe(III) comme catalyseur [37]. Ainsi, d'autres travaux ont montré que Le pH du milieu = 3 comme étant la valeur optimale donnant le meilleur rendement de minéralisation dans la réaction Fenton [35, 43, 45].

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 ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) est une source de radicaux hydroxyles. Le mécanisme de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux est présenté comme suit [6, 46]:



Par conséquent, ces réactions se produisent également avec des ions de métaux de transition tels que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  et sont connues sous le nom de réactions de type Fenton comme suit [46]:



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, 36, 38].

#### **V.10. Demande chimique en Oxygène (DCO)**

Sous nos conditions opératoires ainsi déterminées ([VM]=27.81 mg/L, m(catalyseur)=10 mg, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 51 mmol, pH=3, t=10 min et T=25 °C), le suivi de la DCO au cours de l'oxydation de VM a été effectué. En effet, la mesure de la DCO est un bon indicateur de l'efficacité d'un procédé d'oxydation avancé puisqu'elle informe sur la quantité de l'oxygène consommé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour oxyder les colorants organiques de la solution traitée. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures V-20 et V-21.

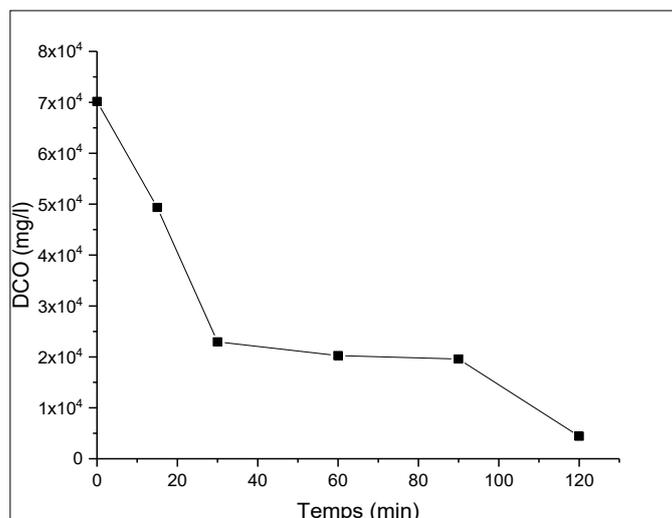
Le calcul du taux d'abattement de (DCO) exprimé en % est basé sur la formule suivante :

$$\% \text{ d'abattement (DCO)} = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100 \quad \text{Eq V.18}$$

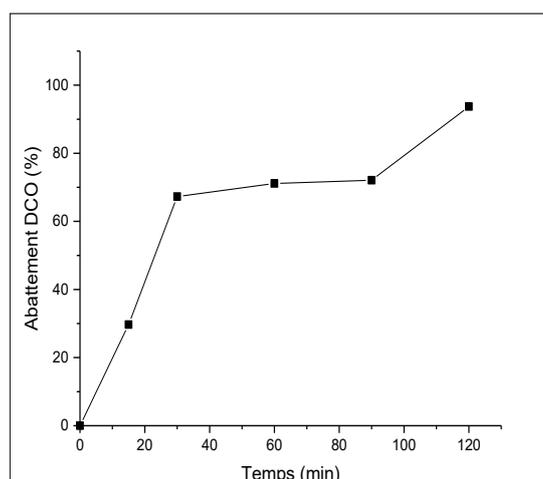
C<sub>i</sub> : concentration initiale de (DCO)

C<sub>f</sub> : concentration finale de (DCO)

Les deux figures V-20 et V-21 montrent que la variation de la DCO suit une décroissance exponentielle au cours du temps de la réaction de Fenton, allant de 70176 mg/L dans l'eau brute jusqu'à 4416 mg/L de l'eau traitée pour une durée de réaction d'oxydation de 2 h. Le taux d'abattement de la DCO est de l'ordre de 95% pour une durée de réaction Fenton de 2 h. Compte tenu de ces résultats, nous pouvons conclure que le procédé Fenton est efficace pour la dégradation des colorants de textile. En effet, même s'il peut rester encore de la matière organique à la fin du traitement, cette dernière peut exister sous forme d'acides carboxyliques qui sont biodégradables et non toxiques [47]



**Figure. V.20.** Variation de la DCO en fonction du temps lors du traitement par procédé réaction Fenton

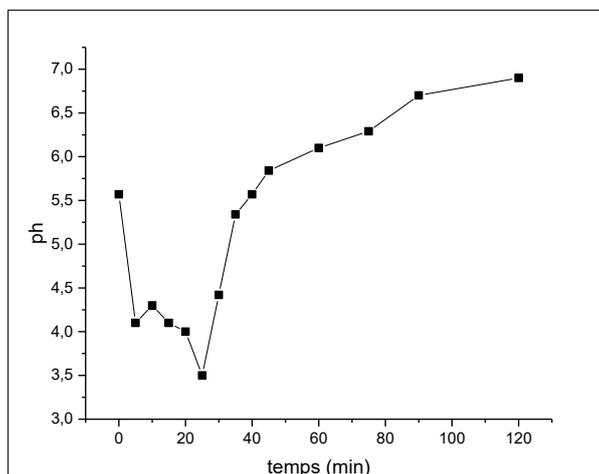


**Figure. V.21.** Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction du temps lors du traitement par procédé réaction Fenton

