

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie des procédés

N° :/2023

MEMOIRE DE MASTER

FILIERE: génie des procédés

SPECIALITE: génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude de la dégradation du Rouge Congo par le procédé
Fenton**

Présenté Par : Djebli Marwa

Encadré Par : Dr. BOUKHEMKHEM ALI

Boumedra Dalia Hayet

Date de soutenance:24/06/2023

Jury de Soutenance

Président : Y.Mezreg

Grade MAA

Univ MSB jijel

Encadreur : Ali Boukhemkhem

Grade MCA

Univ MSB jijel

Examineur 1:N. Sayoud

Grade MCB

Univ MSB jijel

Promotion : 2022 /2023



Remerciement

Avant tout, nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire et nos chers parents.

Tous d'abord ce travail ne serait pas aussi et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de monsieur A. Boukhemhem on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous tenons aussi le remerciement les membres des jurys monsieur Y.Mezreget Dr : N.Sayoud pour leur présence.

Nos remerciements fortement tous nos enseignants de département Génie des Procédés pour tout ce qu'ils ont partagé avec nous.

Nous voudrions aussi à remercier toute l'équipe et les ingénieurs du laboratoire du département du Génie des Procédés pour leurs conseils et leurs aides au cours de la réalisation de ce travail.

Et enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.





Dédicace

Dédicace de Mémoire présenté et défendu vue de l'obtention du grade de
master en génie des procédés de l'environnement...

A mes chères parents Mama, papa pour leurs sacrifices et de croire en moi.

A ma sœur souha, ma moitié.

A Mon mari pour ses encouragements.

Ma grand-mère ma deuxième maman pour son amour.

A mes amies : Belkis, Maya et Golden A d'être toujours à ma coté pour tous
les moments précieux qu'on a passé ensemble.

A mes copines les architectes Fatima, ikram, Nesrine et Rania ma deuxième
famille.

Et pour Ceux qui m'aiment.





Dédicace

Dédicace de Mémoire présenté et défendu vue de l'obtention du grade de
master en génie des procédés de l'environnement...

A mes chères parents Mama, papa pour leurs sacrifices et de croire en moi.

A mes sœurs sabrina, souhila

A mes amies : Souad, Nihed, khadidja, ... d'être toujours à ma coté et pour ses
encouragements.

Et pour Ceux qui m'aiment.



Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1.les procédés d'oxydation avancés	3
I.1.1.Définition	3
I.1.2.Le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$)	4
I.1.3.Classification des POA	4
I.1.3.1.Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	5
a. Peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2\backslash\text{O}_3$	5
b. Procédés Fenton	5
I.1.3.2.procédés photo-catalytiques en phase homogène	5
a. Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O}_2\backslash\text{UV})$	5
b. photolyse de l'ozone $\text{O}_3 (\text{O}_3\backslash\text{UV})$	6
c. Photo-Peroxonation ($\text{O}_3\backslash\text{H}_2\text{O}_2\backslash\text{UV}$).....	6
d. Procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2} \backslash\text{H}_2\text{O}_2\backslash\text{UV}$).....	7
e. Photo-catalyse hétérogène ($\text{TiO}_2\backslash\text{UV}$)	7
I.1.3.3.Les procédés électrochimiques	7
a. Oxydation anoxyde directe.....	8
b. Oxydation anodique indirecte (électro-oxydation.....	8
I.1.3.4.Procédé d'oxydation sono-chimique.....	8
I.1.4.Le procédé de Fenton.....	9
I.2.Les argiles	9
I.2.1.La structure de l'argile	10

a. Couche tétraédrique	10
b. Couche octaédrique	11
I.2.3. Principales propriétés et caractéristiques des argiles	11
a. Propriétés de gonflement.....	11
b. capacité d'échange cationique.....	12
c. Surface spécifique	12
I.2.4.La montmorillonite	12
a. Structure de montmorillonite.....	13
b. L'utilisation de la montmorillonite.....	13
I.3. Etudes précédente sur la dégradation des colorantes par le par le procédé Fenton	14

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Réactifs et produits chimiques.....	15
II.1.1. Réactifs utilisés.....	15
II.1.2. Polluant étudié	15
II.2. Matériels utilisés.....	16
II.3. Modification de l'argile	19
II.4. Techniques de caractérisations	19
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	19
II.4.2.La spectroscopie infrarouge (FTIR)	20
II.4.3.Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	21
II.4.4. Détermination des propriétés texturales	22
II.5. Montage expérimentale et tests catalytiques	23
II.6. Dosage par spectrophotomètre UV-Visible.....	24
II.6.1. Préparation de la solution mère	25
II.6.2. Elaboration de la courbe d'étalonnage	25
II.7.Etude de l'élimination du RC	26
II.7.1. Etude de la dégradation du RC par le procédé Fenton	26
a. Effet de la température.....	26
b. Effet de la concentration initial du RC	27
c. Effet de la quantité du catalyseur.....	27
d. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	27

e. Réutilisabilité du catalyseur.....	27
---------------------------------------	----

Chapitre III : Résultats & Discussions

III.1.Caractérisation de l'argile avant et après modification.....	28
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
III.1.2.Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	29
III.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX).....	30
III.1.4. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)	31
III.2. Etude paramétrique et cinétique	32
III.2.1. Effet de concentration du RC	32
III.2.2. Effet de la température	33
III.2.3. Effet de la masse du catalyseur	36
III.2.4. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	37
III.3. Réutilisabilité du catalyseur	38
III.4. Caractérisation du catalyseur après réaction	38
Conclusion.....	41
Références bibliographiques	42
Résumé	

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Potentiels de réduction standard de certains oxydants	4
---	---

Chapitre II

Tableau II. 1 : Réactifs chimiques utilisés.....	15
---	----

Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimiques du RC	16
---	----

Chapitre III

Tableau III. 1 : Représentation de pourcentage en poids des éléments de Mag et Fe-Mag ...	30
--	----

Tableau III. 2 : Propriétés texturale de l'argile avant et après modification.....	32
---	----

Tableau III. 3 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale.	33
--	----

Tableau III. 4 : Variation de la constante de vitesse en fonction de température	34
---	----

Tableau III. 5 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la masse du catalyseur..	36
--	----

Tableau III. 6 : Variation de la constante de vitesse en fonction de concentration en H ₂ O ₂ .	37
--	----

Tableau III. 7 : Représentation de pourcentage en poids des éléments de Fe-Mag après l'utilisation.....	40
--	----

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres	11
Figure I.2 : Eléments structuraux : les octaèdres	11
Figure I.3 : Structure de montmorillonite	13

Chapitre II

Figure II.1 : Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano	19
Figure II.2 : Diffractomètre de rayon X D8 ADVANCE- Bruker	20
Figure II.3 : Spectroscopie infrarouge INVENIO R- Bruker	21
Figure II.4 : Microscope électronique à balayage Thermo Fisher (EX FEI)	22
Figure II.5 : Quantachrome Autosorb- IQ	23
Figure II.6 Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de Mag.....	24
Figure II.7 Préparation de la solution mère du RC	25
Figure II.8 Les solutions de la courbe d'étalonnage à pH = 3	25
Figure II.9 Les courbes d'étalonnages du RC à $\lambda_{\max} = 580\text{nm}$	26

Chapitre III

Figure III.1 Diffractogrammes de la bentonite de Maghnia avant et après modification.....	28
Figure III. 2 Spectres FTIR de Mag et Fe-Mag	29
Figure III. 3 Images MEB.....	30
Figure III. 4 Spectre EDX de deux matériaux	30
Figure III. 5 Isotherme d'adsorption - désorption d' N_2	31
Figure III.6 Effet de la concentration de RC sur la réaction Fenton et la cinétique	32
Figure III.7 Effet de la température sur la réaction Fenton	33
Figure III.8 Détermination de l'énergie d'activation	35
Figure III.9 Effet de la masse sur la réaction Fenton.....	36
Figure III.10 Effet de concentration de H_2O_2 sur la réaction Fenton.....	37
Figure III.11 Les cycles de réutilisation du catalyseur	38
Figure III.12. Spectres FTIR de la bentonite de Maghnia modifié avant et après l'utilisation	39

Figure III.13. Diffractogrammes de la bentonite de Maghnia modifié avant et après l'utilisation.....	39
Figure III.14 Images MEB après réaction	40
Figure III.15 Spectre EDX de deux matériaux après réaction	40



Introduction générale



L'eau est la substance la plus présente sur terre en couvrant 75 % de sa surface globale, l'homme, la faune et la Flore nécessitent de l'eau pour survivre. L'eau est un élément fondamental pour de nombreux processus biologiques, tels que la digestion, la respiration et la régulation de la température corporelle, et elle est également utilisée pour de nombreuses autres applications, telles que l'agriculture, l'industrie et la production d'énergie.

De nos jours, la pollution des ressources en eau par les colorants des industries est devenue un problème environnemental grave, attirant beaucoup plus d'attention qu'auparavant. De nombreuses enquêtes ont révélé que 10 à 12 % de colorants sont utilisés chaque année dans les industries textiles.

Cependant, la plupart des teintures utilisées sont rejetées dans les flux de déchets, sans traitement ultérieur, provoquant ainsi une accumulation dangereuse de colorants dans l'environnement. Actuellement, l'élimination des colorants des effluents est devenue un défi pour ces industries, à cause de la résistance qu'ils présentent par rapport aux traitements chimiques, biologiques et conventionnels en raison de leur toxicité, leur stabilité, leur structure et les cycles aromatiques organiques qu'ils contiennent.

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de matière telles que la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Ces méthodes déplacent simplement la pollution dans des grandes quantités de boues.

Et d'autre part elles ne sont pas suffisamment actives pour éliminer la couleur. C'est pourquoi ces méthodes physiques sont à présent remplacées par des procédés chimiques basés sur l'oxydation des colorants par des agents chimiques sont appelés les procédés d'oxydation avancés.

Récemment, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme des stratégies alternatives pour le traitement de ces colorants, ces POA reposent sur la génération in situ de radicaux hydroxyles hautement réactifs, qui peuvent minéraliser presque tous les composés organiques en CO_2 , H_2O et ions inorganiques sous conditions normales de température et pression. La catalyse hétérogène ayant l'avantage de récupérer le catalyseur en fin du traitement semble être la meilleure solution, pour cela, plusieurs catalyseurs basés sur l'incorporation d'un support tel que les argiles par des métaux comme le fer ont été développés, les catalyseurs à base d'argile sont considérés comme de bons catalyseurs car les minéraux argileux sont abondants, rentables et naturels et possèdent des propriétés physicochimiques

uniques telles que les grandes surfaces spécifiques, le gonflement et la capacité d'échange ionique.

Dans ce mémoire, on s'intéresse à l'étude de la dégradation du Rouge Congo par le procédé Fenton à l'aide d'un catalyseur, le catalyseur c'est une argile (bentonite de maghnia) utilisés comme un support modifiée à base de l'oxyde de fer.

Le premier chapitre est consacré sur l'étude bibliographique sur les différents types des procédés d'oxydation y compris le procédé Fenton ainsi que certaines notions de base sur les argiles et la montmorillonite, leurs structures et propriétés ont été définies. Et après quelque étude déjà faite sur l'utilisation de la bentonite comme catalyseur pour l'élimination des colorants.

Le deuxième chapitre présente le matériel les méthodes expérimentales et les modes opératoires utilisés dans ce travail. Ainsi que les méthodes de caractérisation de l'argile avant et après modification.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus par les méthodes de caractérisation utilisées, ainsi que les résultats de l'étude paramétrique et cinétique de la réaction

On termine notre travail par une conclusion générale résumant les résultats obtenus de l'étude effectuée.



Chapitre I

Synthèse Bibliographique



Dans ce chapitre nous présentons, en premier lieu la synthèse bibliographique, qu'est composé en trois parties.

La première partie a pour but de mettre en évidence les différents types des procédés d'oxydation avancés ainsi. Dans la 2^{ème} partie la structure et les propriétés de l'argile en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la montmorillonite et la dernière partie certaines applications de la bentonite sont exposés y compris ses utilisations comme un catalyseur dans le procédé Fenton pour l'élimination des colorants.

I.1.les procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés sont utilisés pour oxyder les contaminants organiques complexes [1] Qui se trouvent dans les eaux usées et qui sont difficiles à dégrader en produits finis plus simples par des processus biologiques [2].

I.1.1.Definition

Les POA font référence à une variété de procédés techniques avancées, qui produisent des radicaux OH à température ambiante pour oxyder suffisamment les eaux usées, les flux de polluants organiques et les effluents toxiques autrement dit les polluants organiques et inorganiques dans l'eau, l'air et les sols contaminés. Grâce à la mise en œuvre de telles procédures, le traitement (post) de ces effluents impliquent généralement l'utilisation d'un oxydant puissant et d'un catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles hautement réactifs qui réagissent avec les polluants pour les décomposer en produits plus simples.

