

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté : Technologie

Département : Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE

Présenté par :

AICHOUR Linda et LALA Khedidja Ikram

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Génie De Procèdes

Spécialité : Génie de procèdes des matériaux

THEME

*Oxydation avancée et antimicrobienne
Application d'un déchet solide*

Soutenu le 27/09/2021 devant le jury composé de :

Président	Adjdir Mehdi	Prof	Université de Saida
Encadrant	Boudinar Mohamed	MCB	Université de Saida
Examineur	Tebal Zoubir	MAA	Université de Saida

Année universitaire 2020/2021

ملخص

يمكن أن ترتبط معالجة المياه أحيانًا بمشكلة التخلص من الصبغات الكيماوية، حيث أن هذه الأخيرة ذات طبيعة مختلفة مما يجعلها سامة وخطيرة على صحة الإنسان، والهدف من هذا العمل هو حل المشكلة البيئية باستخدام حطام الطوب وتطويرها كيميائيًا. باستخدام مجموعة من تقنيات التحليل والتوصيف، وإزالة الأصباغ الملوثة للمياه، فإن الطريقة المختارة في دراستنا تتكون من تطبيق تقنية Fenton الأكسدة المتقدمة لتسهيل عملية معالجة المياه بتكلفة أقل. تطلبت هذه الدراسة استخدام عدة طرق للتحليل: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي الفلوري والأشعة فوق البنفسجية المرئية. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تقنيات التحليل المختلفة أن مادتنا لها نفس الحزم التي تميز مادة تحتوي على السيليكون والألمنيوم والحديد. عيناتنا تمارس نشاطاً مثبطاً. أظهرت الدراسات التي أجريت خلال هذا العمل أن عمليات الفنتون فعالة في تحليل الميثيل البنفسجي.

الكلمات المفتاحية: أكسدة متقدمة، حديد، ميثيل بنفسجي، حطام الطوب

Résumé

Le traitement des eaux peut parfois être associé au problème de l'élimination des colorants chimiques, ces derniers étant de natures différentes ce qui les rend toxiques et dangereux pour la santé humaine, L'objectif de ce travail est de résoudre le problème environnemental en utilisant des débris de briques et en les développant chimiquement à l'aide d'un ensemble de techniques d'analyse et de caractérisation, et pour éliminer les colorants polluant l'eau, la méthode choisie dans notre étude consiste à appliquer la technique Fenton (oxydation avancée) pour faciliter le processus de traitement des eaux au moindre coût. Cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses : la spectroscopie infra rouge (IR), la spectroscopie à fluorescence (XRF) et l'UV-visible. Les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses montrent que notre matériau possède les mêmes bandes qui caractérisent un matériau contenant du silicium, de l'aluminium et du fer. Nos échantillons exercent une activité inhibitrice. Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés fenton est efficaces pour la dégradation du méthyle violet.

Mots Clés : oxydation avancée, fer, méthyle violet, débris de briques.

Abstract

Water treatment can sometimes be associated with the problem of eliminating chemical dyes, the latter being of different natures which makes them toxic and dangerous for human health. The objective of this work is to solve the environmental problem by using debris bricks and by developing them chemically using a set of analysis and characterization techniques, and to remove dyes polluting water, the method chosen in our study consists of applying the Fenton technique (oxidation advanced) to facilitate the water treatment process at a lower cost. This study required the use of several analysis methods: infrared spectroscopy (IR), fluorescence spectroscopy (XRF) and UV-visible. The results obtained by different analysis techniques show that our material has the same bands that characterize a material containing silicon, aluminum and iron. Our samples exert inhibitory activity. The studies carried out during this work show that the Fenton processes are effective for the degradation of methyl violet.

Keywords: advanced oxidation, iron, methyl violet, brick debris

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le bon **Dieu**, tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

La première personne que nous tenons à remercier est notre **Encadreur Dr Mohamed BOUDINAR** pour l'orientation, la confiance et la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

On est très honoré de la présence de **Dr. Mehdi ADJDIR**, professeur à l'université de Saïda d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury. Et on le remercie vivement pour ces conseils et ses encouragements.

Nos vifs remerciements vont également à **Mr TABAL** enseignant à l'université de Saïda pour l'intérêt qu'il a porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par ses propositions.

Nos remerciements s'étendent également à **Mr BENHLIMA** pour son aide précieuse et ses conseils dans la partie biologique et antimicrobienne de notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à **Mme RAMDANI** pour le temps qu'elle nous a accordé, sa disponibilité et ses encouragements.

On remercie également tout le personnel des laboratoires (ONA Saïda, préservation de l'environnement et cimenterie de Saïda) qui nous a permis d'effectuer nos analyses aux seins de leurs laboratoires par un accueil chaleureux.

Merci à tous les **enseignants** qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études, ainsi qu'à tous les enseignants du département de génie des procédés.

On remercie nos très chers **parents**, qui ont toujours été là pour nous, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fière ».

Enfin, on remercie **Tous** ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicace

A mes très chers **Parents** : « Mon exemple éternel, mon soutien moral,
source d'inspiration et de joie, à toi mon héros, mon **Père**.

A la lumière de mes jours la source de mes efforts, ma légende, ma vie et mon
bonheur ; à toi ma reine que j'adore, ma **Mère** ».

Qui ont toujours été là pour moi, que dieu leur procure bonne santé et longue
vie.

A mes grandes sœurs **Sarah** et **Doria** pour leurs encouragements.

A mes chers petits **Neveux** et **Nièces**.

A mon cher fiancé **Oussama** et toute mon adorable belle famille.

A mon amie, ma sœur et mon binôme **Ikram** et toute sa famille.

A mon cher **Encadreur** et mes **Professeurs** du département
de génie des procédés.

Et à **Tous** ceux qui me sont chers.

A ICHOUR Linda



DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère

*Affable, honorable, aimable, Tu représentes pour moi le
Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour
Exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu
n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon
enfance et même à l'âge adulte.*

A la mémoire de mon Père

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le
dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.
Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour
mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as
Consentis pour mon éducation et ma formation (Allah
yerhmak).*

*A Mes très chers frères et sœurs, ma jumelle kamélia, mon
âme sœur Rayane et sa maman ainsi que toute la famille.*

*A Mes chers professeurs qui m'ont orientée et soutenu
pour accomplir notre mission.*

Lala khedidja ikram

Liste des figures :

- Figure I.1 :** Schéma des étapes de fabrication de brique.
- Figure I.2 :** Structure chimique du violet de gentiane 6B.
- Figure I.3 :** Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.
- Figure II.1 :** Appareil XRF de la cimenterie de Saïda.
- Figure II.2 :** Les modes de vibrations.
- Figure II.3 :** Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.
- Figure II.4 :** Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.
- Figure II.5 :** Schéma illustrant la notion de transmittance.
- Figure III.1 :** Courbe d'étalonnage de méthyle violet.
- Figure III.2 :** Schéma de préparation de l'échantillon 2.
- Figure III.3 :** Schéma de préparation de l'échantillon 3.
- Figure III.4 :** Schéma de préparation de l'échantillon 4.
- Figure III.5 :** Schéma de préparation de l'échantillon 5.
- Figure III.6 :** Résultat infrarouge échantillon 2.
- Figure III.7 :** Résultat infrarouge échantillon 3.
- Figure III.8 :** Résultat infrarouge échantillon 4.
- Figure III.9 :** Résultat infrarouge échantillon 5.
- Figure III.10 :** Résultat infrarouge échantillon BLANC.
- Figure III.11:** Résultat UV Solide pour l'échantillon 2
- Figure III.12 :** Résultat UV Solide pour l'échantillon 3
- Figure III.13 :** Résultat UV Solide pour l'échantillon 4.
- Figure III.14 :** Résultat UV Solide pour l'échantillon 5.
- Figure III.15 :** Activité antimicrobienne par E.coli.
- Figure III.16 :** Activité antimicrobienne par S.aureus.
- Figure III.17 :** Activité antimicrobienne par P.aerogénosa.
- Figure III.18 :** Activité antimicrobienne par B .subtilis.
- Figure III.19 :** Activité antimicrobienne par C.albicans.
- Figure IV.1 :** Décoloration par l'échantillon 2 pour le choix de la masse.
- Figure IV.2 :** Décoloration par l'échantillon 3 pour le choix de la masse.
- Figure IV.3 :** Décoloration par l'échantillon 4 pour le choix de la masse.
- Figure IV.4 :** Décoloration de l'échantillon 5 pour le choix de la masse.
- Figure IV.5 :** Rendement en fonction de la concentration d'H₂O₂.