### V.11. 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.22. 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

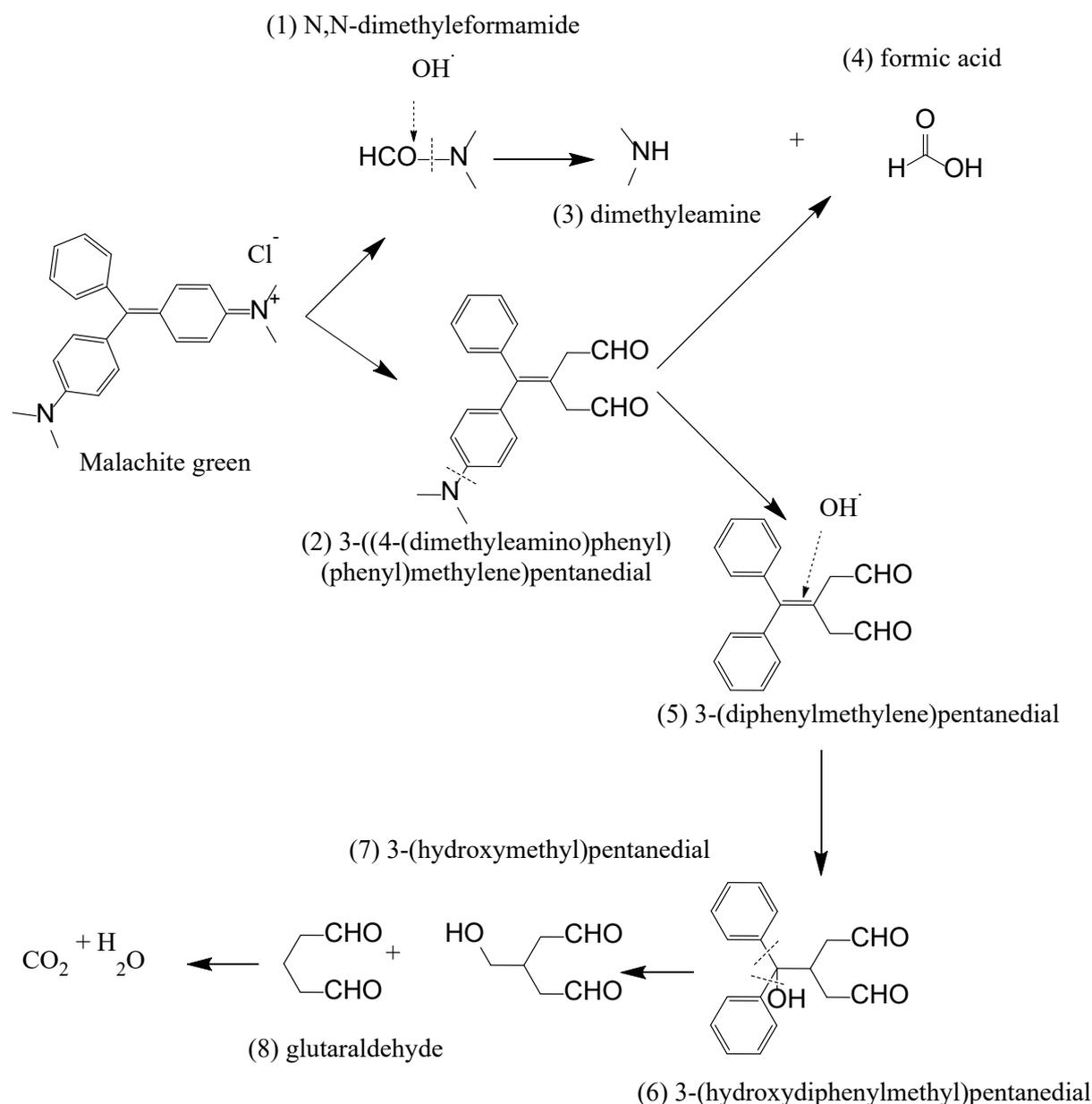
carboxyliques ce qui justifie l'obtention de pH bas entre 3.5 et 4 (voir la figure V.22). Les acides seront déjà formés considérablement après 25 min d'oxydation. A la fin de la réaction le pH final qui est neutre (environ 7) obtenu à 5 min d'oxydation. Ceci confirme que les acides carboxyliques à la fin se seront dégradés en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.