Certains des POA les plus couramment utilisés comprennent :

- Le procédé Fenton, qui utilise du peroxyde d'hydrogène et un catalyseur de fer pour produire des radicaux hydroxyles.
- Le procédé photo-Fenton, qui utilise de la lumière UV pour activer le catalyseur de fer et augmenter la production de radicaux hydroxyles.
- L'ozone (O₃), qui est un oxydant très puissant capable de décomposer une large gamme de polluants organiques et inorganiques.
- Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), qui peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres oxydants pour décomposer les polluants.

- Le permanganate de potassium (KMnO_4), qui est un oxydant puissant capable de décomposer les polluants organiques et inorganiques.

Ces procédés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison pour traiter différents types de polluants et pour améliorer l'efficacité du traitement des eaux usées, des sols contaminés et d'autres types de déchets.

I.1.2. Le radical hydroxyle (OH°)

Les POAs sont basés sur la génération in situ et l'utilisation d'un puissant oxydant qui est le radical hydroxyle (OH°). Le radical hydroxyle (OH°) est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, qui veut dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et non sélectif, après le fluor, le OH° est l'un des plus fort pouvoir oxydant avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V, distingué par un temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [3].

Tableau I.1. : Potentiels de réduction standard de certains oxydants

Oxydant	Potentiel standard E° (V)
Ozone (O_3)	2,07
Radical hydroxyle (OH°)	2,8
Dichloro (Cl_2)	1,36
Permanganate de potassium (K_2MnO_7)	1,67
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,77
Dioxyde de Chlore (ClO_2)	1,5
Dioxygène (O_2)	2,42

I.1.3. Classification des POA

Les POA sont classés à plusieurs groupes :

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
- Procédés photo-catalytiques en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV).

- Procédés d'oxydation sono-chimique.
- Procédés électrochimique (oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte électro-fenton).

I.1.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

a. Peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Le principe du procédé de Peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but plus de radicaux hydroxyles.

Le principe d'application de ce procédé repose sur l'élimination des micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques [4].

b. Procédés Fenton

Le procédé d'oxydation radicalaire le plus utilisé dans le domaine des traitement, est une technique à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques en vue de générer des espèces

Radicalaires (OH°) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

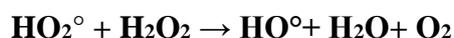
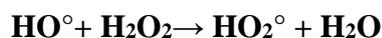
I.1.3.2. Procédés photo-catalytiques en phase homogène

a. Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Peroxyde se produit une fois que le rayonnement UV. Ce procédé est effectué par irradiation de la solution polluante contenant du H_2O_2 avec une lumière UV [5] ayant longueurs d'onde inférieures à 280 nm. Ceci provoque le clivage homolytique de H_2O_2 entre O-O qui se résulte par la formation des deux radicaux HO° .



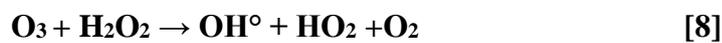
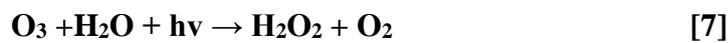
Le schéma de réaction basé sur la réaction Haber willstatter :



b. photolyse de l'ozone O₃ (O₃/UV)

Une méthode de traitement qui est efficacement utilisé pour oxyder et détruire les produits organiques toxiques composés. En général, les Systèmes aqueux saturés d'ozone sont irradiés avec une lumière UV de 254 nm ça veut dire que l'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV Avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm. Cette réaction conduit à la Production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens. Il a été constaté que l'O₃/UV est si efficace pour la destruction des chlorophénols (PC) que la Photolyse UV et ozonation.

L'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux OH° [6].



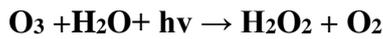
Cependant la quantité d'ozone utilisée et les longueurs d'irradiation comptent sur l'efficacité de ce procédé. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations d'irradiation, les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche Les rayonnements de pénétration dans la solution lorsque celle-ci trop importante.

c. Photo-Peroxonation (O₃/H₂O₂/UV)

Le couplage des radiations UV avec le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone apporte un bénéfice dans le traitement de contaminants (composés persistants) qui nécessite des conditions d'oxydation élevées. La concentration en peroxyde d'hydrogène doit en outre être optimisée. L'efficacité de ces procédés dépend de la concentration en réactifs (O₃ et H₂O₂) et des longueurs d'onde appliquées. L'utilisation de radiations UV permet d'augmenter sensiblement le taux de dégradation des composés organiques.

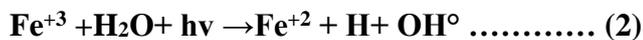
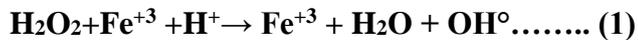
Il faut tenir compte des caractéristiques spectrales et de la puissance des lampes utilisées, de leur encrassement, des types de polluants présents (absorption et rendement quantique), de la turbidité des effluents limitant le parcours des rayonnements ainsi, évidemment, que des coûts d'installation et de fonctionnement supplémentaires.

La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'irradiation UV par en radicaux HO° :



d. Procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2} \setminus \text{H}_2\text{O}_2 \setminus \text{UV}$)

Le procédé Photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseurs) couplée à l'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH, par réaction de Fenton d'une part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations. Les radicaux OH peuvent être formés suivant différentes voies réactionnelle [9].



e. Photo-catalyse hétérogène ($\text{TiO}_2 \setminus \text{UV}$)

La photo catalyse hétérogène est un processus de photo-excitation d'un semi-conducteur catalytique soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire pour déclencher une réaction chimique sur la surface d'un matériau photo catalytique. Ce processus implique l'utilisation d'un matériau photo catalytique qui absorbe la lumière et crée des paires d'électrons et de trous (ou vides) dans le matériau [10].

L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photo-catalyseur et le seul apte à des applications environnementales, grâce à la création d'espèces oxydantes craquantes et non sélectives, les radicaux OH° (2e agents les plus oxydants après le fluor) , et aussi initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi- conducteur (environ 3.2 eV pour anatase ce qui produit des paires électron-trou (e- /h+)[11], selon L'équation :



D'autres matériaux photo-catalytiques tels que le dioxyde de zinc (ZnO), le sulfure de cadmium (CdS) et le séléniure de zinc (ZnSe) ont également été utilisés comme photo-catalyseurs.

I.1.3.3. Les procédés électrochimiques

Au procédé électrochimique utilise un courant électrique basé sur un transfert d'électrons pour générer des espèces oxydantes telles que des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui

peuvent oxyder les polluants. Ces réactions d'oxydation peuvent décomposer les polluants en produits moins nocifs et plus faciles à éliminer. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par la réduction cathodique [12].

Les procédés électrochimiques peuvent produire des radicaux hydroxyles par deux moyens : anodique oxydation (forme directe) et électro-oxydation Procédé électro-fenton (forme indirecte).

a. Oxydation anoxyde directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode.

Ce procédé est fondé sur la récupération des radicaux hydroxyles OH° par l'oxydation de l'eau[13].



b. Oxydation anodique indirecte (électro-oxydation)

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électro-chimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles

réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO , HBrO , IOH , - ou H_2O_2 [14].

Le peroxyde d'hydrogène ainsi généré, réagit avec les ions ferreux Fe^{+2} ajoutés dans la solution à traiter, pour produire les radicaux hydroxyles (OH°) et les ions ferriques Fe^{+3} via la réaction Fenton, qui est favorisée par l'action catalytique du système $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, principalement de la régénération de Fe^{2+} par réduction de Fe^{3+} à la cathode [14].

I.1.3.4. Procédé d'oxydation sono-chimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe).

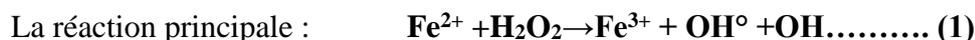
L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène [15]. La réaction ci-dessous montre la dégradation d'un composé organique par les ultrasons à partir de l'oxydation par les radicaux OH° formés lors de la lyse de l'eau :



I.1.4. Procédé de Fenton

Le procédé de Fenton se produit par la combinaison d'ions ferreux (ou ferrique) et du peroxyde d'hydrogène qui conduit à la formation des radicaux hydroxyles très réactifs. Ce procédé est l'un des POA le plus représentatif qui a démontré jusqu'à présent sa capacité efficace pour la destruction d'une grande diversité des polluants [16]. Ce procédé a été mis en place par H.J.H. Fenton en 1894 quand il a pensé qu'il est possible d'activer H_2O_2 avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. En 1934, Haber et Weiss émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle (OH^\cdot) [17].

Ils ont proposé le mécanisme suivant :



En 1950, Barb, Baxendale, George et Hargrave ont donné une étape essentielle dans la compréhension de la décomposition de H_2O_2 catalysée par les ions ferriques. Ont proposé que (H_2O_2) réagisse avec (Fe^{3+}) formant (HO_2^\cdot) [17]:



Il est actuellement accepté que les réactions de Fenton soient initiées par réactions (1) et (2). Il est bien connu que la réaction (2) présente une vitesse beaucoup plus faible que la réaction (1). Le procédé de fenton est influé par la température le pH est la concentration de Fe^{2+} et la concentration de H_2O_2 [18].

I.2. Les argiles

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires [19]. Les argiles sont des minéraux argileux qui sont caractérisés par leur petite taille de particules, leur structure en feuillets empilés et leur forte capacité à retenir l'eau. Les argiles sont largement utilisées en science pour de nombreuses applications, notamment en géologie, en chimie, en physique, en biologie et en ingénierie.

En chimie, les argiles sont utilisées comme catalyseurs pour accélérer les réactions chimiques. Les argiles peuvent également être utilisées comme adsorbants pour éliminer les contaminants de l'eau ou de l'air.

Les argiles sont donc un matériau très polyvalent et largement utilisé dans de nombreux domaines scientifiques. Leurs propriétés uniques leur permettent de jouer un rôle important dans de nombreuses applications, allant de la recherche fondamentale à la technologie de pointe[19].

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre. Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. D'après Clarke et Washington, les roches à grain fin argileuses (argiles, schistes, marnes) formeraient à elles seules 82% des roches sédimentaires, contre 12% de sables et de grès et 6% seulement de calcaires[20]. Le terme « argile » trouve son origine dans le mot grec « Argilos » dérivé de « Argos » qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : « Argilla ». Cette dénomination découlerait de la couleur blanche du matériau utilisé en céramique par nos ancêtres [21].

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllo-silicates.

I.2.1. La structure de l'argile

Les argiles sont des composés minéraux, ils se caractérisent par une forme géométrique sous forme de plaquettes (feuillets) de silicate empilés avec un espace inter-foliaire plein des cations compensables [22].

a. Couche tétraédrique

L'ion central est la silice (Si^{+4}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{-2}).

Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ [23].

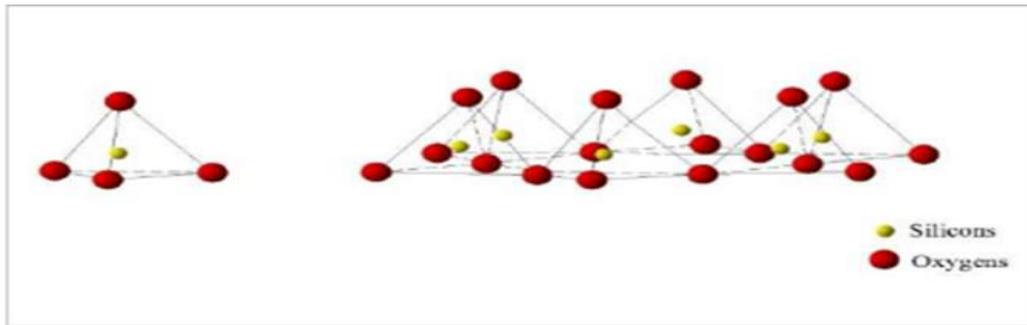


Figure I.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres.

b. Couche octaédrique (d'aluminium ou éventuellement de magnésium)

L'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{+3}), soit un ion de magnésium (Mg^{+3}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques. La formule générale de ce groupement est $n [\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n [\text{Mg}(\text{OH})_6]$ [24]

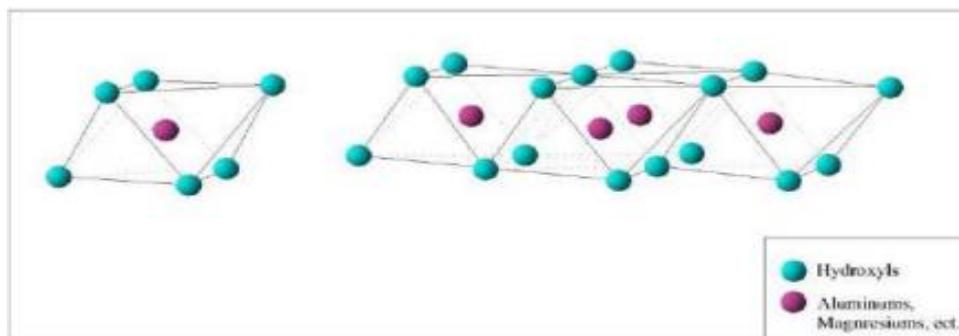


Figure I.2 éléments structuraux des tétraèdres et octaèdres.