Figure IV.6 : Le rendement en fonction du temps.

Figure IV.7 : Rendement en fonction de la masse.

Figure IV.8 : Rendement en fonction de la concentration du méthyle violet.

Figure IV.9 : Effet de la température sur l'oxydation catalytique du MV.

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxo-chromes, Classés par intensité croissante.

Tableau III .1 : Produits utilisé.

Tableau III.2 : Composition élémentaire des deux échantillons par XRF.

Tableau III.3 : Résultats d'activité antimicrobienne.

Tableau IV.1 : Absorbance de l'échantillon 2 pour le choix de la masse.

Tableau IV.2 : Absorbance de l'échantillon 3 pour le choix de la masse.

Tableau IV.3 : Absorbance de l'échantillon 4 pour le choix de la masse.

Tableau IV.4 : Absorbance de l'échantillon 5 pour le choix de la masse.

Tableau IV.5 : Absorbance de l'échantillon 2 pour l'effet de la concentration d' H_2O_2 .

Tableau IV.6 : Absorbance de l'échantillon 4 pour l'effet la concentration d' H_2O_2 .

Tableau IV.7 : Absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de temps.

Tableau IV.8 : Absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de masse.

Tableau IV.9 : Absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de concentration.

Tableau IV.10 : Absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet d e pH acide.

Tableau IV.11 : Absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de pH basique.

Tableau IV.12 : Absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de température.

Liste des abréviations

R : rendement.

pH : potentiel hydrogène.

IR : Infra rouge.

XRF : fluorescence des rayons X.

% : pourcentage.

UV : ultra violet.

MV : méthyle violet.

POA : processus d'oxydation avancés.

DRO : dérivés réactif de l'oxygène.

ERO : espèces réactives de l'oxygène.

T : température.

Be : béryllium.

U : uranium.

Fig : figure.

MIR : la spectroscopie moyenne infrarouge.

λ : longueur d'onde.

nm : nanomètre.

C : concentration.

Rpm : tour par minute.

Mg : milligramme.

Min : minutes.

L : litre.

mL : millilitre.

eq : équivalent.

µm : micromètre.

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Référence..... 2

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Généralité sur les briques.....	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Définition.....	4
I.1.3. Historique de la fabrication de briques.....	4
I.1.4. Les principales caractéristiques des briques.....	5
I.1.5. Les composants de la brique.....	5
I.1.6. Principe de fabrication des briques.....	6
I.2. Les colorants.....	6
I.2.1. Introduction.....	6
I.2.2. Définition.....	6
I.2.3. Origine.....	7
I.2.4 Influence des paramètres opératoires sur les colorants.....	7
I.2.4.1 Influence du pH.....	7
I.2.4.2. Influence de solvant.....	7
I.2.4.3. Influence de température.....	8
I.2.4.4. Influence de la concentration.....	8
I.2.5. Classification des colorants d'industries textiles.....	8
I.2.5.1. Classification tinctoriale.....	8
I.2.5.2. Classification chimique.....	9
I.2.6. Toxicité des colorants.....	10
I.2.6.1. Toxicité par les rejets industriels.....	10
I.2.6.2. Toxicité par les colorants alimentaires.....	10
I.2.6.3. Impact sur la santé.....	10
I.2.6.3.1. Toxicité aigue.....	11

I.2.6.3.2. Toxicité chronique.....	11
I.2.7. violet de méthyle.....	12
I.2.7.1. Toxicité du MV6B.....	13
I.2.7.2. Conclusion.....	13
I.3. Processus d'oxydation avancé.....	14
I.3.1. Processus.....	14
I.3.2. Classification des POA.....	15
I.3.3. Réaction de Fenton.....	15
I.3.4. Mécanisme.....	15
I.3.5. Influence de certains paramètres sur la réaction de Fenton.....	15
I.3.5.1. Influence du pH.....	16
I.3.5.2. Influence de la concentration des peroxydes d'hydrogène.....	16
I.3.5.3. Influence de la concentration du fer ferreux.....	16
I.3.5.4. Influence de la température.....	16
I.3.6. Domaine d'utilisation de la réaction de Fenton.....	17
I.4. Conclusion.....	17
Références	19

Chapitre II : Techniques de caractérisation

II.1. Spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	22
II.1.1. Introduction.....	22
II.1.2. Principe.....	22
II.2. La spectroscopie infrarouge.....	23
II.2.1. Introduction.....	23
II.2.2. Principe.....	23
II.2.3. Le spectromètre à transformée de Fourier.....	24
II.3. La spectroscopie UV-visible.....	24
II.3.1. Introduction.....	24
II.3.2. Principe.....	25
II.4. Spectroscopie UV d'échantillons solides.....	26
II.4.1. Mesure de la transmittance d'un échantillon solide [7].....	26
II.4.2. Mesure de la réflectance d'un échantillon solide.....	26
II.4.3. Calcul de l'absorbance d'un échantillon solide.....	26
Références	27

Chapitre III : Elaboration, caractérisation et Application antimicrobienne des différents matériaux

III.1. Introduction.....	29
III.2. Matériels et méthodes.....	29
III.3. Courbe d'étalonnage de méthyle violet.....	29
III.4. Préparation des échantillons.....	30
III .5. Caractérisation des échantillons.....	31
III.5.1. Dispersif fluorescence X (XRF).....	32
III.5.2. La spectroscopie infrarouge (IR).....	32
III.5. 3. Analyse UV d'échantillons solides	35
III.5.4. Test d'activité antimicrobienne par la méthode des puits modifiée.....	37
III.6. Conclusion.....	38
Références	39

Chapitre IV : Application à l'oxydation avancée

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Préparation des solutions.....	41
IV.3 Mode opératoire.....	41
IV.4. Etude expérimentale de la réaction de l'oxydation.....	42
IV.4.1. Choix de masse.....	42
IV.4.2. Effet de l'ajout de l'oxydant H ₂ O ₂ (20V).....	45
IV.4.3. Effet de temps.....	46
IV.4.4. Effet de masse.....	47
IV.4.5. Effet de concentration.....	48
IV.4.6. Effet de pH.....	49
IV.4.7. Effet de température.....	51
IV.5. Conclusion.....	52
Références	53
Conclusion générale	55

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La contamination des eaux d'une manière générale par des polluants divers toxiques, organiques et inorganiques cause un réel danger pour l'environnement particulièrement à l'humanité [1]

De nos jours, la pollution des ressources en eau par les colorants des industries est devenue un problème environnemental grave, qui attire beaucoup plus l'attention.

L'élimination des colorants des effluents est un défi pour les industries, car ils sont difficiles à détruire par des traitements chimiques, biologiques et conventionnels en raison de leur toxicité et de leur stabilité.

Cependant, la plupart des teintures utilisées par les industries sont rejetées dans les flux de déchets, sans traitement ultérieur, et ce dans le monde entier, provoquant ainsi une accumulation dangereuse de colorants dans l'environnement.

Récemment, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme des stratégies alternatives prometteuses pour le traitement de l'eau, en particulier pour les contaminants persistants et non biodégradables [2].