**Figure. V.22.** Evolution du pH du milieu en fonction du temps de réaction

### V.12. Mécanisme de minéralisation du colorant VM

Après avoir un aperçu sur l'évolution de la dégradation du colorant VM en fonction du temps de réaction et du pH, nous proposons un mécanisme de minéralisation pour VM. Un mécanisme plausible pour la minéralisation de VM en milieu aqueux par procédé Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) a été proposé (Fig. V.23). D'après la littérature [38, 48] le mécanisme a été présenté comme suit :



**Figure. V.23.** Mécanisme plausible pour la dégradation du colorant VM lors de la réaction Fenton.

Selon la littérature, les meilleurs résultats de l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton, ont été obtenus à des pH acides [35, 36, 38].

En milieu acide à pH=3, la transformation des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  en ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  peut être accélérée, améliorant par la suite la transformation du peroxyde d'hydrogène en radical hydroxyle. Ainsi, nous pouvons en déduire que la voie de réaction principale suit les trois étapes suivantes. Dans la première étape, le pH=3 provoque la production des ions

ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans la deuxième étape, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ont réagi avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire  $\text{Fe}^{3+}$  et un radical hydroxyle  $\text{OH}^\circ$ .

Enfin, le Vert Malachite a été oxydé en intermédiaires, puis  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , par radical hydroxyle  $\text{OH}^\circ$  (voir la Figure. V.23).

**Partie 03 : Etude biologique des matériaux synthétisés.**

Plusieurs matériaux sont utilisés comme des inhibiteurs antibactériens vis-à-vis différents types des bactéries. Parmi ces matériaux on peut citer les MCM-41[49], les magadiites[50], les hydroxydes doubles lamellaires[51] et les argiles. Les nanomatériaux à base des métaux de transitions comme le cuivre, le zinc et le titane ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables. D'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium ont une bonne activité antibactérienne contre les bactéries (*E. coli* et *S.aureus*).

Concernant les argiles, la grande capacité d'échange cationique de ces matériaux joue un rôle très important dans la création des matériaux antibactériens inorganiques. Ces derniers sont préparés en échangeant les cations interlamellaires par des cations antibactériens connus tels que l'argent. Jusqu'à maintenant, les argiles intercalées par l'argent et le cuivre sont l'axe de recherche de plusieurs études en raison de la grande activité de ces ions métalliques. Le tableau V.9 représente quelques matériaux antibactériens.

**Tableau.V. 9.** Différents matériaux argileux utilisés dans des applications antibactériennes

Année	Métal	Matériau	Référence
2005	Cu	Montmorillonite	[52]
2008	Cu et Zn	Montmorillonite	[53]
2010	Ag	Vermiculite	[54]
2011	Ag	Montmorillonite	[55]
2015	Ag	Talc	[56]
2017	Cu	Magadite	[50]
2017	Cu	Montmorilloite	[57]

### V.13. Lecture des résultats

L'activité antibactérienne des différents matériaux synthétisés a été évaluée par rapport à différents types de bactéries à Gram-positif comme (*S. aureus* et *B.subtilis*) et Gram-négatif comme (*E. Coli* et *Ps . aeruginosa*). Les zones d'inhibition sont également présentées dans la figure .V.24. Les résultats des diamètres des zones d'inhibitions sont présentés dans le tableau.V.10.

Selon les résultats présentés dans le tableau. V.10, les matériaux obtenus après l'adsorption de cuivre témoignent une bonne activité antibactérienne par rapports aux autres matériaux contre les bactéries à Gram-négatif (*E.Coli*), et les bactéries à Gram-positif (*S.aureus* et *Bacillus enterococcus*) avec des zones d'inhibition qui varient entre 9 mm et 35 mm. Ces observations peuvent être attribuées à l'effet antibactérien des cations de cuivre et l'interaction électrostatique entre ces derniers et les parois cellulaires des différentes souches antibactériennes. Les mêmes résultats sont trouvés par Mishra et al.,[58] Zahraoui et al.[59] et Tabti et al.[51] Ainsi, ces résultats peuvent être due à l'effet antibactérien du colorant vert malachite (VM) puisque selon l'étude réalisée par Hashimoto et al.[60]. Ce dernier est utilisé comme inhibiteur antibactérien dans les milieux aquatiques

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par Madjhoua et al.,[61], ils ont fait l'application biologique des Na-Kenyaite dopé par l'argent et le cuivre contre différents types des bactéries. Les résultats obtenus ont montré que l'activité antibactérienne de ces matériaux se provoque en raison du champ électrostatique créés entre les cations métalliques et les bactéries ce qui induit à l'empêchement de la reproduction de ces bactéries.