I.2.3. Principales propriétés et caractéristiques des argiles

Les propriétés donnant aux argiles des spécificités bien définies sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques. Les plus importantes sont :

a. Propriétés de gonflement

Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique et définie comme étant la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse milliéquivalents pour 100g (meq /100g) ou elle s'exprime en centi-mol.kg⁻¹. Le principe général d'évaluation de la capacité d'échange cationique (CEC) consiste à mesurer la quantité totale fixée d'un cation indicateur introduit en excès dans une suspension argileuse. Cette mesure est souvent réalisée à pH fixe puisque la capacité d'échange cationique est tributaire aussi du pH

suite à la présence des groupements silanols et alumineux sur les surfaces latérales susceptible de se protoner ou de se déprotoner [22].

b. capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par kg (cmol.kg^{-1}) ce qui est une traduction dans le système des unités internationales des milliéquivalents pour 100 g (meq) traditionnellement utilisés depuis plusieurs décennies. L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter-folliaires) des cristaux.

c. Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles des autres minéraux de même taille mais de forme différentes. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface. C'est pour cette raison ces dernières sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique. L'estimation de cette surface se fait par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) par adsorption physique de l'azote gazeux à une température égale à 77 K (-196°C) [24].

I.2.4. La montmorillonite

Parmi toutes les phyllo-silicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, ça correspond à des Phyllo-silicates de type TOT dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice deux couches sont séparées par l'espace inter-foliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14\AA , épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8\AA pour une montmorillonite séchée à 110°C). Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente. Les forces de Van der Waals

sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très Petite [25].

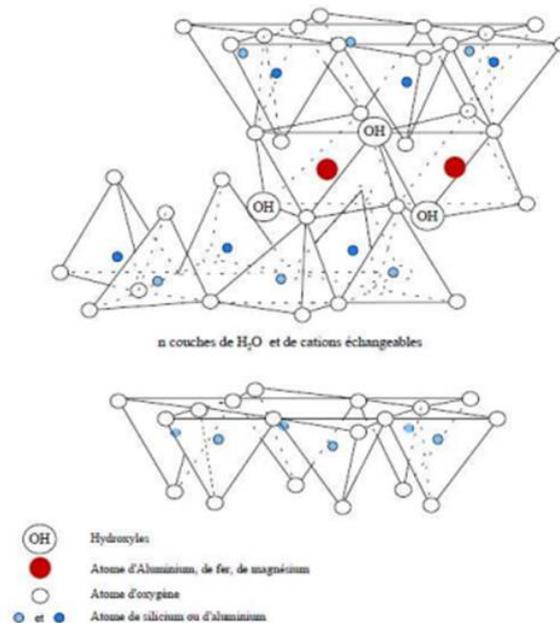


Figure I.3 : Structure de la Montmorillonite.

a. Structure de montmorillonite

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{+3} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation. Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés. Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité inter particulaire.

b. L'utilisation de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile colloïdale naturelle qui est souvent utilisée dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'industrie alimentaire, la production de céramique et la purification de l'eau. Voici quelques exemples d'utilisation de la montmorillonite

- Dans l'industrie alimentaire, la montmorillonite est utilisée comme additif alimentaire pour améliorer la texture, la stabilité et la viscosité des aliments tels que les sauces, les soupes et les crèmes glacées.
- En médecine, la montmorillonite est utilisée pour ses propriétés anti-inflammatoires, antivirales et antibactériennes. Elle est souvent utilisée comme ingrédient dans les pansements pour favoriser la guérison des plaies et dans les produits de soins pour la peau pour ses propriétés cicatrisantes.
- Dans la production de céramique, la montmorillonite est utilisée comme matériau de base pour la production de porcelaine, de faïence et d'autres types de céramique.
- Dans la purification de l'eau, la montmorillonite est utilisée comme adsorbant pour éliminer les contaminants tels que les métaux lourds et les produits chimiques organiques.

En résumé, la montmorillonite est une argile polyvalente qui trouve de nombreuses applications dans différents domaines grâce à ses propriétés unique

I.3. Utilisation de la bentonite dans la dégradation des colorantes par le procédé Fenton

Hameed et al ont étudié l'oxydation de Réactive Blue 4 (RB4) en système batch à l'aide d'un catalyseur à base de Fe_2O_3 supporté sur une argile. Le pourcentage du fer est de 0.8% en poids. Le taux de décoloration est de 99% après 140min. La réaction a été opérée à un $\text{pH}=3$, $m_{\text{cat}}=5\text{g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=8\text{mM}$ une concentration égale 50 mg/L et une température égale à 30°C

Galeano et al ont préparé des catalyseurs à base de bentonite pontée par différents éléments (Al, Fe et Cu). Tous les catalyseurs préparés ont montré un taux de décoloration de 100% après 1h à 18°C , $\text{pH}=4$,

Mudrinić et al ont étudiée la dégradation (oxydation) des Acide Yellow 99 par une Bentonite (Serbie) pontée par l'aluminium, le Fer et le Nickel. Tous les catalyseurs préparés montrent une très bonne activité car une décoloration totale d'une solution à 50 mg/L à 60°C en utilisant un excès d' H_2O_2 .

Thuan et al ont préparés des battons d'une bentonite pontée par l'aluminium et le fer. Ils ont étudié la dégradation du méthyle orange en utilisant par le procédé Fenton: ils ont trouvé que les propriétés texturales ont été considérablement de amélioration après pontage car la surface spécifique passe de $57\text{m}^2/\text{g}$ à $111\text{m}^2/\text{g}$. Les tests catalytiques montrent que le taux de décoloration atteint 88.68% avec un d'abattement de la DCO égale à 50.27%. La dissolution du fer est trouvée inférieur à 2ppm [26].



Chapitre II

Matériels & Méthodes



Dans le présent chapitre, nous présentons les réactifs et les produits utilisés y compris le polluant étudié (rouge Congo), le matériel utilisé pour la préparation du catalyseur, ainsi que les méthodes de caractérisations de l'argile avant et après modification. Enfin nous présentons le protocole opératoire du procédé Fenton en phase hétérogène, à travers lequel nous avons déterminé le temps de dégradation en fonction du temps.

II.1. Réactifs et produits chimiques

II.1.1. Réactifs utilisés

Les principaux réactifs et produits chimiques utilisés dans cette étude sont présentés dans le Tableau II.1 :

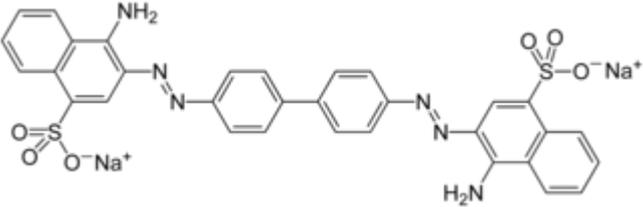
Tableau II.1. Réactifs chimiques utilisés.

Réactifs	Formule	Pureté %	Masse molaire (g/mol)	Fabricant
Acide Hydrochlorique	HCl	37	36,46	Honeywell Fluka
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	40	BIOCHEM Chemopharma
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30	34,01	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de fer (III)	Fe(NO) ₃	100	404	VWR PROLABO

II.1.2 Polluant étudié

Le polluant organique étudié est le rouge Congo (RC), un colorant anionique qui fait partie de la classe des azoïques. Dans le tableau ci-dessous on présente quelques propriétés physico-chimiques.

Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques du RC

Nom commercial	Rouge de Congo
Nom IUPAC	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Etat physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre de couleur rouge foncé
Formule moléculaire	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Structure chimique	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	696
Masse volumique (g/L)	0.995
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)	25
Point de fusion (°C)	>360 °C
Pression d'ébullition	760 mmHg

II.2. Matériels utilisés

Pour faire notre étude nous avons utilisé plusieurs matériels et équipements :

- **Balance électronique** : l'utilisation d'une balance électronique de marque **KERN**(ALS 220.4N), nous a permis de faire les pesées.



- **Plaque agitatrice digitale:** le déroulement de cette opération est assuré par un agitateur digital de marque **DLAB**(MS-PA).



- **pH-mètre :** la mesure du pH mètre de type **inolab** (pH 7110), avec un ajustement à différentes valeurs du pH en utilisant une solution d'HCl pour le milieu acide et 3N NaOH pour le milieu basique solution 3N d'HCl pour le milieu acide et 3N NaOH pour le milieu basique.



- **Etuve :** de marque Memmert l'étuve nous permet le séchage de l'argile après traitement.



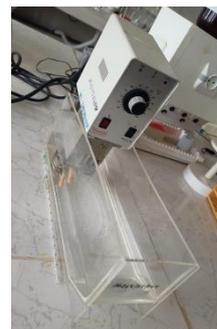
- **Four :** son utilisation permet la calcination de l'argile après le séchage il est de marque **Nabertherm Controller P330**.



- **Mortier :** avec l'utilisation du mortier nous avons pu obtenir une poudre fine de notre argile.



- **Bain thermostaté à circulation** : pour un maintien de la température la durée des réactions nous avons utilisé un bain thermostaté à circulation de marque **LAUDA** 006T.



- **Centrifugeuse** : durant la phase aqueuse nous avons utilisé une centrifugeuse de marque **SIGMA** (2-6E) pour séparer les parties solides.



- **Le spectrophotomètre UV-Visible** : La réalisation des mesures des absorbances a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre de marque UV1601 SHIMADZU



- **Agitateur multipostes** : pour réaliser l'échange cationique entre l'argile et l'oxyde de (Fe^{3+}) contenant



- Du matériels courant de laboratoire a également utilisé tel que: fiole, bécher, erlenmeyer..., et micropipette (10-1000 μL) de type **Jonalab**.

II.3. Modification de l'argile

Le protocole suivant a été adapté pour la modification de (Mag) :

- On prépare 4 bécher, dans chacun on agite 16 g de (Mag) et 800 ml d'une solution (Fe^{3+}) à une concentration de $2 \times 10^{-2} \text{M}$.
- On laisse les mélanges sous agitation pendant 24 h à température ambiante. On utilise la machine de marque **Jar test** pour faire cette agitation.
- Après, la suspension est laissée, l'argile est récupérée et ensuite séché à 100°C dans une étuve, jusqu'à l'évaporation totale de l'eau.
- Dans un mortier le solide obtenu est broyé.
- Ce solide est déplacé dans un creuset, pour effectuer une calcination à 500°C pendant 4h.

II.4. Techniques de caractérisations

Ce travail consiste à la caractérisation de (Mag) après modification (chimique et physique) par différents technique ;

- ✓ Diffraction des rayons X (DRX)
- ✓ Infra-rouge a transformé de Fourier (FTIR)
- ✓ Evaluation des propriétés texturales par l'élaboration des isothermes d'adsorption-désorption d'azote
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec l'analyse élémentaire (EDX)

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

- Principe

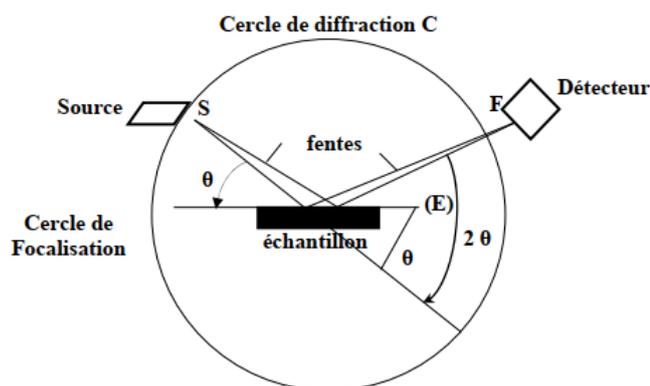


Figure II.1: Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (c) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace

également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul S, f et C sont alignés. On réalise alors un balayage $(\theta, 2\theta)$.