Ce travail a pour but de valoriser les débris de brique de la région de Saïda, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe comme catalyseur et afin d'élimination du colorant cationique (méthyle violet) en solution aqueuse qui est un colorant à plusieurs utilisations industrielles notamment l'industrie textile, en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à températures modérées par les POA à savoir : le procédé fenton.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

- Le chapitre I décrit des généralités sur les briques, les colorants ainsi que leurs impacts sur l'environnement, un aperçu sur le méthyle violet 6B avec son utilisation et sa toxicité, et enfin les procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce travail.
- Le chapitre II un aperçu contenant les définitions, principes et schématisation des différentes techniques de caractérisations (UV/visible, IR, XRF et UV-Solide).
- Le chapitre III traite la partie expérimentale dont le matériel utilisé dans cette étude, la préparation des échantillons du catalyseur, la discussion des résultats obtenus de l'IR, XRF et l'UV-Solide ainsi qu'une autre partie biologique contenant les analyses de l'activité anti bactériennes.

Introduction générale

- Le chapitre IV est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenues lors de la dégradation de ce colorant par le procédé Fenton, nous clôturons ce travail par une conclusion générale.

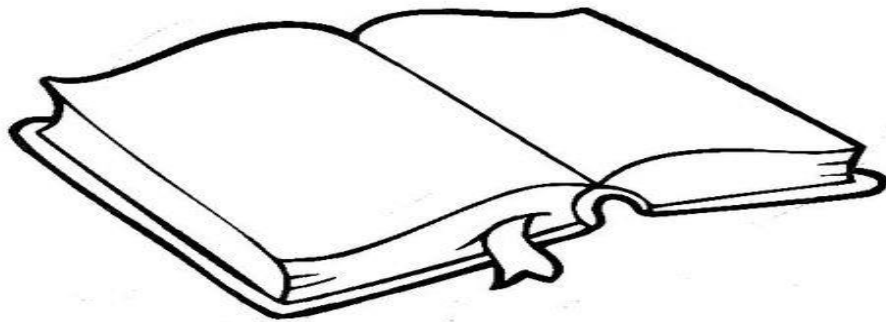
Référence

[1] Nistor, D. I, Miron, N. D, &Siminiceau, I. (2006). Préparation des argiles pontées d'origine roumaine avec des polycations d'aluminium et de fer. scientificstudy and research, 7(3), 1582-5404.

[2] H. Liang, Z. Sen, C. Yuting, Z. Feng, Y. Chunjie, Diatomite coated with Fe_2O_3 as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 49 (2015) 105–112

Chapitre *I*

Etude Bibliographique



I.1 Généralité sur les briques :

I.1.1 Introduction :

La terre, matière première naturelle, est utilisée par l'homme dans la construction depuis des milliers d'années. Souvenez-vous de la grande muraille de Chine, des pyramides aztèques ou encore des sores Algériennes. Sa transformation en matériau pour l'habitat ne nécessite que peu d'énergie et sa disponibilité quasi immédiate, lui confèrent encore aujourd'hui un succès incontestable. La terre a toujours été utilisée pour bâtir sur notre planète, car elle est présente partout et directement sur le lieu de construction. On estime que 30% des habitations du monde sont construites à base de terre. [1]

I.1.2. Définition :

Une brique est un élément de construction généralement en forme de parallélépipède rectangle constitué de terre argileuse crue, séchée au soleil — brique crue — ou cuite au four, employée principalement dans la construction de murs.

I.1.3. Historique de la fabrication de briques

L'origine de la brique remonterait à sept mille ans avant J-C [2], dans la région du tigre et de l'Euphrate : les premières maisons en briques ont été découvertes en IRAK et l'on estime que l'usage de la brique s'étendra rapidement en Mésopotamie et au moyen orient. Son utilisation s'est généralisée avec l'avènement de la sédentarisation des populations humaines le besoin de se protéger de façon durable des intempéries et des prédateurs qui impose à l'homme la nécessité de trouver des matériaux durs et résistants.

Lors de la révolution industrielle, les briqueteries se regroupent, et forment de véritables usines. Des fours à charbon permettent d'augmenter la capacité de production : des fours plus grands, plus efficaces (les fours HOFFMANN, où la production de briques se fait en continu, le four BULL.etc). Et des grandes cheminées de briques deviennent les éléments caractéristiques de ces briqueteries.

En 1830, AUGUSTE VIREBENT dépose le brevet d'invention d'un système de presse à briques. Ceci marque le début de l'industrialisation de la brique [2]

L'après-guerre marque le remplacement progressif de la brique par le ciment et l'acier.

Fin 20^{em}siècle, les chocs pétroliers à répétition, la prise de conscience écologique consécutive au dérèglement climatique, conduisent l'industrie a briqueterie a des innovations majeures pour réduire la consommation énergétique et l'impact environnementale liés à la fabrication des produits.

Enfin dans les pays industrialisés, les coûts d'approvisionnement énergétiques diversifier dans la fabrication de briques en terre crue.

I.1.4. Les principales caractéristiques des briques:

- Résistance au gel (à 25 cycles de gel et dégel).
- Peu de dilatation à l'humidité (gonflement).
- Pas d'éclatements dus à l'expansion de grains de chaux.
- Peu d'efflorescences (sels) pouvant former des taches.
- Aspect suivant la destination du produit.
- Régularisation des coloris et des dimensions.
- L'isolation thermique et acoustique.
- Très résistant au feu Les briques sont cuites et sont de ce faites totalement ininflammable. [3]

I.1.5. Les composants de la brique

La brique se constitue d'argile, un matériau très léger constitué de plusieurs types de roches. Les composants les plus utilisés sont [3] : l'alumine (8 à 25 %), l'oxyde de fer (2 à 10 %), l'oxyde de titane (0,3 à 2 %), la chaux (2 à 10 %), la silice (35 à 80 %), la soude (0,1 à 1 %), la potasse (0,5 à 4,5 %), l'anhydride carbonique (0 à 15 %).

Les propriétés de certaines argiles et notamment les argiles naturelles les rendent très élastiques, rendant nécessaire l'ajout de dégraissants pour faciliter le façonnage (sable, argile cuite broyée, etc.)

I.1.6. Principe de fabrication des briques :

Les briques sont obtenues par cuisson de certaines argiles à une température de environ 1000 C° [3]. Par combinaison chimique à partir de 700 C°, l'argile en perdant son eau, se transforme en terre cuite. L'oxyde de fer des argiles donne la coloration aux briques.

En général la fabrication des briques se compose des cinq opérations principales comme indiquées sur le schéma ci- dessous



Figure I.1 : Schéma des étapes de fabrication de brique

I.2 Les colorants

I.2.1. Introduction

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

Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [4,5].

I.2.2 Définition

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur.[6]

Le tableau I.1 recense les principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

- **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans l'UV-visible.
- **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ et l'intensité du maximum d'absorption [7].

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes,
Classés par intensité croissante [8].

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

I.2.3 Origine

Les colorants sont présent chez différentes espèces végétales et animales, il est donc possible de les isoler en employant les méthodes d'extraction usuelles (en particulier l'extraction par solvant). La plupart des colorants organiques étant naturels on peut aussi les obtenir par synthèse chimique et cette dernière méthode permet aussi de produire des colorants artificiel (inexistant dans la nature) [6].

I.2.4 Influence des paramètres opératoires sur les colorants

I.2.4.1 Influence du pH

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

I.2.4.2. Influence de solvant

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

I.2.4.3 Influence de température

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

I.2.4.4 Influence de la concentration

En général les espèces chimiques choisies pour être utilisées comme colorants ont un fort pouvoir de coloration, la concentration nécessaire pour obtenir une teinte considérée comme acceptable est assez basse et il est possible de les utiliser en quantité assez faible pour ne pas modifier de manière significative les autres propriétés physico-chimiques du milieu où elles sont introduites [6].