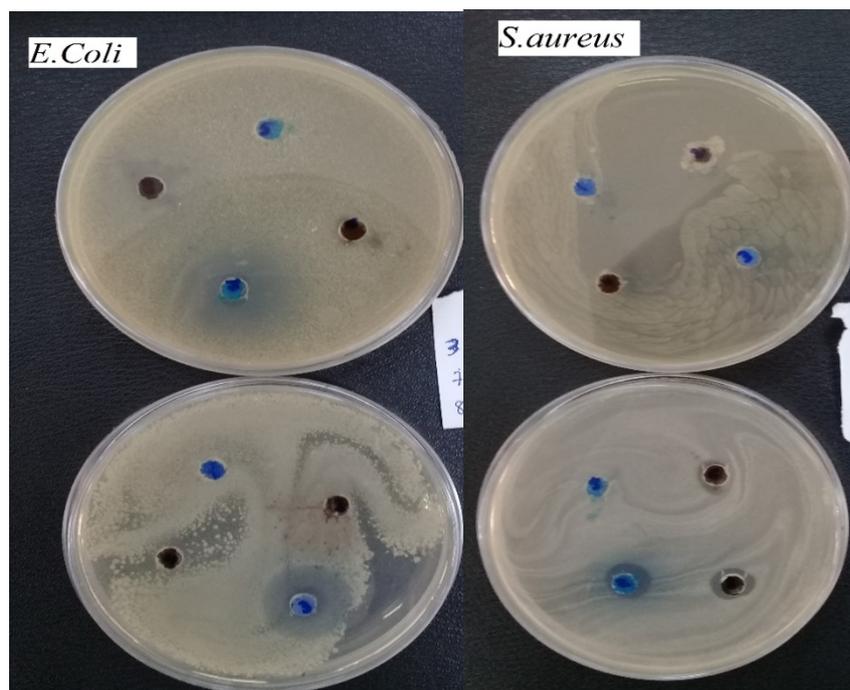
Les résultats obtenus sont compatibles avec l'étude réalisée par Hu et al. [52] où ils ont testé l'efficacité du Montmorillonite (MMT) et (Cu-MMT) contre la bactérie à Gram-négatif (*Aeromonas hydrophila*). Les résultats ont indiqué que le MMT n'avait aucune activité antibactérienne par contre les Cu-MMT révèlent une bonne activité en raison de l'effet antibactérien des cations de cuivre échangés dans l'espace interfoliaire des MMT.

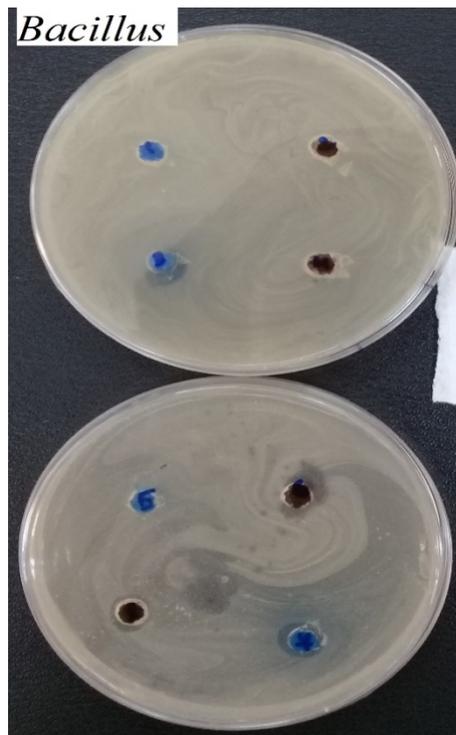
D'une manière générale, l'activité antibactérienne des matériaux étudiés est principalement localisée à la surface des argiles où se trouvent les cations de cuivre adsorbés. On pourrait conclure que l'incorporation des métaux de transitions et du colorant dans les matériaux argileux peut fournir des matériaux promoteurs qui peuvent être utilisés comme des inhibiteurs antibactériens et antimicrobiens dans le domaine biologique.

**Tableau. V.10.** Résultats des tests antibactériens des matériaux synthétisés contre les différents types des bactéries.

	<i>Matériau</i>	<i>Zones d'inhibitions en (mm)</i>			
		<i>E. Coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>Bacillus anterooccus</i>	<i>Ps. aurogenusa</i>
1	<b>Bent-Na-BB</b>	NA	NA	NA	NA
2	<b>PILC-Fe-BB</b>	30	28	FA	FA
3	<b>Bent-Na-BB-Cu</b>	10	9	11	FA
4	<b>PILC-Fe-BB-Cu</b>	35	32	NA	NA
5	<b>Bent-Na-VM</b>	NA	NA	NA	NA
6	<b>PILC-Fe-VM</b>	FA	9	FA	FA
7	<b>Bent-Na-BB-Cu</b>	15	9	9	NA
8	<b>PILC-Fe-VM-Cu</b>	15	12	16	FA

(NA: Non Activité, FA: Faible Activité)





**Figure. V. 24.** Zones d'inhibition de l'activité antibactérienne des matériaux synthétisés contre les bactéries (*E.Coli*, *S.aureus* et *B.enterococcus*)

#### V.14. Conclusion

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'adsorption et d'oxydation avancée (réaction Fenton) sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile.