Lorsque l'angle d'incidence, θ , correspond à un angle de Bragg, pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité, **I**. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) . La longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement les angles θ en distance inter réticulaire, en utilisant la loi de Bragg ci-dessous:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad [27]$$

- **Réalisation des mesures**

L'analyse a été effectuée au niveau de l'École **PTAPC-Biskra** sur un diffractomètre de marque **D8 ADVANCE- Bruker**. Les diagrammes de diffraction en poudre ont été enregistrés dans la plage de 2θ de 5 à 80° avec un pas de 0,017°. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre $k_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 1.56068 \text{ \AA}$).



Figure II.2 : Diffractomètre de rayon X **D8 ADVANCE- Bruker**

II.4.2. La spectroscopie infrarouge FTIR

- **Principe**

Le spectrophotomètre infrarouge est l'instrument utilisé pour acquérir et afficher le spectre infrarouge, et comme avec toute appareil scientifique moderne, la qualité des spectres IR a été constamment amélioré, mais il existe toujours deux types d'instrumentation :

Spectrophotomètre à dispersion, qui ont été utilisés pour la première fois dans les années 1940 et ceux à transformée de Fourier qui ont récemment remplacé le premier modèle, à cause de leur rapidité et grande sensibilité.

Le principe consiste à diviser la radiation de la source en deux faisceaux, l'un parcourt un chemin fixe, l'autre un chemin variable à l'aide d'un miroir mobile, la différence du chemin entre les deux faisceaux produit un interférogramme qui contient toutes les informations pour produire un spectre, suite à l'opération mathématique appelée transformée de Fourier, cette méthode permet d'améliorer la résolution à 0.01cm^{-1} [28]

- **Réalisation des mesures**

L'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge a été réalisée au laboratoire de l'École PTAPC-Biskra. Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre INVENIO R- Bruker sur une gamme de 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été mis sous forme de pastille de KBr en raison de $1/200$ en poids.



Figure II. 3 : Spectroscopie infrarouge INVENIO R- Bruker

II.4.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

- **Principe**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un vieil allié dans notre compréhension des interactions entre les biomatériaux que nous utilisons et le corps humain. Avec le MEB conventionnel (HiVac), les échantillons biologiques ne peuvent être observés directement du fait de leurs fortes hydratations. Le but principal de cet article est de présenter les révolutions récentes en MEB, notamment le mode environnemental (ESEM). L'objectif secondaire sera de définir les intérêts potentiels de ces technologies dans l'analyse des capsules péri prothétiques.

Il s'agit d'une étude prospective sur dix patientes atteintes de cancer du sein en cours de reconstruction par expanseurs-prothèses. Lors de l'exérèse de l'expanseur, un échantillon de capsule péri prothétique a été prélevé. Chaque échantillon a été examiné en HiVac ainsi qu'en

ESEM. Une analyse spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée afin d'identifier les composants chimiques dans le tissu capsulaire. Pour chaque modalité, nous avons comparé les informations concernant la texturation de la surface capsulaire, le décompte cellulaire et la présence d'un biofilm sur l'interface. Pour chaque image un score de 1 à 3 selon une échelle de Likert a été attribué par trois experts en microscopie électronique indépendant. [29]

- **Réalisation des mesures**

La morphologie et la composition chimique des échantillons ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage de marque Thermo Fisher (EX FEI) Prisma EX, couplé avec l'analyse par Energie Dispersive a rayon X(EDX), avec une tension d'accélération de 10kV. Les échantillons ne sont pas métallisés. Les mesures ont été réalisées au niveau de la plateforme technique de Biskra (PTAPC-Biskra).



Figure II.4 : microscope électronique à balayage **Thermo Fisher (EX FEI)**

II.4.4. Détermination des propriétés texturales

- **Principe**

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET, est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau. La surface spécifique et la distribution de la taille des pores [30].

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé, [31] Suivant la méthode de BET :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Où

Avec :

P : est la pression à l'équilibre, P_0 est la pression de saturation,

V : est la quantité du gaz adsorbée en (m^3),

V_m : la quantité du gaz correspondante à la monocouche recouvrant toute le solide et **C** la constante de BET.

La surface des micropores et la surface interne ont été déterminées par la méthode du t-Plot. La taille moyenne des pores a été également déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [26]

- **Réalisation des mesures**

Les propriétés texturales ont été déterminées par adsorption-désorption d'azote à 196°C, sur un appareil de marque Quantachrome **Autosorb- iQ** au niveau de la plateforme technique de Laghouat (PTAPC Laghouat). Les échantillons ont été dégazés à 200 °C pendant 3h sous vide.



Figure II.5 : Quantachrome Autosorb- iQ

II.5. Montage expérimentale et tests catalytiques

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de dégradation du (Mag) par le procédé Fenton est représenté sur la **Figure II. 7**.

Le montage est composé d'un bain thermostaté à circulation liée à un réacteur à double paroi d'un volume de 200 ml. L'agitation est maintenue constant à 600tr/min à l'aide d'un agitateur

magnétique digitale, le pH du milieu réactionnel est contrôlé à l'aide d'un pH mètre. Toutes les expériences ont été menées à l'obscurité.



Figure II.6. Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de Mag

II.6. Dosage par spectrophotomètre UV-Visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon l C$), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Le spectromètre va mesurer l'intensité de la lumière transmise et affichée une valeur qui sera l'absorbance à la longueur d'onde étudiée, selon la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de la cuve. La spectrophotométrie UV-visible peut être donc utilisée pour déterminer cette concentration, cette détermination se fait dans la pratique à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration [32]

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = (\text{Log } I_0 / I) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec:

A : absorbance

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

L : épaisseur de la cellule optique (cm)

C : concentration du soluté (mol.L^{-1})

II.6.1. Préparation de la solution mère

La solution mère du colorant de concentration 500 mg/L a été préparée, en mettant une quantité de 0.5g de RC dans 1000 ml d'eau distillée sous agitation 1000(tr/min) jusqu'à la dissolution totale du colorant. Ensuite on complète le volume jusqu'à 1L dans une fiole jaugée.



Figure II.7. Préparation de la solution mère du RC

II.6.2. Elaboration de la courbe d'étalonnage

Nous avons pris à l'établissement des courbes d'étalonnages. Les mesures des absorbances ont été faites sur des solutions préparées par dilution entre 5 et 70 mg/L à partir de la solution mère



Figure II.8. Les solutions de la courbe d'étalonnage à pH = 3

Les absorbances sont mesurées une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 580\text{nm}$. La courbe obtenue est représentée sur la **Figure.II.1**

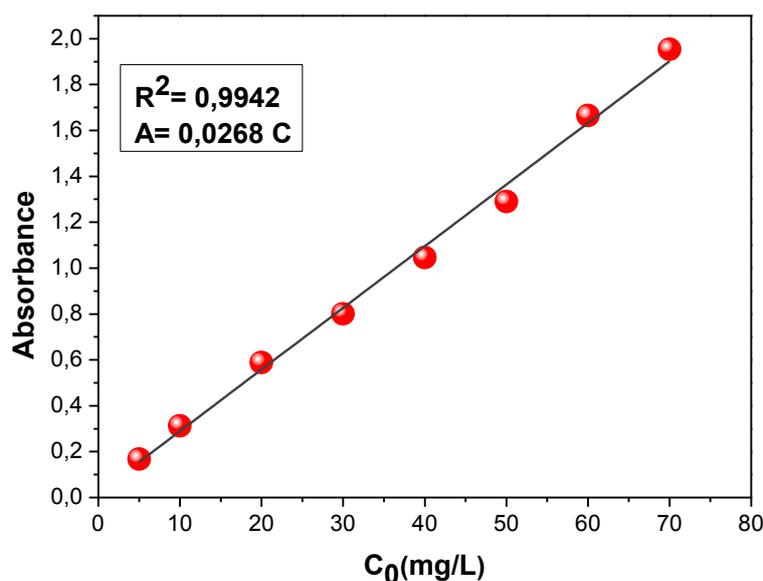


Figure II.9. Les courbes d'étalonnages du RC à $\lambda_{\max}= 580\text{nm}$

✓ Le taux de décoloration est calculé en utilisant la formule suivante :

$$\text{Taux de décoloration (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100$$

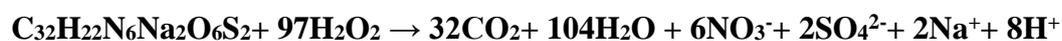
C_t : concentration à chaque instant (t) en (mg/L)

C_0 : concentration initiale en (mg/L)

II.7. Etude de l'élimination du RC

II.7.1. Etude de la dégradation du RC par le procédé Fenton

La dégradation du RC par le procédé Fenton est basée sur la décomposition du RC en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sous l'effet d'un catalyseur en milieu acide. La réaction d'oxydation complète peut être écrite sous la forme suivante :



a. Effet de la température

Les réactions ont été réalisées en fixant la concentration initiale à 40 mg/L. On met en contact 0,5 g/L de catalyseur avec 100 ml de la solution de RC, ensuite on ajoute 29,58 mM de H_2O_2 . La température est variée entre 25°C et 65°C, le pH de la solution est maintenu à 3.

b. Effet de la concentration initial du RC

L'analyse de l'effet de la concentration initial du RC sur le taux de décoloration a été étudiée avec une variation de la concentration initiale entre 20 et 160 mg/L. Le pH de la solution est maintenu à 3, sachant que la masse utilisée est de 0.5g/L. Dans toutes les expériences nous avons utilisé la quantité 29.58 mM de H₂O₂. La température est maintenue à 65°C.

c. Effet de la quantité du catalyseur

L'étude a été faite avec le contact de plusieurs masses qui sont en contact des masses comprises entre 0,1g/L et 2g/L, avec 100 ml d'une solution du RC à 40 mg/L. Le pH est ajusté à 3 avec la quantité de H₂O₂ utilisée et de 29.58 mM, et la température est de 65°C.

d. Effet de la concentration de H₂O₂

L'impact du H₂O₂ sur l'oxydation du colorant a été vérifié avec un variant comprise de (4.93 mM et 49.3 mM). La réalisation de ses expériences a été faite dans un volume de 100 ml avec une concentration initiale en (RC) égale à 40 mg/L, et d'une masse de 0.5 g/L du catalyseur en ajusté le pH de les solutions est ajusté à 3 et la température est maintenue à 65°C.

e. Réutilisabilité du catalyseur

La réutilisabilité du catalyseur est réalisée en mettant au contact 1g du catalyseur avec 1L d'une solution du RC à 40 mg/L pendant 60 min, la température est maintenue à 65°C en utilisant la quantité stœchiométrique de H₂O₂. Après chaque cycle le catalyseur est séparé, séché à 100°C dans une étuve et pesée pour réaliser le cycle suivant.



Chapitre III

Résultats & Discussions



Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à l'interprétation et à la discussion des résultats obtenus par diverses techniques d'analyses, notamment la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (SEM), analyse élémentaire (EDX) et détermination des propriétés texturales. Dans la deuxième partie, nous présentons les études paramétriques et cinétiques de la réaction de dégradation du RC via le procédé Fenton et enfin nous évaluons la réutilisabilité et la stabilité du catalyseur préparé.

III.1. Caractérisation de l'argile avant et après modification

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure III.1** représente les diffractogrammes de la bentonite de Maghnia(Mag) avant et après modification.

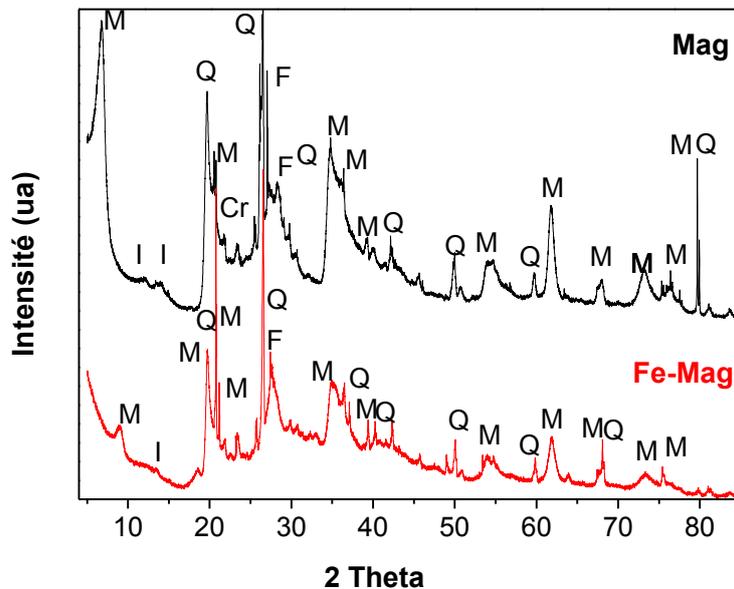


Figure III.1 Diffractogrammes de la bentonite de Maghnia avant et après modification

(M : Montmorillonite, I : Illite, Cr : Cristobalite, F : Feldspath, Q : Quartz)

On peut dire que la phase principale qui constitue la bentonite de Maghnia est la montmorillonite, avec la présence du quartz d'illite et du feldspath comme impuretés [33]. Le pic caractéristique de la distance basale d_{001} , se situe à ($2\theta = 6.72$). Après modification on observe une diminution de l'intensité des pics avec une diminution de leur nombre, cela est dû à une réduction de la cristallinité. On note également un déplacement du pic au caractéristique d_{001} vers une valeur supérieure à celle observée dans le cas de Mag ($2\theta = 5.92$). Il est à noter que la présence du Fe_2O_3 n'est pas clairement observée. Ceci est dû probablement au faible pourcentage de fer.