I.2.5 Classification des colorants d'industries textiles

La classification des colorants peut être faite chimiquement ou de manière tinctoriale. Mais aucune terminologie absolue n'existe pour cette classification, ce qui est source de difficultés. La dénomination commerciale des colorants est faite de sorte à rappeler les nuances, le principal emploi du colorant ou le nom de son inventeur. Les chiffres et les lettres suivant parfois le nom sont censés préciser la nuance ou certaines propriétés (résistance à la lumière ou à divers agents). [9]

I.2.5.1. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale se fonde sur les auxochromes. Elle représente le classement par domaine d'application. On distingue :

- **les colorants acides ou anioniques** : très solubles dans l'eau, permettant la teinture des fibres animales et de certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide ;
- **les colorants basiques ou cationiques** : reconnus pour leur brillance, présentent une affinité directe pour la laine et la soie. Ils sont aussi utilisables pour les fibres de coton
- **les colorants de cuve** : insolubles dans l'eau, avec une bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, soleil), ils sont largement utilisés sur le coton, le lin, les jeans...
- **les colorants à mordant** qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel ;
- **les colorants directs** qui contiennent ou sont capables de former des charges électrostatiquement attirées par les charges des fibres ;

- **les colorants réactifs** : leur appellation est liée à la présence d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont utilisables sur le coton, la laine et les polyamides ;
- **les colorants développés** utilisés le plus souvent sur les fibres cellulosiques ;
- **les colorants dispersés ou plastosolubles**, très peu solubles dans l'eau. Ils sont utilisés dans la plupart des teintures de fibres manufacturées principalement avec le polyester.
- **les colorants au soufre** généralement employés sur des fibres en coton pour obtenir des teintes foncées économiques, résistantes au lavage et à la lumière.

1.2.5.2. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique est fondée sur la nature du groupe chromophore. Nous avons ainsi distingué [9]:

- **les colorants azoïques** : ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse [10]. Le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) caractérise la structure des composés azoïques en unissant deux groupes alkyles ou aryles, identiques ou non. Les colorants azoïques présentent de nombreuses nuances allant du jaune au bleu, au vert et même au noir. Ils se rencontrent dans diverses classes tinctoriales comme les colorants réactifs, dispersés, les colorants à mordant, les colorants acides, basiques et directs [9];
- **les colorants anthraquinoniques** 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; [11]
- **les colorants indigoïdes** qui sont des dérivés de l'indigo avec des coloris pouvant aller de l'orange au bleu turquoise ;
- **les colorants xanthènes** constitués de fluorescéine et dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés en teinturerie et beaucoup plus comme marqueurs en cas d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement des rivières souterraines ;
- **les phtalocyanines** dont la structure repose sur l'atome de cuivre ;
- **Les colorants nitrés ou nitrosés.**

En plus de ces deux types de classification, les colorants peuvent être regroupés selon qu'ils soient des extraits naturels (colorants naturels) ou synthétisés chimiquement (colorants artificiels).

L'état du colorant peut également faire l'objet d'une classification. On parle ainsi de pigment lorsque le colorant se trouve à l'état solide et de colorant lorsqu'il peut se dissoudre en solution.

I.2.6 Toxicité des colorants

I.2.6.1 Toxicité par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère Toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [12].

I.2.6.2 Toxicité par les colorants alimentaires

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés [13].

I.2.6.3 Impact sur la santé

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

I.2.6.3.1. Toxicité aigue

Afin d'estimer la toxicité éventuelle des colorants alimentaires sur l'homme, des études sur animaux sont faites en déterminant la valeur de leur « DL50 », qui est la dose létale pour que 50% de la population animale testée meure. Elle s'exprime en masse de substance par Kg de l'animal. Elle dépend de la race de l'animal mais elle est le plus souvent déterminée sur une population de rats. Plus la dose létale est faible, plus le colorant est toxique.

I.2.6.3.2. Toxicité chronique

Désigne un effet nocif, résultant de doses répétées d'un colorant alimentaire [14].

I.2.7 violet de méthyle :

Les violets de méthyle sont une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanés, principalement utilisés comme colorants textiles et en peinture. On compte principalement trois composés dans cette famille, les violets de méthyle 6B, 2B et 10B, dont la seule différence structurale est un groupe méthyle supplémentaire sur le groupe imine par rapport au précédent, ce qui change légèrement sa couleur. Le violet de méthyle est aussi appelé violet de gentiane ou violet de cristal. Outre son utilisation comme colorant de Gram, il est parfois utilisé comme traitement médical topique contre certains champignons, notamment *Candida albicans*.

Formules brutes :

- pour le méthyle violet 2B : $C_{23}H_{26}N_3Cl^-$
- pour le méthyle violet 6B : $C_{24}H_{28}N_3Cl^-$
- pour le méthyle violet 10B : $C_{25}H_{30}N_3Cl^-$

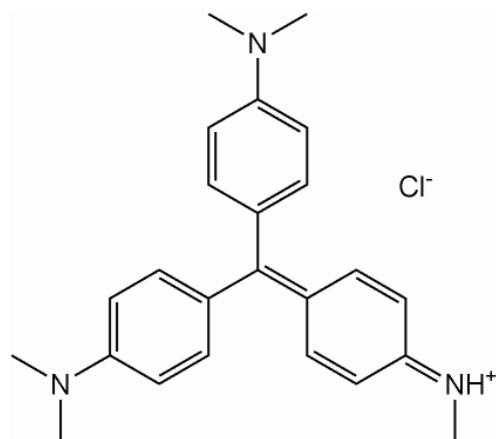


Figure I-2 : Structure chimique du violet de gentiane 6B.

I.2.7.1 Toxicité du MV6B :

Cependant, MV6B pourrait être toxique pour l'être humain [15], car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [16].

Alors: A cause de sa couleur intense, même une petite quantité de MV6B dans l'eau produirait une coloration notable. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer.

I.2.7.2 Conclusion

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

I.3 Processus d'oxydation avancé

Les **processus d'oxydation avancés (POA)**, au sens large, sont un ensemble de procédures de traitement physicochimique conçues pour détruire des matières organiques (et parfois inorganiques) en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents domestiques, urbains ou industriels, par oxydation via des réactions avec des radicaux hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$) [17].

I.3.1 Processus

Les processus d'oxydation avancés (POA) reposent sur la production *in situ* (dans l'eau) de radicaux hydroxyle (radical libre ($\text{HO}^\bullet$)).

Dans la nature, $\text{HO}^\bullet$ se forme spontanément dans la vapeur d'eau atmosphérique sous l'effet des UV solaires ou de l'ozone ou d'oxyde nitreux, mais il est si réactif qu'il disparaît presque aussitôt après son apparition.

Les « dérivés réactif de l'oxygène » (DRO) que l'on nomme aussi « espèces réactives de l'oxygène » (ERO) sont les oxydants les plus puissants connus pouvant être générés et utilisés directement dans l'eau : ils peuvent pratiquement dégrader par oxydation tout composé présent dans la matrice de l'eau, souvent à une vitesse de réaction contrôlée par diffusion [17].

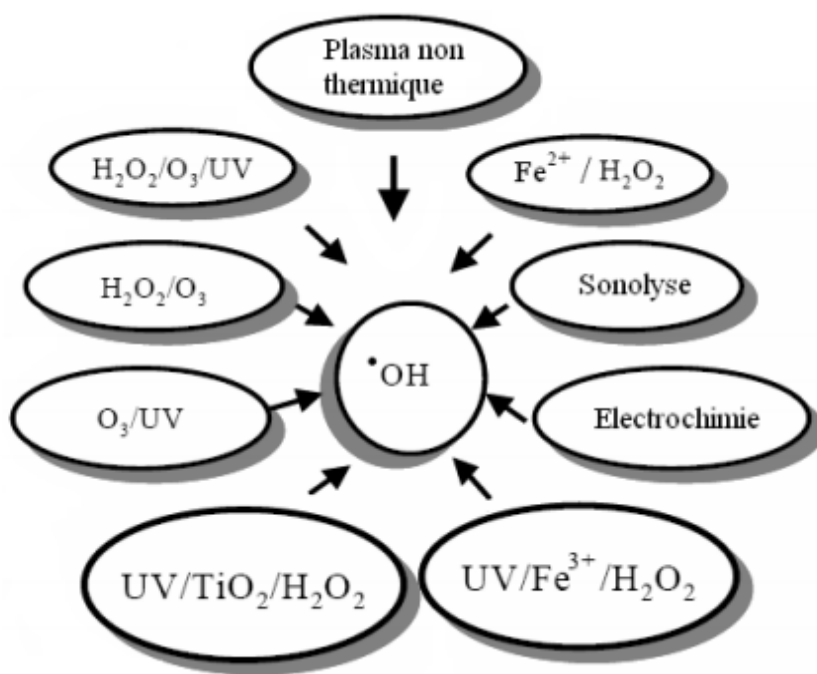


Figure I-3 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

I.3.2 Classification des POA

Les POA peuvent être classés en quatre types :