Les résultats expérimentaux obtenus sont :

-Le temps nécessaire pour une adsorption complète 15 min et 5 min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre pour l'argile sodée Bent-Na et PILC respectivement pour les deux colorants (CBB et VM).

-La capacité d'adsorption maximale pour les colorant CBB et VM est de 9,125 mg/g et 5,517 pour l'argile pontée au Fer (PILC-Fe) respectivement. Tandis que l'argile sodée (Bent-Na) présente une capacité adsorption plus faible de 6,848 mg/g et 4,559 mg/g pour CCB et VM respectivement.

-L'effet du pH montre que le maximum d'adsorption est obtenu à pH= 4,68 et 5,2 pour les deux colorants CBB et VM respectivement.

-Le modèle de Langmuir est mieux adapté aux données expérimentales (le coefficient de corrélation  $R^2=0.99$ ) par rapport au modèle de Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich. Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est du type physique. L'adsorption des colorants VM et CCB sur les matériaux argileux est un processus spontané et exothermique.

-D'après nos différents résultats, nous pouvons proposer le mécanisme de l'adsorption des colorants par les matériaux argileux est de type d'interaction électrostatique, de liaison faible de Van der Waals et l'interaction aromatique  $\pi$ - $\pi$ .

- D'autre part, l'utilisation de ces matériaux argileux (PILC-Fe) montre un grand potentiel de propriétés comme catalyseur en présence du réactif oxydant  $H_2O_2$  pour la dégradation de colorant VM.

Les résultats obtenus ont montré que le taux de conversion du colorant VM est rapide où l'équilibre est atteint au bout de 10 min avec un rendement atteint à 98,35 % pour la température de  $65^\circ C$ ,  $pH=3$  et  $[H_2O_2] = 51 \text{ mM}$ , puis il se stabilise.

- L'oxydation catalytique de vert malachite (VM/Mont- $Fe^{+2}$ ) suit bien une cinétique du pseudo-premier ordre dans les premiers temps avec une constante de vitesse de  $k_{app} = 0.243 \text{ min}^{-1}$ .

- La température dépend fortement le processus de l'oxydation, le taux de conversion de VM augmente et passe de 90% à 99,21 % lorsque la température de la réaction augmente de  $25^\circ C$  à  $65^\circ C$ .

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

-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.

- Il est utile de réutiliser de nos matériaux argileux après l'adsorption des colorants (VM et CCB) et du métal (Cu II) comme inhibiteur bactérien. Les résultats obtenus de l'application biologique semblent être prometteuses dans le domaine antimicrobien.

**Références**

- [1] J.-G. Nam, E.-S. Lee, W.-C. Jung, Y.-J. Park, B.-H. Sohn, S.-C. Park, J.S. Kim, J.-Y. Bae, *Materials chemistry and physics* 116 (2009) 46-51.
- [2] I.A. Al-Khatib, M. Monou, A.S.F.A. Zahra, H.Q. Shaheen, D. Kassinos, *Journal of environmental management* 91 (2010) 1131-1138.
- [3] N.J. Vickers, *Current biology* 27 (2017) R713-R715.
- [4] K. Li, J. Lei, G. Yuan, P. Weerachanchai, J.-Y. Wang, J. Zhao, Y. Yang, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 800-809.
- [5] I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb, E.M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, *Desalination and Water Treatment* 52 (2014) 2654-2661.
- [6] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 22 (2009) 535-564.
- [7] B. Emrah, O. Mahmut, I. Sengil, *Microporous and mesoporous materials* 115 (2008) 234-246.
- [8] N. Ellias, S. Sugunan, *J. Appl. Chem* 7 (2014) 80-85.
- [9] F. Bertella, S.B. Pergher, *Microporous and mesoporous materials* 201 (2015) 116-123.
- [10] S. Gamoudi, E. Srasra, *Journal of Molecular Structure* 1193 (2019) 522-531.
- [11] K. Foo, *Process Safety and Environmental Protection* 100 (2016) 295-304.
- [12] A. Moussa, C. Abdelhamid, K. Samia, A. Tounsia, T. Mohamed, *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* 5 (2015) 1.
- [13] S. Ata, M. Imran Din, A. Rasool, I. Qasim, I. Ul Mohsin, *Journal of analytical methods in chemistry* 2012 (2012).
- [14] S. Dhananasekaran, R. Palanivel, S. Pappu, *Journal of advanced research* 7 (2016) 113-124.
- [15] G. Sharma, M. Naushad, A. Kumar, S. Rana, S. Sharma, A. Bhatnagar, F.J. Stadler, A.A. Ghfar, M.R. Khan, *Process Safety and Environmental Protection* 109 (2017) 301-310.
- [16] Z. Bujňáková, M. Baláž, E. Dutková, P. Baláž, M. Kello, G. Mojžišová, J. Mojžiš, M. Vilková, J. Imrich, M. Psočka, *Journal of Colloid and Interface Science* 486 (2017) 97-111.
- [17] A.S. Abd-El-Aziz, A.A. Abdelghani, S.K. El-Sadany, D.P. Overy, R.G. Kerr, *European Polymer Journal* 82 (2016) 307-323.
- [18] K.B.A. Ahmed, D. Kalla, K.B. Uppuluri, V. Anbazhagan, *Carbohydrate polymers* 112 (2014) 539-545.
- [19] A. Ergene, K. Ada, S. Tan, H. Katircioğlu, *Desalination* 249 (2009) 1308-1314.