III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de l (Mag) et (Fe-Mag) sont illustrés sur la **Figure III.2**

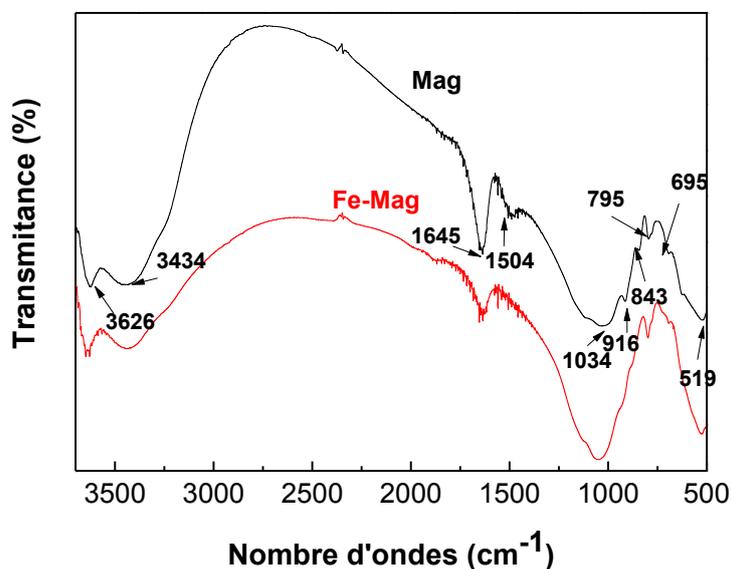


Figure III. 2 Spectres FTIR de Mag et Fe-Mag

Toutes les liaisons chimiques sont définies dans la structure des deux matériaux. On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

- 3629 et 3434 cm^{-1} caractérisent les liaisons Al-OH et Mg-OH
- 1645 cm^{-1} caractérisent la vibration de la molécule d'eau
- 1034 cm^{-1} indique la présence des liaisons Si-O
- 916 cm^{-1} est attribué aux liaisons Al-OH-Al [34]
- 795 et 695 cm^{-1} indiquent la présence du quartz et de la cristobalite [26]
- 519 cm^{-1} décrit la présence de liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg [34]

Après les modifications, on observe une diminution de l'intensité et/ou la disparition de plusieurs pics, On parle essentiellement des pics caractéristiques des groupements OH. Ceci est principalement dû au traitement thermique, qui conduit à une déshydroxylation de l'argile brute. On peut noter également qu'après traitement la présence du pic à 519 cm^{-1} ce qui confirme la préservation de la structure de la montmorillonite.

III.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La morphologie des échantillons est observée par microscopie électronique à balayage (**Fig. III.3**) avec un agrandissement de 5000fois. Pour les deux matériaux on observe un ensemble d'agrégats irréguliers et désordonnés sans aucune forme définie, ce qui ne permet pas de distinguer les plaquettes primaires caractéristiques des argiles. De plus, il existe une différence de taille, de ces agrégats entre Mag et Fe-Mag .

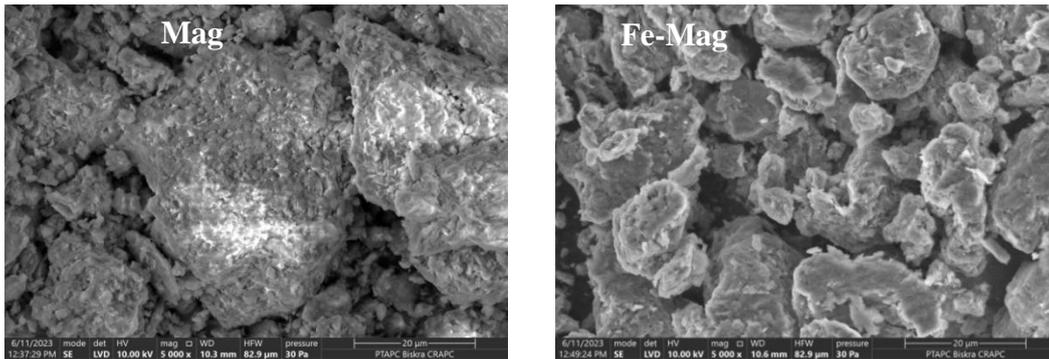


Figure III. 3 Images MEB

L'analyse par EDX a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire des deux échantillons. Les résultats de l'analyse sont présentés sur la **Figure III.4** et du **Tableau III.1**.

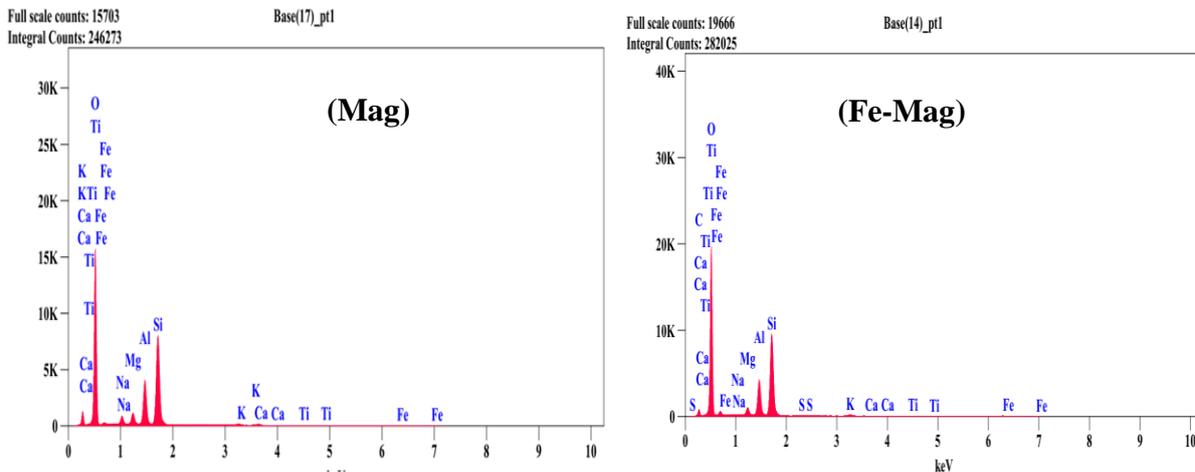


Figure III. 4 Spectre EDX de Mag avant et après modification.

Tableau III. 1 la composition chimique de Mag et Fe-Mag

Eléments	O	Si	Al	Na	Mg	Ca	K	Fe
Mag	46.52	33.23	12.97	2.26	3.09	1.21	0.71	0.00
Fe-Mag	47.39	32.54	11.31	0.16	2.2	0.00	1.09	2.96

L'analyse de la composition élémentaire de Mag (**tableau III.1**) montre que les éléments majeurs sont : l'oxygène (46.52%), le silicium (33.23%), et l'aluminium (12.97%), On observe également des petits pourcentages du potassium (0.71%), sodium (2.26%), magnésium (3.09%) et calcium (1.21%). Après modification nous avons constaté que les éléments principaux sont toujours l'oxygène (47.39%), le silicium (32.54%) et l'aluminium (11.31%). Cependant, on note une diminution du pourcentage de sodium de 2.26 à 0.16% avec une augmentation du pourcentage de fer qui atteint les 2.96%. Ceci indique que les cations Fe^{+3} ont probablement remplacé les cations Na^{+} situés à l'intérieur de l'espace interfoliaire.

III.1.4. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)

Les propriétés texturales de Mag et de Fe-Mag ont été déterminées en calculant à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 présentées sur la **Figure III.5**.

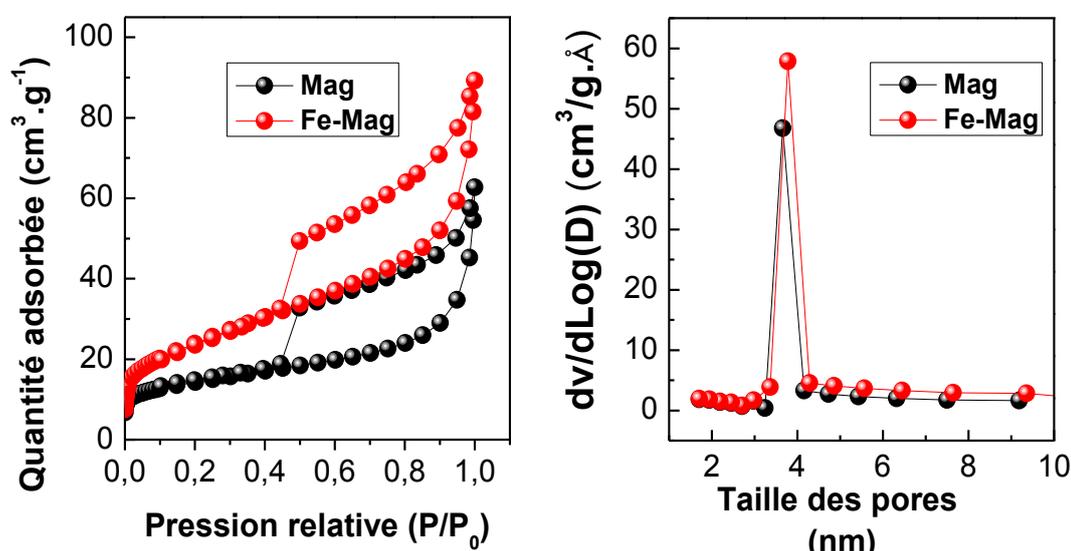


Figure III. 5 Isotherme d'adsorption - désorption d' N_2

Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les isothermes d'adsorption-désorption N_2 des deux échantillons sont de type IV, avec la présence des boucles d'hystérèses de type H_3 , typique pour les matériaux méso poreux et caractéristique des minéraux argileux [35]. On observe également que la quantité de N_2 adsorbée est supérieure après modification par rapport à l'argile brute. Il est à noter également que la partie des isothermes qui est parallèles à l'axe des ordonnées aux faibles pressions relative est négligeable, ceci indique une faible microporosité des deux matériaux. D'après le **Tableau III.2** résume les propriétés texturales. On observe une amélioration de la surface spécifique après traitement, elle passe de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ à $86 \text{ m}^2/\text{g}$, ceci peut être attribué à une structure plus désordonnée de Fe-Mag. On note également une augmentation du volume des pores qui passe de 0.053 à $0.092 \text{ cm}^3/\text{g}$. La taille moyenne des pores reste presque constante à environ 53 \AA .

Tableau III. 2 Propriétés texturale de l'argile avant et après modification

Echantillons	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne de pores (Å)
Mag	50.10	0.053	53
Fe-Mag	86.17	0.092	54

III.2. Etude paramétrique et cinétique

Dans cette partie, nous étudions la dégradation du RC par le procédé de Fenton. Le taux de décoloration dépend de plusieurs paramètres, à savoir la concentration initiale du colorant, la température, la concentration en H₂O₂, et la masse du catalyseur. L'étude cinétique a été réalisée à l'aide au modèle cinétique du deuxième ordre, qui peut s'écrire sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = -k_2 t$$

C_t: Concentration à un instant t (mg/L);

C₀: Concentration initiale (mg/L);

k₂: Constant de vitesse de deuxième ordre (L.mg⁻¹.min⁻¹)

Les constantes de vitesses sont obtenues par la représentation de $\frac{1}{C_t}$ en fonction de t.

III.2.1. Effet de concentration du RC

L'évolution de taux de décoloration en fonction du temps est présentée sur la **Figure III. 6**.