- Les procédés basés sur l'ozonation (i.e. O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$)
- Les procédés basés sur le réactif de Fenton (i.e. Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)
- Les procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photocatalyse (ex. TiO_2/UV)

Les procédés basés sur l'électro-oxydation.[18]

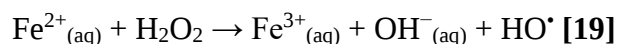
I.3.3 Réaction de Fenton

La **réaction de Fenton** est une réaction d'oxydation avancée qui consiste à amorcer des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques afin de générer des espèces radicalaires ($HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$, etc.). Dans la majorité des cas, on aboutit à la formation du radical $HO^\bullet$ qui est le deuxième oxydant le plus puissant présent dans la nature après le fluor.

La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par Haber et Weiss (1934).

I.3.4 Mécanisme

Au cours de la réaction, le peroxyde d'hydrogène oxyde le fer ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



La constante de vitesse de la réaction vaut, à 25 °C : $k = 55 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Le mélange fer ferreux et peroxyde d'hydrogène est appelé « réactif de Fenton » et constitue un très bon oxydant pour de nombreux composés organiques.

I.3.5 Influence de certains paramètres sur la réaction de Fenton

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux facteurs tels que la concentration initiale en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du polluant organique, le pH, la température, ou la présence d'oxygène moléculaire dissous.

Pour une concentration initiale en composé organique et à une température donnée, les trois principaux paramètres pouvant influencer sur l'efficacité du réactif de Fenton sont le pH de la solution aqueuse, la concentration initiale de fer ferreux et la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène.

I.3.5.1 Influence du pH

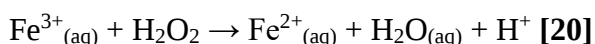
Le défaut majeur de ce procédé est sa nécessité, pour être efficace, d'un milieu acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants. De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré qu'un pH aux alentours de 2,5-3,5 semble être le meilleur intervalle pour une dégradation optimale des polluants organiques.

La dégradation optimale est obtenue à un pH de 3. À ce pH, peu d'intermédiaires sont formés et ils sont rapidement dégradés [20].

Du fait que la réaction de fenton nécessite un pH aussi acide, de fortes quantités initiales de réactifs sont nécessaires (ce qui entraîne des coûts de productions importants) et produit une quantité importante de déchets. C'est pourquoi les méthodes améliorées de photo-Fenton et d'électro-Fenton constituent des procédés plus efficaces d'obtention du radical hydroxyle.

I.3.5.2 Influence de la concentration des peroxydes d'hydrogène

En présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, la totalité du fer ferreux est rapidement oxydée. Par la suite, la décomposition de H_2O_2 par le fer ferrique Fe^{3+} généré peut avoir lieu selon la réaction suivante :



Et ainsi contribuer à une régénération partielle du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est considérablement plus lente que la réaction de Fenton [21].

I.3.5.3 Influence de la concentration du fer ferreux

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite entre $HO^\bullet$ et Fe^{2+} : $Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$.

I.3.5.4 Influence de la température

Il a été montré que les faibles températures opératoires ($T < 5^\circ C$) ralentissent la cinétique de dégradation des polluants organiques. Selon la loi d'Arrhenius, une augmentation de la température peut accélérer la cinétique de la réaction Fenton. Cependant, les températures relativement élevées ($T > 50^\circ C$) ont un impact négatif sur la réaction en favorisant la décomposition d' H_2O_2 en O_2 et H_2O . Ainsi, une température proche de l'ambiante ($T = 25-$

30°C) semble-t-elle la plus appropriée, la plupart des études expérimentales sont d'ailleurs menées dans ces conditions.[20]

Avec : k la constante de vitesse, A le facteur de fréquence tenant compte de la fréquence des collisions entre les réactifs, E_a l'énergie d'activation (J/mol), R la constante de gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (Kelvin).

Toutefois, la présence simultanée de plusieurs réactions chimiques et physiques avec différentes énergies d'activation (l'oxydation des polluants organiques, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les réactions de propagation, la recombinaison des radicaux, la solubilité, la coagulation, etc.) rend difficile, voire impossible, d'extrapoler l'effet de la température sur une réaction donnée. Il est à noter que, l'augmentation de la température provoquée par la décomposition exothermique d' H_2O_2 en présence d'un métal de transition, peut légèrement affecter la cinétique d'oxydation d'un polluant organique.

I.3.6 Domaine d'utilisation de la réaction de Fenton

La réaction de Fenton constitue de nos jours une méthode efficace permettant de lutter contre les micropolluants organiques présents dans les effluents industriels et agricoles et, plus généralement, pour le traitement des eaux usées.

En agronomie, les sols nus ou labourés ont un impact hyper oxydant. Les ultra-violets solaires sur ce type de sol déclenchent une réaction de Fenton qui attaque chimiquement la matière organique, dégradant la fertilité du sol.

Elle est également utilisée pour certains soins dentaires.

I.4 Conclusion

Compte tenu de l'influence des différents paramètres sur le procédé Fenton, ce système a été souvent mis en œuvre dans les conditions optimales suivantes :

- en milieu acide à pH initial égal à 3,
- à température ambiante,
- en présence d'ions sulfates et
- En présence d'un léger excès en peroxyde d'hydrogène (i.e. $[\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 1$).

En présence de fer, le procédé Fenton en phase homogène offre plusieurs avantages tels que la simplicité de mise en œuvre, la génération efficace des radicaux $\text{OH}^\bullet$ à des

températures proche de l'ambiante, l'intervention de la coagulation qui peut améliorer l'efficacité du procédé Fenton, la réactivité élevée du fer soluble dans l'eau vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène, l'activation rapide d' H_2O_2 , la production de composés non-toxiques et le faible coût des réactifs. Cependant, l'utilisation d'un catalyseur soluble dans l'eau présente plusieurs.

Références

- [1] Meukam P. ; Thèse de doctorat « Valorisation des briques de terre stabilisées en vue de l'isolation thermique de bâtiments » université de Yaoundé 2004 ;
- [2] «La briqueterie de VIREBENT, mairie de Iannaguet »
- [3] Ecole Polytechnique d'Architecture et d'Urbanisme Présenté par: - BENMESSAOUD Smail -CHEMROUK Ouassim Encadré par: -Mme MEHNAOUI 2007-2008
- [4] Maës, M. (1994). Les graisses des statins d'épuration. I: Les données. L'Eau, l'industrie, les nuisances, (177), 37-40.
- [5] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001),remediation of dyes in textile effluent: acriticalreview on currenttreatment technologies with a proposed alternative. bioresourtechnol 77:247–255.
- [6] O'Brien, D. (1981). Considérations relatives a l'interprétation du cycle cosmique: témoignages secondaires. In Pour interpréter Empédocle (pp. 36-49). BRILL.
- [7] S. Guesmia, L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [8] Chetoui, S. (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse.
- [9] M.Carolle ; Degradaion de colorants d'effluents d'industries textiles par procédé Fenton en utilisant la terre cas du colorant synthétique bleu de méthylène ;promotion 2014-2015 juillet 2015 p 10-11
- [10] D.R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, L'université de Lille et L'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2011
- [11] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Journal of Water Science 24 (2011) 209-238.
- [12] Kebiche, O. (1996). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants. Université.
- [13] Lederer, J. (1986). Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone SA Edition

[14] El Allaoui, A., RhaziFilali, F., Oumokhtar, B., &Ibijbijen, J. (2011). Evaluation de la toxicité aigüe du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc. *Science Lib*, 3(5).