- [20] N.S.A. Mubarak, T. Chuan, H. Khor, A.H. Jawad, L. Wilson, S. Sabar, *Journal of Polymers and the Environment* 29 (2021) 1050-1062.
- [21] S.K. Singh, A. Das, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 9596-9612.
- [22] P. Nidheesh, Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Adv* 5: 40552–40577, 2015.
- [23] A. Ramdani, Z. Taleb, A. Guendouzi, A. Kadeche, H. Herbache, A. Mostefai, S. Taleb, A. Deratani, *Canadian Journal of Chemistry* 98 (2020) 79-89.
- [24] A. Zehhaf, A. Benyoucef, R. Berenguer, C. Quijada, S. Taleb, E. Morallon, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110 (2012) 1069-1077.
- [25] H. Herbache, A. Ramdani, A. Maghni, Z. Taleb, S. Taleb, E. Morallon, R. Brahmi, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 20511-20519.
- [26] E. Fosso-Kankeu, F. Waanders, C.L. Fourie, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 27663-27671.
- [27] F. Naseeruteen, N.S.A. Hamid, F.B.M. Suah, W.S.W. Ngah, F.S. Mehamod, *International journal of biological macromolecules* 107 (2018) 1270-1277.
- [28] M. Rajabi, K. Mahanpoor, O. Moradi, *Composites Part B: Engineering* 167 (2019) 544-555.
- [29] Y. Önal, C. Akmil-Başar, D. Eren, Ç. Sarıcı-Özdemir, T. Depci, *Journal of hazardous materials* 128 (2006) 150-157.
- [30] M.R. Heydartaemeh, F.D. Ardejani, K. Badii, K.S. Shabani, S.E. Mousavi, *Arabian Journal for Science and Engineering* 39 (2014) 3383-3392.
- [31] I. Savva, O. Marinica, C.A. Papatryfonos, L. Vekas, T. Krasia-Christoforou, *RSC advances* 5 (2015) 16484-16496.
- [32] M.R. Patil, V. Shrivastava, *Applied Nanoscience* 5 (2015) 809-816.
- [33] A. Yildirim, Y. Bulut, *Environmental Technology & Innovation* 17 (2020) 100560.
- [34] H.I. Chieng, L.B. Lim, N. Priyantha, *Environmental technology* 36 (2015) 86-97.
- [35] H. Herbache, A. Ramdani, Z. Taleb, R. Ruiz-Rosas, S. Taleb, E. Morallón, L. Pirault-Roy, N. Ghaffour, *Water Environment Research* 91 (2019) 165-174.
- [36] B. Hameed, T. Lee, *Journal of hazardous materials* 164 (2009) 468-472.
- [37] Y. Hu, Y. Li, J. He, T. Liu, K. Zhang, X. Huang, L. Kong, J. Liu, *Journal of environmental management* 226 (2018) 256-263.
- [38] C. Bai, W. Xiao, D. Feng, M. Xian, D. Guo, Z. Ge, Y. Zhou, *Chemical engineering journal* 215 (2013) 227-234.
- [39] S. Hashemian, *Journal of Chemistry* 2013 (2013).