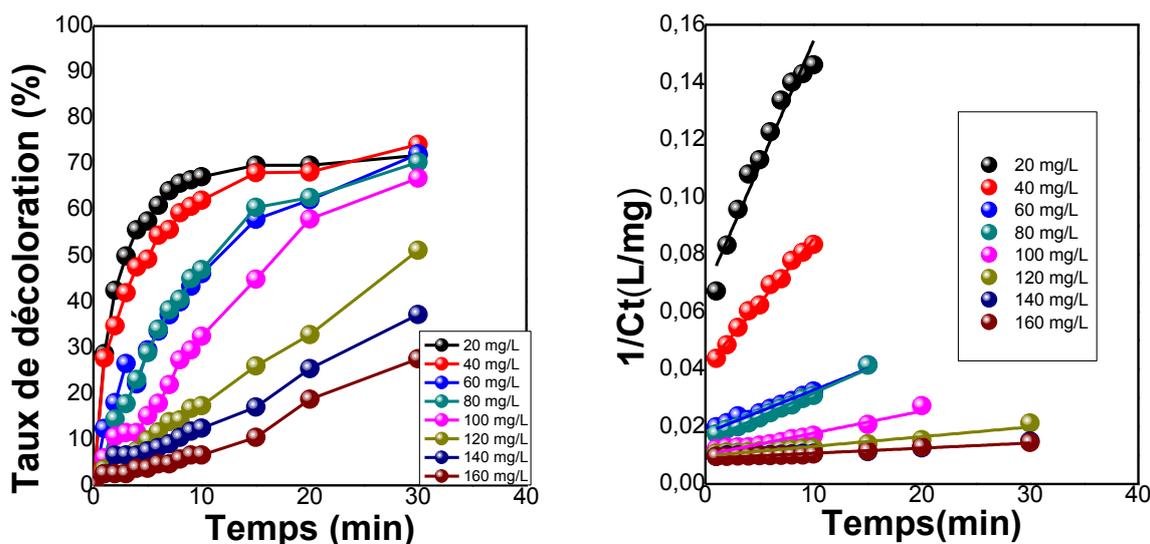


Figure III.6 Effet de concentration de RC sur le taux de décoloration et sur la cinétique

(pH= 3, T= 65°C, [H₂O₂]= 29.58 mM, m_{cat} = 0.5g/L)

On peut voir que le taux de décoloration est inversement proportionnel à la concentration initiale des huit concentrations testées. Après 30 minutes de réaction, le taux de décoloration passe de 25% pour une concentration initiale de 100 mg\L jusqu'à 75% pour 20 mg\L. Ce taux de dégradation reste presque identique pour des concentrations allant de 20 jusqu'à 100 mg\L. On observe également qu'une augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la vitesse de réaction, qui passe de 0.17×10^{-3} jusqu'à $8.71 \times 10^{-3} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$.

Tableau III. 3 Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale (pH= 3, $[\text{H}_2\text{O}_2]=29.58 \text{ mM}$, $m= 0.5 \text{ g/L}$, $T= 65^\circ\text{C}$)

$C_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	20	40	60	80	100	120	140	160
$k_2 \times 10^{-3}$	8,71	4,48	1,5	1,67	0,76	0,71	0,37	0,17
R^2	0,95	0,97	0,98	0,99	0,94	0,94	0,94	0,98

III.2.2. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la dégradation du RC, nous avons étudié l'évolution du taux de dégradation à **Figure III.7** des températures comprises entre 25°C et 65°C . Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III.7**

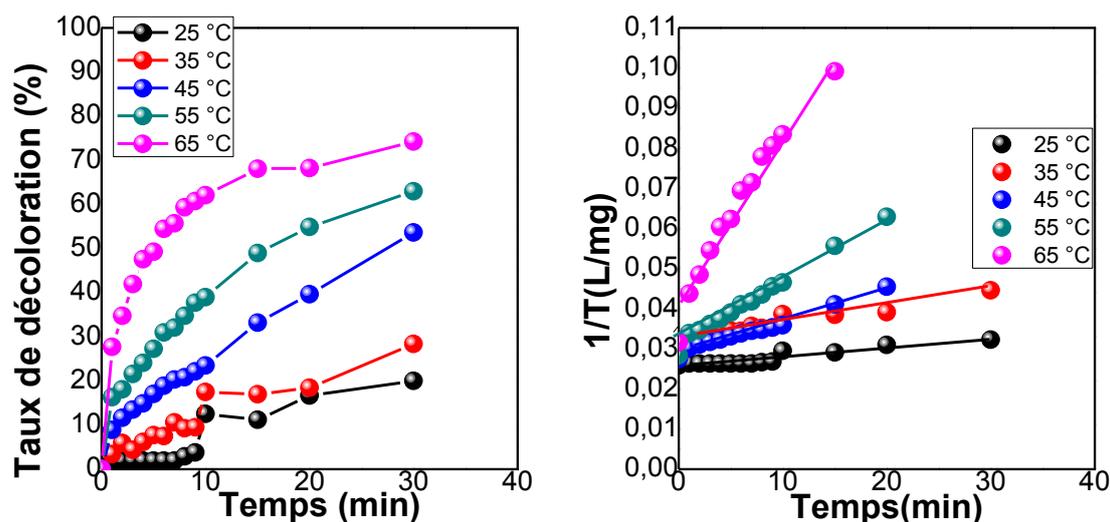


Figure III.7 Effet de température sur le taux de décoloration ($C_0= 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 29.58 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 0.5\text{g/L}$)

La Figure III.7 montre que le catalyseur est capable d'éliminer le RC sur une large plage de températures, y compris à 25 °C. En effet, une augmentation de température entraîne une augmentation au taux de décoloration qui passe de 30% à 25°C jusqu'à 75% à 65°C après 30 minutes. On observe également une augmentation significative de la constante de vitesse qui passe de 0.261×10^{-3} à $4,35 \times 10^{-3}$. Cette amélioration de l'activité catalytique est attribuée à l'augmentation de la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux OH°.

Tableau III. 4 Variation de la constante de vitesse en fonction de température

(pH= 3, $C_0= 40$ mg/L, $[H_2O_2]= 29.58$ mM , $m= 0.5$ g/L)

Température (°C)	25	35	45	55	65
$k_2 \times 10^{-3}$	0,261	0,401	1,01	1,42	4,48
R²	0,98	0,98	0,99	0,99	0,97

De plus les sites actifs deviennent plus accessibles à cause d'une augmentation de la mobilité des molécules de H₂O₂ de la solution à la surface du catalyseur. En général, l'augmentation de la température fournit aux réactifs l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique nécessaire à l'initiation de la réaction, cette dernière est appelée énergie d'activation, elle est calculer par la relation d'Arrhénius :

$$\ln k_2 = \frac{-E_a}{RT} + \ln A_0$$

E_a : Energie d'activation (kJ/mol)

A_0 : Facteur de fréquence

T : température en (K)

R : Constante des gaz parfait (8.31 J/K.mol)

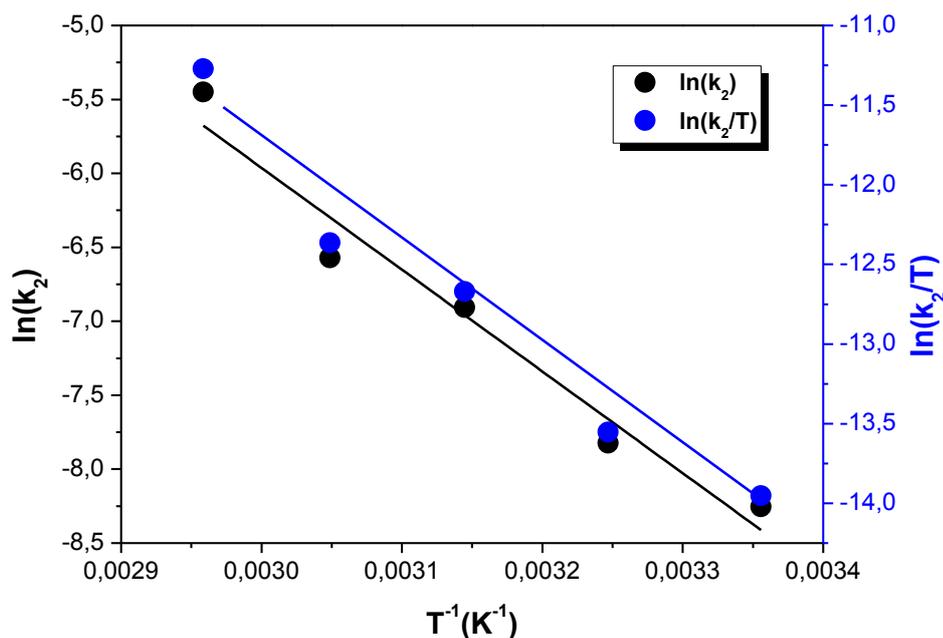


Figure III.8 Représentation graphique de $\ln(k_2)$ et $\ln(k_2/T)$ en fonction de température

La valeur de l'énergie d'activation obtenue est de 57.19 (kJ/mol), une valeur est supérieure à 29 kJ/mol. Cela indique que le processus est contrôlé par une réaction de surface [36]

➤ **Etude thermodynamique :**

La détermination des paramètres thermodynamique est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur le processus de rétention du MB. Les paramètres qui doivent être déterminées sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'enthalpie libre (ΔG°) et l'entropie standard (ΔS°)

Pour cela le calcul est accompli en utilisant l'équation [37]:

$$\ln \frac{k_2}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

h : Constante de Planck $6.63 \cdot 10^{-34}$ (J .s)

R : Constante universelle des gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

k_b : Constante de Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23}$ (J/K)

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs.

ΔH° : Représente l'enthalpie standard.

T : La température de la réaction en K.

ΔS° : Représente l'entropie.

La valeur positive de l'enthalpie ($\Delta H^\circ=54.1$ KJ/mol) indique que la réaction est endothermique. Ceci est clair car l'augmentation de la température favorise la réaction d'oxydation. La valeur négative de l'entropie ($\Delta S^\circ= -0.132$ KJ/mol) indique qu'il y avait une diminution du désordre dans le système.

III.2.3. Effet de la masse du catalyseur

Pour voir l'effet de la masse du catalyseur sur la couleur, une série d'expériences a été réalisée avec différentes masses de 0,1 g/l à 2 g/l. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III. 9.

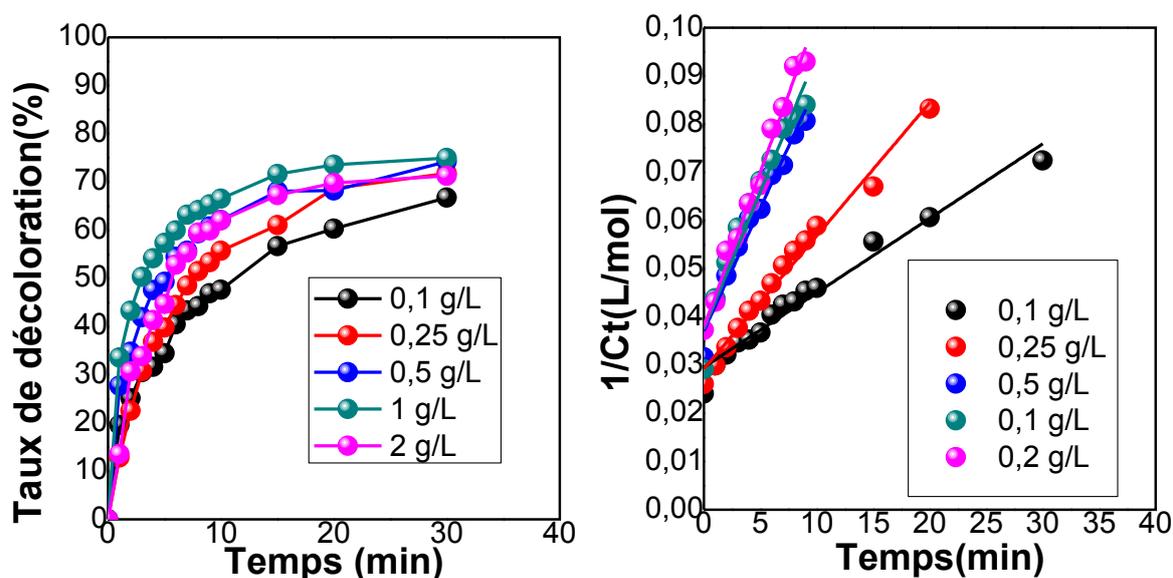


Figure III.9 Effet de la masse du catalyseur sur le taux de décoloration

($C_0= 40$ mg/L; $T= 65^\circ\text{C}$; $\text{pH}= 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 29.58$ mM)

Il apparaît que pour la même concentration initiale de RC, l'augmentation de la masse d'argile de 0,1 g/L à 2 g/L entraîne une augmentation du taux de décoloration et de la vitesse de réaction. Après 30 minutes de temps de réaction, la vitesse de dégradation passe de 65 % à 0,1 g/L jusqu'à 75 % à 1 g/L. On observe aussi une augmentation de la vitesse de la réaction qui passe de $1,55 \times 10^{-3}$ à $6,45 \times 10^{-3}$.