[15] E. Horakova, V. Vyskocil, J. Barek, Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 147 (2016) 119–126.

[16] M.R. RahimiKooh, L.B.L. Lim, M. KhairudDahri, L. Hoon Lim, J.M.R. SarathBandara, Azollapinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method, *Waste and Biomass Valorization* 6 (2015) 547–559.

[17] William Glaze, Kang, Joon-Wun et Chapin, Douglas H., « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation », *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, n° 4, 1987, p. 335–352 (DOI 10.1080/01919518708552148).

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

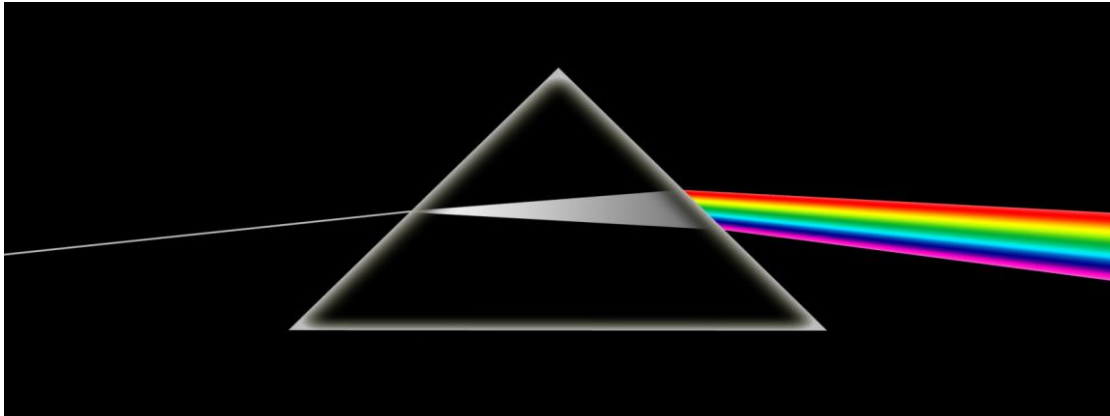
[19] Dalhatou, S. (2014). Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries (Doctoral dissertation).

[20] Oturan M.A., « *Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method* », *Science*, 1999, p. 558-562.

[21] A.L. Barros, « *Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process* », *Minerals Engineering*, 2006, p. 87-90.

Chapitre II

Techniques de caractérisation



II.1 Spectrométrie de fluorescence des rayons X

II.1.1 Introduction :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles [1].

II.1.2 Principe :

Quand un matériau est soumis à un rayonnement de faible longueur d'onde et donc de forte énergie, comme les rayons X, les rayons gamma ou bien un faisceau d'électrons ou d'ions suffisamment accélérés, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés des couches électroniques (on parle aussi d'orbitales atomiques) de chacun de ces atomes. On appelle rayonnement primaire la source énergétique qui produit l'ionisation ; pour que celle-ci ait lieu, il est nécessaire que le rayonnement primaire soit assez énergétique pour arracher un électron de la couche interne de l'atome. Plus précisément, l'énergie des photons ou des particules primaires doit être plus grande que le potentiel d'ionisation. On appelle effet photoélectrique l'arrachement d'un électron sous l'effet d'un photon énergétique [2].

L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique à moitié vide (place laissée vacante par le photoélectron, c'est-à-dire par l'électron éjecté par effet photoélectrique). Cette transition électronique libère l'énergie correspondant à la différence d'énergie des niveaux impliqués, soit par l'émission d'un photon X, soit en transmettant l'énergie à un des électrons atomiques. Le premier cas correspond à la fluorescence X, le second à l'émission Auger, les deux processus étant en compétition.

L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée. On appelle spectre d'énergie la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Le spectre d'énergie est donc caractéristique de la composition de l'échantillon. Le terme

de fluorescence est appliqué aux phénomènes dans lesquels l'absorption d'un rayonnement produit la réémission d'un rayonnement moins énergétique [2].



Figure II.1 : Appareil XRF de la cimenterie de Saïda

II.2 La spectroscopie infrarouge

II.2.1 Introduction

La spectroscopie moyenne infrarouge (MIR) est une spectroscopie d'absorption. Les liaisons chimiques absorbent le rayonnement du MIR à des longueurs d'onde spécifiques dépendant de leur nature et de leur conformation. C'est ainsi que les informations données par le spectre permettent l'identification et le dosage des échantillons étudiés ainsi que l'étude des interactions entre les différents composants. [3]

II.2.2 Principe :

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome. [4]

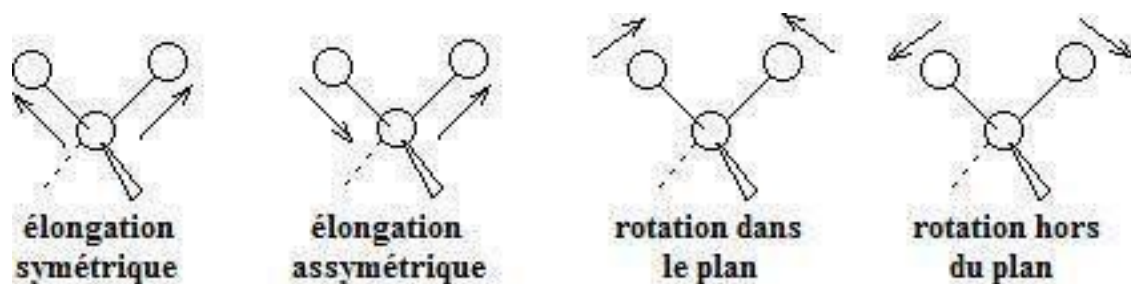


Figure II.2 : Les modes de vibrations. [4]

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . [4]

II.2.3 Le spectromètre à transformée de Fourier

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche p . [5]

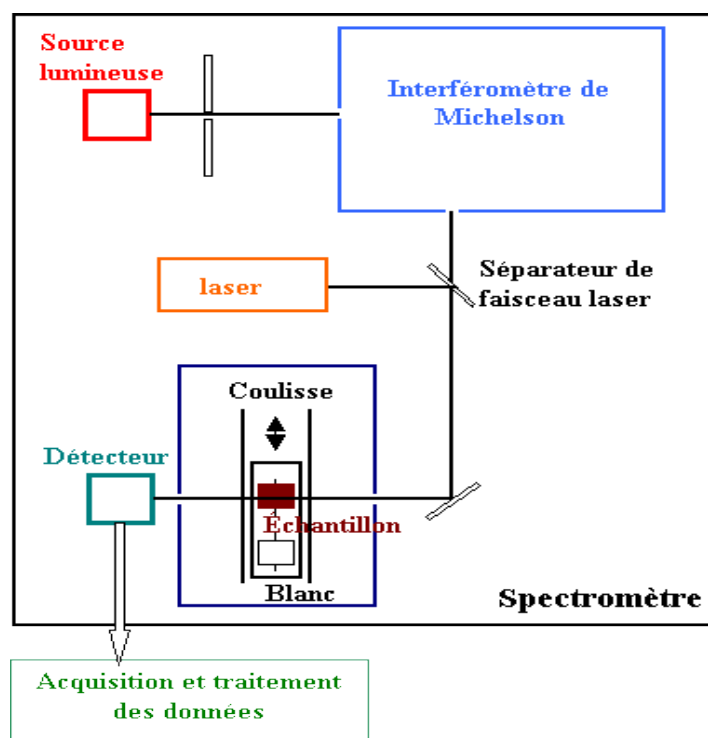


Figure II.3 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier

II.3 La spectroscopie UV-visible :

II.3.1 Introduction

La spectroscopie UV-Visible solide ou liquide permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais

également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique

II.3.2. Principe :

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. Dont le schéma de principe est présenté ci-dessous [6]:

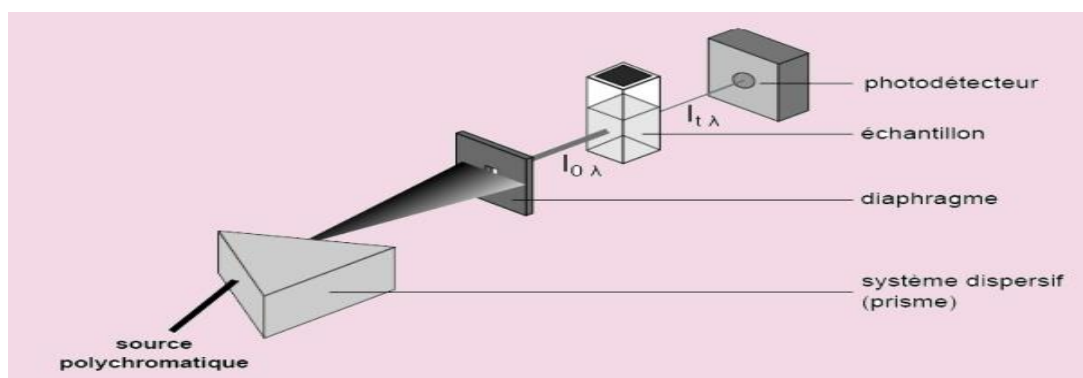


Figure II.4 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photo détecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photo détecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$.

Il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV

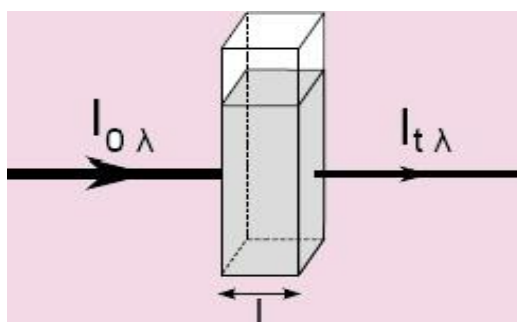


Figure II.5 : Schéma illustrant la notion de transmittance

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$. C'est une grandeur positive

II.4 Spectroscopie UV d'échantillons solides :

Incidente sur un solide, la lumière de longueur d'onde λ est partiellement ou totalement réfléchi, réfractée, absorbée, diffusée et transmise. La réflexion et la réfraction sont déterminées par l'indice de réfraction et l'absorption est déterminée par le coefficient du même nom. La lumière est absorbée par des excitations électroniques, excitoniques, plasmoniques, phononiques, ou autres. Ensuite, cette énergie est dissipée sous forme de chaleur ou émise sous forme de luminescence. Cette radiation secondaire possède généralement une énergie inférieure à l'énergie incidente, mais l'inverse est aussi possible.

II.4.1 Mesure de la transmittance d'un échantillon solide [7]:

Un échantillon est placé devant la sphère d'intégration. La lumière provenant d'une source lumineuse optique est transmise à travers l'échantillon et pénètre dans la sphère d'intégration. La lumière est alors réfléchi par la surface interne de la sphère et atteint le détecteur. La transmittance globale et la transmittance directe peuvent être mesurées. A partir de ces deux paramètres, la transmittance diffuse peut être dérivée selon :

$$T_{\text{diff}} = T_{\text{global}} - T$$

II.4.2 Mesure de la réflectance d'un échantillon solide :

Comme pour la transmittance, une sphère d'intégration est nécessaire pour mesurer la réflectance globale des matériaux solides. Un échantillon est placé derrière la sphère d'intégration. La lumière de la source lumineuse optique est réfléchi par l'échantillon et ensuite par la surface interne de la sphère d'intégration, après quoi elle atteint le détecteur. En plus de la réflectance globale, la réflectance diffuse peut également être mesurée. Les données de réflectance spéculaire peuvent être calculées à partir des données de réflectance globale et diffuse :

$$R_{\text{spec}} = R_{\text{global}} - R_{\text{diff}}$$

II.4.3 Calcul de l'absorbance d'un échantillon solide :

Le pourcentage d'absorbance est défini comme le pourcentage du faisceau incident absorbé par l'échantillon, c'est-à-dire la partie du faisceau qui n'est ni réfléchi ni transmise. L'absorbance peut être calculée à partir de la réflectance et de la transmittance :

$$\% A = 100\% - \% R_{\text{global}} - \% T_{\text{global}}$$

Références:

[1] Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques, 9782813001634.

[2] Heinrich 1981, p. 61-66.

[3]**Julie Keiresse ;spectroscopie infrarouge déporte** : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et sécurité ,2003, , thèse de l'université de rennes1 2003, P 9.

[4] M. Boudinar, Traitement &élimination des polluants métallique en milieux aqueux de l'industrie hydro métallurgique en Algérie. Thèse de doctorat 2018. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, p58.

[5] J. M. Hollas. *Spectroscopie*. Dunod. Paris, 2003.

[6] Techniques expérimentales en Chimie, Anne-Sophie Bernard et al., Dunod, 2012.

[7] PHS 3210 – Spectroscopie.

Chapitre III

***Elaboration, caractérisation et
Application antimicrobienne des différents matériaux***



III.1 Introduction:

Ce présent chapitre est consacré à la préparation des matériaux et à leurs caractérisation structurales et texturales tels que la spectrométrie de fluorescence X (XRF), IR, UV-vis et UV solide, Ces différents matériaux seront appliqués comme des agents antimicrobiens.

III.2 Matériels et méthodes:

Tableau III.1: produits utilisé

Réactifs
Hydroxyde de sodium (NaOH)
Chlorure de fer (FeCl_2)
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)
Acide chlorhydrique(HCl)
Méthyle violet($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$)
Sulfate de mercure(HgSO_4)
Dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
Sel de mohr($\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
Acide sulfurique(H_2SO_4)

III.3 Courbe d'étalonnage de méthyle violet:

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

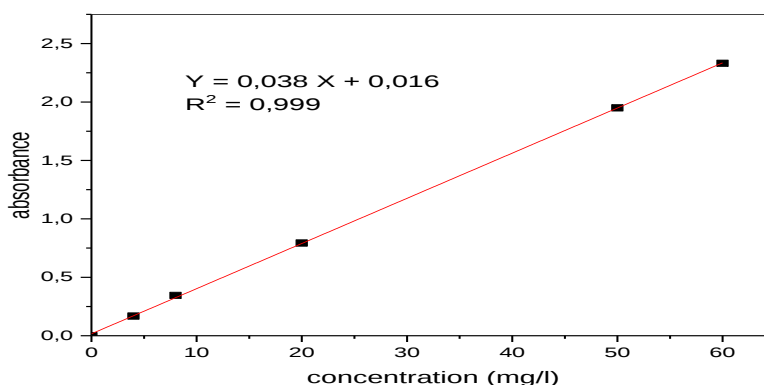


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de méthyle violet

III.4 Préparation des échantillons :

Les débris de briques utilisés dans cette étude proviennent de la briqueterie de la région de Saïda. Afin de les transformer en un matériau actif utilisé pour l'oxydation avancée, ce dernier a été traité avec du fer (II) et du NaOH à 550 °C.

- **Echantillon 1** : Débris de brique brute broyé à 250 μm .
- **Echantillon 2** : Mélange des trois constituants compris le brique, Fe^{2+} , NaOH par calcination à 550°C pendant 2h.