- [40] Y. Wu, S. Zeng, F. Wang, M. Megharaj, R. Naidu, Z. Chen, *Separation and Purification Technology* 154 (2015) 161-167.
- [41] K.C. Das, S.S. Dhar, *Journal of Alloys and Compounds* 828 (2020) 154462.
- [42] Y. Xiang, Y. Xiang, L. Wang, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A* 97 (2016) 27-32.
- [43] H. Gallard, J. de Laat, B. Legube, *New Journal of Chemistry* 22 (1998).
- [44] V. Flotron, *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles*, INAPG (AgroParisTech), 2004.
- [45] F. Fdil, J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M. Oturan, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 16 (2003) 123-142.
- [46] N.R. Sanabria, R. Molina, S. Moreno, *International journal of photoenergy* 2012 (2012).
- [47] S. Hammami, *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [48] J. Milano, P. Loste-Berdot, J. Vernet, *Environmental technology* 16 (1995) 329-341.
- [49] N. Bouchikhi, M. Adjdir, K.C. Bendeddouche, D. Bouazza, A. Mokhtar, F. Bennabi, H.A. Tabti, A. Sehmi, H. Miloudi, *Materials Research Express* 6 (2020) 1250j1257.
- [50] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Boudia, M. Sassi, A. Bengueddach, *Journal of Porous Materials* 24 (2017) 1627-1636.
- [51] H.A. Tabti, M. Adjdir, A. Ammam, B. Mdjahed, B. Guezzen, A. Ramdani, C.K. Bendeddouche, N. Bouchikhi, N. Chami, *Research on Chemical Intermediates* 46 (2020) 5377-5390.
- [52] C. Hu, Z. Xu, M. Xia, *Veterinary Microbiology* 109 (2005) 83-88.
- [53] S.Z. TAN, K.H. ZHANG, L.L. ZHANG, Y.S. XIE, Y.L. LIU, *Chinese Journal of Chemistry* 26 (2008) 865-869.
- [54] M. Valášková, M. Hundáková, K.M. Kutlákova, J. Seidlerová, P. Čapková, E. Pazdziora, K. Matějová, M. Heřmánek, V. Klemm, D. Rafaja, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010) 6287-6300.
- [55] K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, O. Kozák, *Applied Clay Science* 53 (2011) 642-645.
- [56] K. Shameli, M.B. Ahmad, E.A.J. Al-Mulla, P. Shabanzadeh, S. Bagheri, *Research on Chemical Intermediates* 41 (2015) 251-263.

- [57] J.F. Martucci, R.A. Ruseckaite, Food hydrocolloids 64 (2017) 70-77.
- [58] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, D. Sethi, Applied Clay Science 165 (2018) 214-222.
- [59] M. Zahraoui, A. Mokhtar, M. Adjdir, F. Bennabi, R. Khaled, A. Djelad, A. Bengueddach, M. Sassi, Research on Chemical Intermediates 45 (2019) 633-644.
- [60] J.C. Hashimoto, J.A.R. Paschoal, J.F. De Queiroz, F.G.R. Reyes, Journal of Aquatic Food Product Technology 20 (2011) 273-294.
- [61] K.-N.E. avec l'Argent, (2018).

# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

### **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est de chercher une méthode performante de dépollution à faible coût afin de réduire la présence des contaminants susceptibles d'être présents dans les eaux usées d'effluents industriels. L'utilisation du phénomène d'adsorption et de la réaction d'oxydation par procédé Fenton, avec des matériaux très disponibles, localement, comme agents adsorbants et catalyseurs, ouvrent de larges perspectives encourageantes dans le domaine de l'environnement, pour l'élimination de polluants hydriques. Aussi, dans le domaine biologique, ils peuvent être exploités comme inhibiteur de l'activité bactérienne.

C'est ainsi que la préparation de Na-Bentonite (Na-Bent) et de Bentonite pontée au fer (PILC-Fe) sont préparées afin de comparer la performance d'adsorption de ces derniers pour l'élimination de deux colorants : colorant anionique noté Coomassie Bleu Brillant R-250 (CBB) et un autre colorant cationique noté Vert de Malachite (VM). Par la suite, une étude de dégradation du colorant cationique Vert de Malachite (VM) en utilisant le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) fut réalisée. Enfin, les matériaux obtenus après l'adsorption des deux colorants (VM et CBB) sont testés pour l'activité biologique antibactérienne.

Dans cette optique, nous avons préparé deux supports adsorbants montmorillonitiques : Bent-Na (argile sodée provenant de gisement de Maghnia), PILC-Fe ((argile pontée modifiée par des espèces polymériques cationiques).

L'utilisation de ces matériaux argileux montre un grand pouvoir pour l'élimination de ces colorants, car l'abondance naturelle de ce matériau (argile) et son coût très faible contribuent d'une manière très intéressante à la dépollution des eaux usées.

En effet, ces matériaux argileux, sont caractérisés afin de comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de leurs propriétés structurales et morphologiques. Différentes méthodes telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la spectroscopie DRX, Microscopie Electronique de Balayage (MEB) et la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX), la détermination de la surface spécifique et de la taille des pores (BET) et enfin le point de zéro charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) sont réalisées.

Les résultats montrent que l'argile pontée PILC-Fe présente une augmentation de la distance basale  $d_{001}$  de  $13,66 \text{ \AA}$  (Bent-Na) à  $16,93 \text{ \AA}$ , ainsi l'apparition d'un nouveau pic à  $2\theta = 34^\circ$  confirme la formation de l'hématite dans l'espacement basal de la Bentonite. La présence de la bande des groupes fonctionnels Fe-O et FeOOH sur le support argileux PILC-Fe a été confirmée par l'analyse FTIR. Une nette augmentation a été observée de la surface spécifique de  $45,86 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $125,30 \text{ m}^2/\text{g}$  pour l'argile brute (Bent-Raw) et l'argile pontée (PILC-Fe) respectivement, cette augmentation est supérieure à 63 %. Nous pouvons

## *Conclusion générale*

également observer que la teneur en Fe dans les deux supports argileux Bent-Na et PILC-Fe est augmentée de 1,7 % à 8,41 % respectivement, ce qui conduit à la formation de piliers bien définis au cours du processus de calcination.