Tableau III. 5 Variation de la constante de vitesse en fonction de la masse du catalyseur

($\text{pH}= 3$, $C_0= 40\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 29.58$ mM, $T= 65^\circ\text{C}$)

Masse du catalyseur (g/L)	0.1	0.25	0.5	1	2
$k_2 \times 10^{-3}$	1,55	2,76	4.48	5,7	6,45
R^2	0,97	0,98	0,97	0,94	0,99

III.2.4. Effet de la concentration de H₂O₂

L'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène sur l'oxydation de la couleur est illustré à la **Figure III.10**.

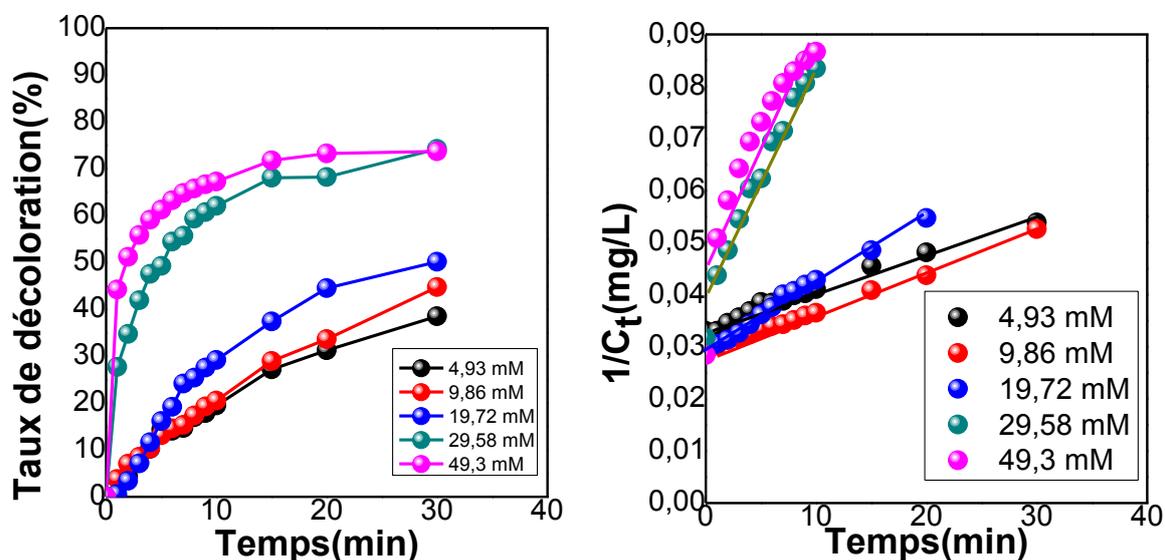


Figure III.10 Effet de concentration de H₂O₂ sur le taux de décoloration

(C₀= 40 mg/L; T= 65°C; pH= 3 ; m_{cat}= 0.5 g/L)

Les résultats obtenus montrent que la quantité stœchiométrique en H₂O₂ (29.58 mM) donne le meilleur résultat en termes de taux de dégradation, Cependant la diminution de la concentration en H₂O₂ au dessous de la quantité stœchiométrique induit une diminution significative du taux de dégradation et de la vitesse de réaction. En effet le taux de dégradation est seulement de 35% en utilisant une concentration de 4,93 mM Concernant la vitesse à la réaction, on trouve que la constante de vitesse diminue de $4,94 \times 10^{-3}$ à $0,586 \times 10^{-3}$. Ceci est tout à fait logique car la diminution de la concentration en H₂O₂ au-dessous de la quantité stœchiométrique, induit une réduction de la quantité des radicaux hydroxyles issus de la décomposition de H₂O₂ et, par conséquent la probabilité de rencontre de ces radicaux avec les molécules de RC diminue.

Tableau III. 6 Variation de la constante de vitesse en fonction de concentration en H₂O₂

(pH= 3, C₀= 40 mg/L, T= 65°C, m= 0.5 g/L)

[H ₂ O ₂](mM)	4,93	9,86	19,72	29,58	49,3
$k_2 \times 10^{-3}$	0,568	0,80	1,28	4,48	4,94
R ²	0,98	0,99	0,99	0,97	0,85

III.3. Réutilisabilité du catalyseur

On observe sur la Figure que Fe-Mag conserve son activité après 5 cycles successifs avec un taux de décoloration égale à 75%

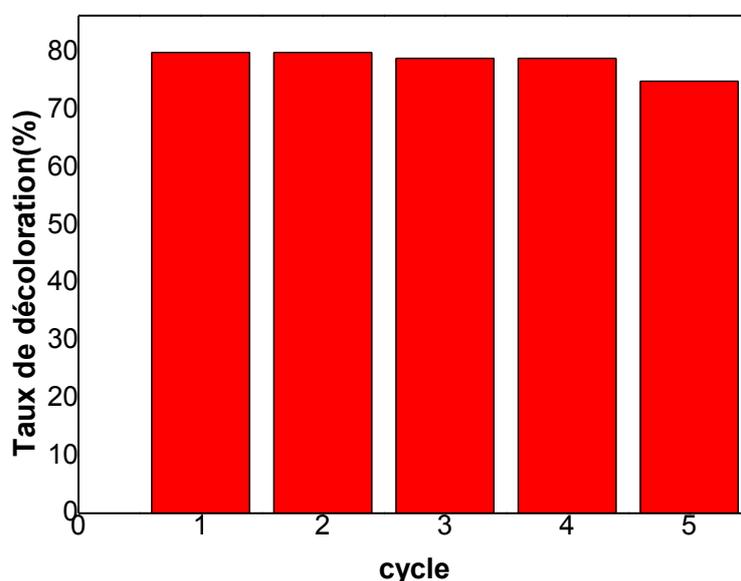


Figure III.11 Réutilisabilité du catalyseur

($m=1\text{ g/L}$, $C_0=40\text{ mg/L}$, $t=60\text{ min}$, $T=65\text{ °C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=29.58\text{ mM}$,)

III.4. Caractérisation du catalyseur après réaction

Le spectre FTIR avant et après réaction indique que le groupement fonctionnel du Fe-Mag reste inchangeable, car on observe toujours la présence des pics situés à 3626, 3434, 1645, 1636, 916 et 519 cm^{-1} , ce que indique que notre catalyseur est stable en terme de groupement fonctionnel de surface[38].

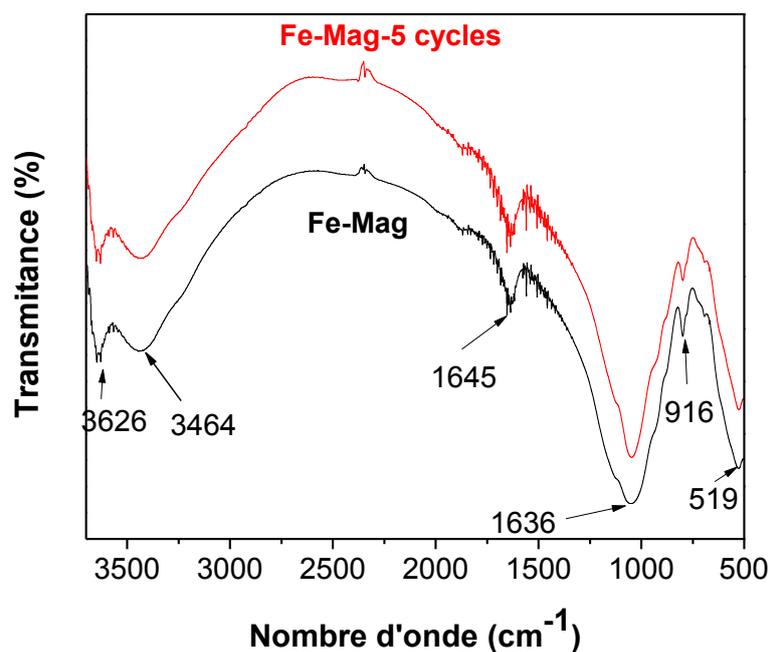


Figure III.12. Spectres FTIR de la bentonite de Fe-Mag modifié avant et après réaction

Nous avons également réalisé une analyse par DRX du catalyseur après réaction comme montré sur **La Figure III.13**. on peut dire que notre catalyseur garde sa structure après 5 cycles[38].

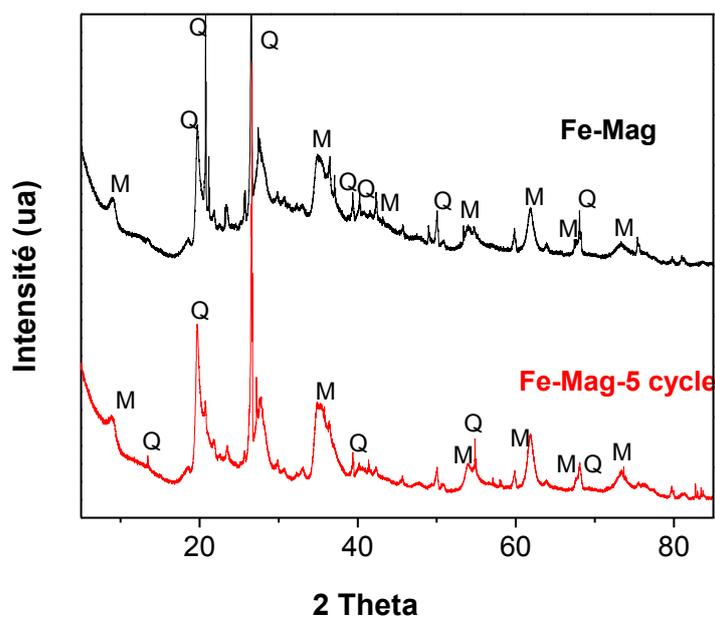


Figure.III.13. Diffractogrammes du catalyseur avant et après réaction.

Les images MEB du catalyseur après réaction montre que la morphologie avec la présence d'agrégats de différente tailles et formes reste la même[38].

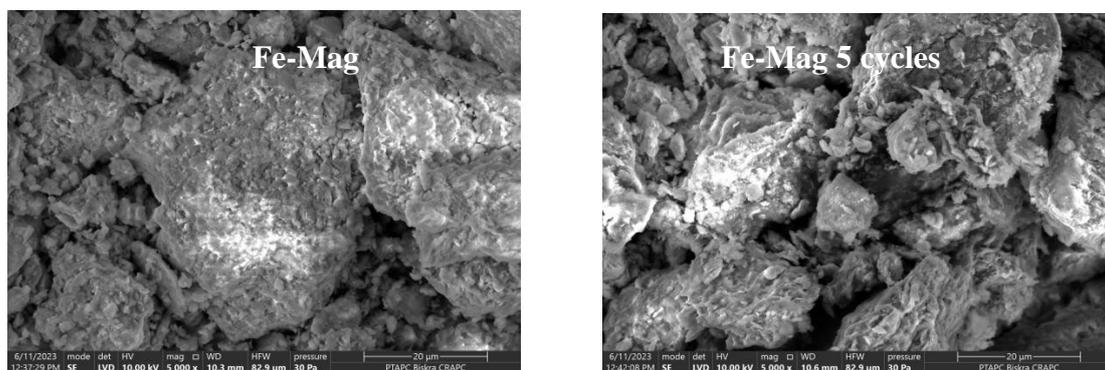


Figure III.14 Images MEB du catalyseur avant et après réaction

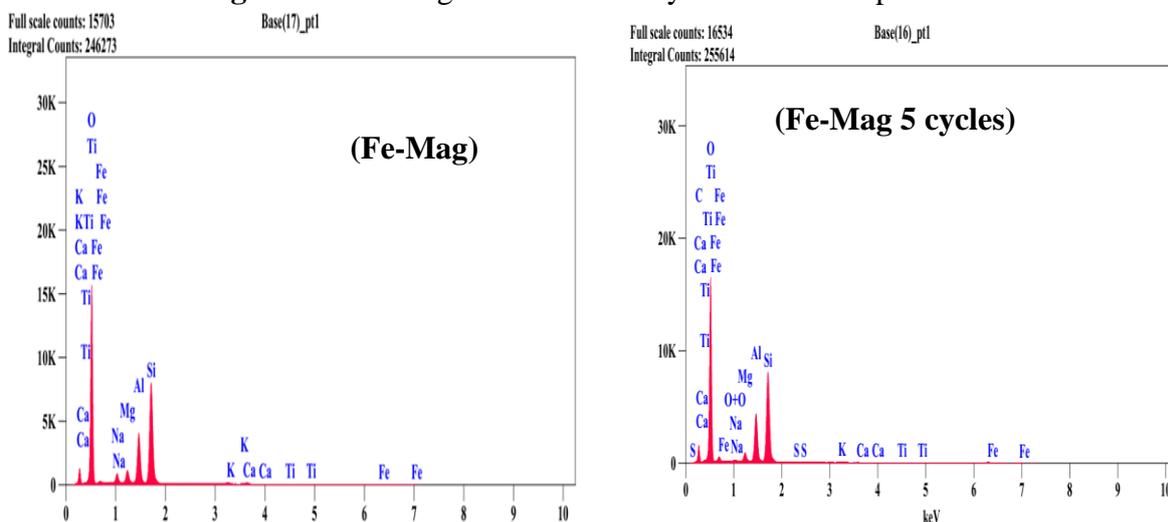


Figure III.15 Spectre EDX de Fe-Mag avant et après réaction

L'analyse EDX a été réalisé afin d'avoir une idée sur le changement de la composition chimique après réaction, on note que les éléments majeurs reste toujours Al, Si, O en autre le pourcentage du fer reste pratiquement inchangeable, ceci est une très bon indication sur la bonne fixation du fer au sein de la structure de l'argile ce qui explique sa bonne activité après 5 cycles successive, on note également une léger augmentation du pourcentage de carbone qui résultat d'une probable adsorption des intermédiaires issus de la réaction d'oxydation du rouge de Congo[38].