L'étude de la rétention du CCB et VM sur l'argile sodée (Ben-Na) et pontée (PILC-Fe) a été entreprise. L'influence des paramètres tels que : temps, masse, pH, concentration initiale, température a été étudiée.

Les résultats expérimentaux obtenus sont :

-Le temps nécessaire pour une adsorption complète 15 min et 5 min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre pour l'argile sodée Bent-Na et PILC-Fe respectivement pour les deux colorants (CBB et VM).

-La capacité d'adsorption maximale pour les colorant CBB et VM est de 9,125 mg/g et 5,517 pour l'argile pontée au Fer (PILC-Fe) respectivement. Tandis que l'argile sodée (Bent-Na) présente une capacité adsorption plus faible de l'ordre 6,848 mg/g et 4,559 mg/g pour les deux colorants CCB et VM respectivement.

-L'effet du pH montre que le maximum d'adsorption est obtenu à pH= 4,68 et 5,2 pour CCB et VM respectivement à température ambiante pour les deux types d'argiles Bent-Na et PILC-Fe.

Le modèle de Langmuir est mieux adapté aux données expérimentales (le coefficient de corrélation  $R^2=0.99$ ) par rapport au modèle de Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich.

-Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est du type physique. L'adsorption des colorants VM et CCB sur les matériaux argileux est un processus spontané et exothermique.

-Les valeurs des résultats confirment la validité du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre pour évaluer l'élimination du colorant CBB en solution aqueuse par les deux types d'argile.

-D'après nos différents résultats, nous avons proposé le mécanisme de l'adsorption de colorant CBB par l'argile pontée est de type d'interaction électrostatique, de liaison faible de Van der Waals et l'interaction aromatique  $\pi$ - $\pi$ .

D'autre part, l'utilisation de l'argile pontée (PILC-Fe) montre un grand potentiel de propriétés comme catalyseur en présence du réactif oxydant  $H_2O_2$  pour la dégradation de colorant VM.

## *Conclusion générale*

Les résultats obtenus ont montré que le taux de conversion du colorant VM est rapide où l'équilibre est atteint au bout de 10 min avec un rendement atteint à 98.35 % pour la température de 40°C,  $[H_2O_2] = 51 \text{ mM}$ ,  $m(\text{PILC-Fe})=0,01 \text{ g}$  et  $\text{pH}=3$ , puis il se stabilise.

- L'évolution de l'oxydation catalytique de vert malachite (VM/PILC-Fe) fonction du temps de réaction peut être généralement exploitée par une loi cinétique du pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de  $k_{app} = 0.243 \text{ min}^{-1}$ .

- La température dépend fortement le processus de l'oxydation, le taux de conversion de VM augmente et passe de 90.5 % à 99,21 % lorsque la température de la réaction augmente de 25°C à 65°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 ( $HO^\bullet$ ) dans le milieu réactionnel qui se produisent par la suite de la décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par les ions ferreux  $Fe^{2+}$ .

-Il est utile de réutiliser des matériaux argileux après l'adsorption des colorants (VM et CCB) et du métal (Cu II) comme inhibiteur bactérien. Les résultats obtenus de l'application biologique semblent être prometteuses dans le domaine antimicrobien.

En conclusion, l'utilisation du matériaux argileux en particulier les argiles pontées (PILC-Fe) s'avèrent être une alternative économique à faible coût afin de l'utiliser dans différentes applications comme agent adsorbant pour dépolluer des eaux usées des effluents industriels, inhibiteur bactérien et agent catalyseur dans la réaction Fenton  $Fe^{2+}/H_2O_2$ .

En perspectives, des points importants devront être élucidé, par exemple, les résultats obtenus mériteraient un développement spécifique et des caractérisations plus poussées par l'emploi d'autres techniques telles la Spectroscopie de Résonance paramagnétique électronique (RPE) dans le but d'obtenir des informations plus précises à l'échelle moléculaire sur les complexes formés entre les colorants et les surfaces et la matrice des solides étudiés, ainsi que la géométrie et la structure des complexes de surface.

Les résultats obtenus sur l'adsorption des colorants des solutions aqueuses sur nos matrices adsorbantes étudiées sont encourageants. Des approches similaires méritent d'être encore poursuivies ultérieurement dans le cas des autres polluants organiques et inorganiques.

La caractérisation des produits finaux éventuellement obtenus après dégradation oxydative sera aussi réalisée pour savoir si cette oxydation est totale.

## *Conclusion générale*

L'utilisation des supports membranaires à base de la montmorillonite pour la rétention des polluants organiques et inorganiques. Ça sera une étude et une recherche prometteuse pour une solution durable.

Finalement, il serait intéressant de valider la prédiction et la modélisation des performances des supports dans les différentes applications.