Tableau III. 7 Représentation de pourcentage en poids des éléments de Fe-Mag après réaction

Eléments	O	Si	Al	Na	K	Fe	C
Fe-Mag	47.39	32.54	11.31	0.16	1.09	2.96	0.00
Fe-Mag 5 Cycles	45.07	30.75	13.20	0.41	0.20	3.46	2.31



Conclusion



Conclusion

Cette recherche, avait comme principal objectif la dégradation d'un Rouge Congo à partir d'un procédé Fenton. La valorisation d'une argile locale de type montmorillonite d'une bentonite algérienne prélevée que nous avons y utilisé comme un catalyseur dans le procédé Fenton en phase hétérogène après modification ainsi qu'elle a été modifiée par un échange cationique à partir d'un oxyde de fer, suivi d'une calcination.

A partir de cette étude, et les résultats obtenus on peut conclure que les points suivantes:

- On remarque un accroissement de la surface spécifique accompagné d'une diminution de la cristallinité avec une structure moins ordonnée. Donc, les caractéristiques texturales et structurales ont été améliorés par les traitements utilisés. La composition chimique a été modifiée est marquée par une augmentation du pourcentage du fer au sein de la structure de la bentonite.
- Le catalyseur préparé présente une bonne activité pour la dégradation du RC par le procédé Fenton d'après les essais catalytiques.
- L'étude paramétrique sur la réaction, la quantité de H_2O_2 , la masse et la température agissent favorablement sur dégradation, d'où le taux de la décoloration augmente d'autant plus que la quantité de ces paramètres croit, néanmoins le pH optimal de la réaction fixée autour de 3.
- L'étude cinétique de la réaction montre que le processus suit le modèle du deuxième ordre.
- Le catalyseur a gardé sa stabilité, son activité catalytique avec un taux de dégradation supérieure à 75%, après 5 cycles successifs.

Le procédé Fenton en utilisant le catalyseur préparé, s'avère être une technologie de choix à cause de son efficacité grâce à la production de radical hydroxyle, et une meilleure activité, était observé pour l'élimination des polluants organiques présents dans eaux de rejets de l'industrie de textile, en particulier le Rouge Congo.



Références bibliographiques



Références bibliographies

- [1] R. Zhao, Y. Deng, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Water Pollution* 1(2015) 167–176.
- [2] W. H. Glaze, J. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation, *Journal of Ozon: Science and Engineering* 9 (1987) 335–352.
- [3] Mélane Sollin université, du Québec à montréal, analyse quantitative de l'oxydation radicalaire de matériaux organiques: étude cinétique et théorique de l'oxydation des hydroperoxydes, mémoire par article présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, janvier 2021
- [4] Amira Didi , encadrant abdellah benhamou ;syntheses de composites à bases de nanoparticules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photo catalyse 2019 thesis Phd.
- [5]] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 344.
- [6] Fatima Zahra SAIDI ,Mr Omar ABDERRAHIM , Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire de MAGISTER, 2013 ,Université Abou Bakr Belkaid – telemcen
- [7] Brown, M S. De-vito, S. Predicting azo dye toxicity. *Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1993, 23, 3, 249-324
- [8] Mwingnè, L, C, DA. Dégradation de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé Fenton en utilisant de la latérite : cas du colorant synthétique bleu de méthylène, Mémoire de Magistère, Institut International d'Ingénierie Ouagadougou, 2015, p 47
- [9] KHENCHELAOUI, Sabrina. *Elimination des colorants par procédé d'oxydation avancé UV/H₂O₂*. 2012. PhD Thesis.

- [10] Chloé Dezani, M. Gaël Plantard, Professeur HDR ,Encadrant , Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation , 2020 PhD Thesis, Université de Perpignan via Domita.
- [11] HERRMANN, Jean-Marie. Bases de la photocatalyse hétérogène. *l'actualité chimique*, 2015, 397-398: 78.
- [12] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22(4), 535–564.
- [13] MOTA, A. L. N., et al. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian journal of petroleum and gas*, 2009, 2.3.
- [14] BOUCIF. I, BERRACHED. N, Dégradation des polluants organiques par procédé photo fenton en utilisant les matériaux mésoporeux, mémoire de magister. 2019. Université–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib.
- [15] ZAVISKA, François, et al. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 2009, 22.4: 535-564.
- [16] Pliego, G., et al., Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: an overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015.45(24): p. 2611-2692.
- [17] Firak, D.S., E.S. Orth, and P. Peralta-Zamora, Unraveling the sigmoidal profiles in Fenton catalysis: Toward mechanistic elucidation. *Journal of Catalysis*, 2018. 361: p. 214-221.
- [18] André Vatan . « Manuel de Sédimentologie ». Edition OPHRYS, Paris (1967).
- [19] M.Temmimi. Utilisation des cendres volantes dans l'élaboration des matériaux argileux stabilisés à froid à l'aide de différents liants et mise en forme par extrusion. Thèse de doctorat, (1993).
- [20] André Vatan . « Manuel de Sédimentologie ». Edition OPHRYS, Paris (1967)

- [21] M.Temmimi. Utilisation des cendres volantes dans l'élaboration des matériaux argileux stabilisés à froid à l'aide de différents liants et mise en forme par extrusion. Thèse de doctorat,(1993).
- [22] MEKIDICHE, Mounir. Etude, synthèse et caractérisations des catalyseurs hétérogènes à base d'argile. Application à la dégradation efficace des colorants par POA. PhD Thesis. 20-01-2020.
- [23]B. Yassine., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », these de doctorat, Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, Université De Nice- Sophia Antipolis –UER Sciences, Tetouan, Le 28 octobre 2016.
- [24] KARIMA, Bellir. Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales. 2013. PhD Thesis. Faculté de génie des procédés pharmaceutiques.
- [25] Kafi Bilal , Dr ZABAT Nacéra , Préparation et Caractérisation de Bentonite Modifiée par un Polyoxométallate Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène, mémoire de master,2019, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA.
- [26] AMOURI, Khadidja; BECHTELLA, Roumaissa; BOUKHEMKHEM, Ali Encadreur. Etude de la dégradation d'un polluant organique à l'aide d'une argile modifiée. 2022. PhD Thesis. Université de jijel.
- [27] KAD, Samir. Etude des propriétés structurales et texturales d'une argile de type 1: 1 traité thermiquement application à l'adsorption de Cd²⁺ et Pb²⁺. 2013. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [28] BOUKHEMKHEM, Ali; RIDA, Kamel Rapporteur. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. 2018. PhD Thesis.
- [29] PAEK, L. S., T2TREAULT-PAQUI, J. O., ST-JACQUES, S., et al. Le microscope électronique à balayage environnemental est-il un outil pertinent pour l'analyse des capsules périprothétiques mammaires ?. In : Annales de chirurgie plastique esthétique. Elsevier Masson, 2013. P.201-207

- [30] BOUKHEMKHEM, Ali; RIDA, Kamel Rapporteur. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. 2018. PhD Thesis. Université de Jijel.
- [31] BAYOULI, Imen. Application de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse in situ des métaux dans les sols contaminés. 2016. PhD Thesis. École de technologie supérieure.
- [32] KHELIFI, Asma; TABET, Ouassila. Etude de la solubilité de HTZ avec différents agents complexant (β -CD, HP- β CD, PEG-1000, PEG-3500 et PEG-8000). 2018. PhD Thesis. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [33] TOMIĆ, Zorica P., et al. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 82.1: 389-395.
- [34] CHEN, Jianxin et ZHU, Lizhong. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H₂O₂. *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 67, no 3, p. 282-288
- [35] BOUKHEMKHEM, Ali; RIDA, Kamel Rapporteur. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. 2018. PhD Thesis.
- [36] ARSHADI, M., et al. Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 112: 113-121
- [37] A.Ozturk, E.Malcoç, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Applied Surface Science* 299 (2014) 105-115-66 A.K.Kushwaha, N.Gupta, M.C.Chattopadhyaya, Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society* 18 3 (2014) 200-207]
- [38] HU, Mengqing, et al. Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 89: 754-763.

Résumé

Titre de mémoire : Etude de la dégradation du Rouge de Congo par le procédé Fenton

Nom : BOUMEDRA **prénom :** DALIA HAYET **Encadrant :** BOUKHEMKHEM ALI

Nom : DJEBLI **prénom :** MARWA **Encadrant :** BOUKHEMKHEM ALI

Dans cette recherche la bentonite de Maghnia a été soumise par a un échange cationique suivi d'une calcination afin de l'utiliser comme catalyseur dans le procédé Fenton. La caractérisation de l'argile avant et après modifications a montré une amélioration des propriétés texturales avec une augmentation de la surface spécifique, qui passe de $50\text{m}^2/\text{g}$ à $86\text{m}^2/\text{g}$. Le catalyseur a montré une activité élevée avec un taux de décoloration de 75% après 30minutes ($C_0 = 40\text{ mg/L}$, $0,5\text{ g/L}$ de catalyseur, $[n\text{ H}_2\text{O}_2] = 29,58\text{ Mm}$ $T = 65^\circ\text{C}$). Le catalyseur a montré une bonne activité après 5 cycles avec la conservation de sa structure.

Mots clés : Procédé Fenton, Rouge de Congo, Bentonite, Echange cationique

Abstract

Memory title: Congo red degradation by Fenton process

Name: BOUMEDRA **First name:** DALIA HAYET **Directed by:** BOUKHEMKHEM ALI

Name: DJEBLI **First name:** MARWA **Directed by:** BOUKHEMKHEM ALI

In This work concerns the study of activation of a Maghnia bentonite clay by cation exchange followed by calcination in order to use it as a catalyst in a Fenton process. Characterization of the pristine clay before and after modification showed a significant increase in the textural properties, In addition the crystallinity was also decreased due the thermal treatment. The catalyst showed a high activity and decolonization efficiency was 75% after 30mins, ($C_0 = 40\text{ mg/L}$, $m = 0,5\text{ g/L}$, $[n\text{ H}_2\text{O}_2] = 29,58\text{ Mm}$ $T = 65^\circ\text{C}$). The catalyst showed a good activity after 5 cycles with preservation of its structure.

Keywords: Fenton process, Congo Red, Bentonite, Ion exchange

المخلص

عنوان المذكرة: دراسة تدهور لون قونقون الأحمر بواسطة عملية فانتون.

الاسم: داليا حياة **اللقب:** بومدرة **المشرف:** بوخمخم علي

الاسم: مروة **اللقب:** جبلي **المشرف:** بوخمخم علي

في هذا العمل تم تعريض بنتونيت مغنية للمعالجة بواسطة أيوني متبوعا بمعالجة حرارية وهذا من أجل استعماله بواسطة تفاعل إزالة أحمر الكونغو من الوسط المائي بواسطة تفاعل فانتون، لقد أظهر توصيف البنتونيت زيادة في خصائصه السطحية كمساحة والتي كلفت $86\text{g}/\text{mg}^2$ أظهر المحفز نشاطا عاليا مع نسبة

إزالة اللون كلفت 75% بعد 30 دقيقة $C_0=40\text{mg/L}$; $m=0.5\text{ g/L}$

$T= 65^\circ\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 29.58\text{ mM}$

كما حافظ المحفز على نشاطه وخصائصه بعد 5 دورات متتالية

الكلمات المفتاحية: الأكسدة، عملية Fenton ، الميثيل البرتقالي، التبادل الكاتيوني، الطين المعدل