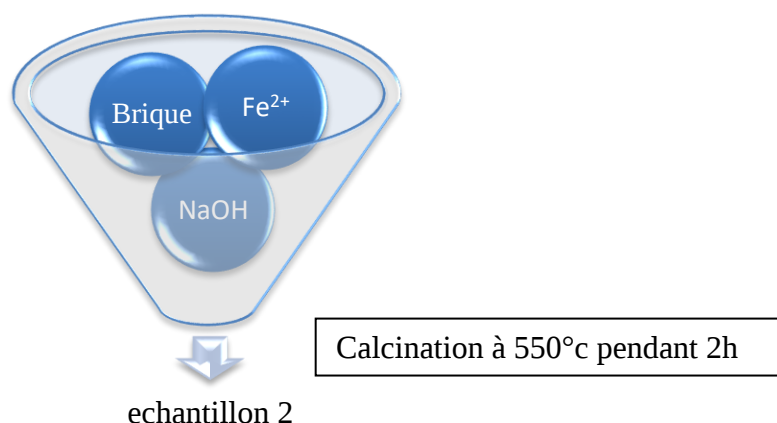


Figure III.2 : Schéma de préparation de l'échantillon 2

- **Echantillon 3** : Le même mélange que le précédent on ajoutant 4 fois le volume d'eau puis l'agitation pendant 24h et la centrifugation pour la séparation et en fin le séchage du résidu à l'étuve à 60°C pendant 24h.



Figure III.3 : Schéma de préparation de l'échantillon 3

- **Echantillon 4** : Mélange de deux quantités de NaOH et de brique brut.

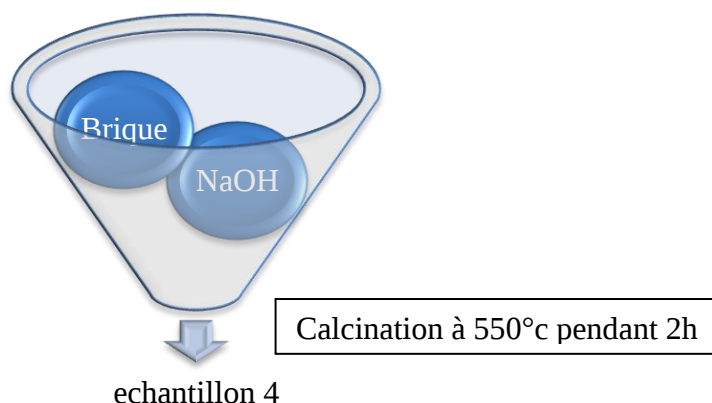


Figure III.4 : Schéma de préparation de l'échantillon 4

- **Echantillon 5** : Le même mélange que le précédent on ajoutant 4 fois le volume d'eau puis l'agitation pendant 24h et la centrifugation pour la séparation, on ajoute une quantité de Fe^{2+} au résidu obtenu, et en fin le séchage du résidu à l'étuve à 60°C pendant 24h.

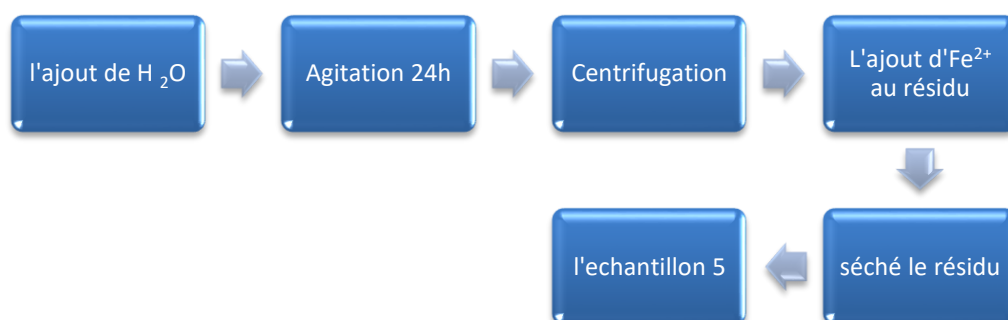


Figure III.5 : Schéma de préparation de l'échantillon 5

III .5 Caractérisation des échantillons :

Il est bien important de caractériser la structure et la texture de nos échantillons préparés avec différents techniques tels que, la dispersif fluorescence X (XRF) ,IR, UV-Solide , ainsi le test biologique par l'activité antimicrobienne a fin de éclaircir les cotés sombres de nos échantillons et nous permettre de développer et mieux connaître notre matériau.

III.5.1 Dispersif fluorescence X (XRF) :

Dans un analyseur XRF l'échantillon est bombardé par des rayons X pour déterminer la composition chimique de nos échantillons.

Tableau III.2 : Composition élémentaire des deux échantillons par XRF : [1].

	Echantillon 1	Echantillon 2
Composée	Valeur	Valeur
Na ₂ O	1.905	48.039
MgO	1.843	0.153
Al ₂ O ₃	14.205	4.134
SiO ₂	55.807	17.623
SO ₃	1.477	0.523
Cl	0.049	1.145
K ₂ O	2.544	0.665
CaO	5.036	4.720
Fe ₂ O ₃	7.277	5.711
Module hydraulique	0.065	0.172
Rapport de slice	2.598	1.790
Rapport d'aluminium	1.952	0.724
Phase Liquide	100.429	114.012

Le tableau affiche la composition de base des deux échantillons. Comme il peut être observé que l'échantillon 2 a une quantité élevée de Na₂O, ce qui peut être attribué à l'ajout de NaOH aux débris de brique avant le traitement thermique à 550°C, donc et en raison de cette augmentation de la quantité de Na₂O par rapport à celle trouvée dans l'échantillon 1, la quantité de SiO₂ diminue dans l'échantillon 2. Cependant, le rapport massique Si/Fe dans l'échantillon 1 est d'environ 7,16 supérieurs à celui trouvé dans l'échantillon 2 qui est d'environ 3,04. Cette différence peut attribuer à l'échantillon 2 une performance catalytique très intéressante.

III.5.2 La spectroscopie infrarouge (IR) :

On a effectué l'analyse par spectrophotométrie infrarouge pour identifier les différents types des bandes présentés dans les échantillons préparés.

Les résultats sont présentés dans les graphes ci-dessous : [2]

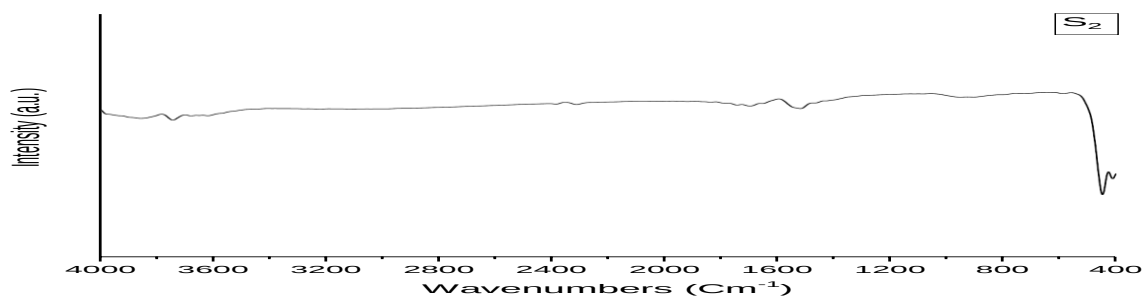


Figure III.6: résultat infrarouge échantillon 2

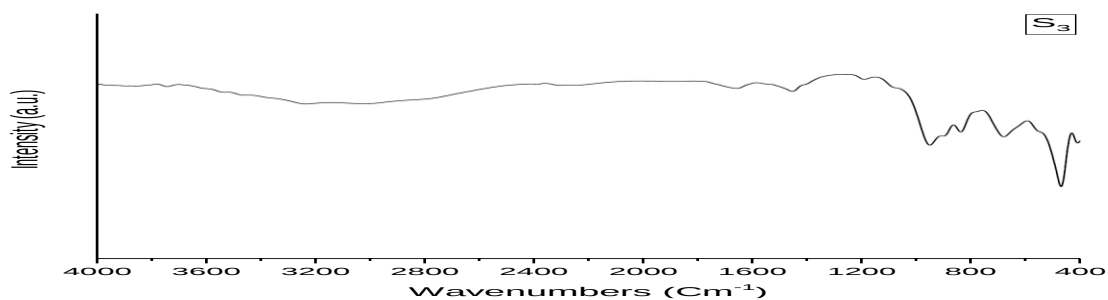


Figure III.7 : résultat infrarouge échantillon 3

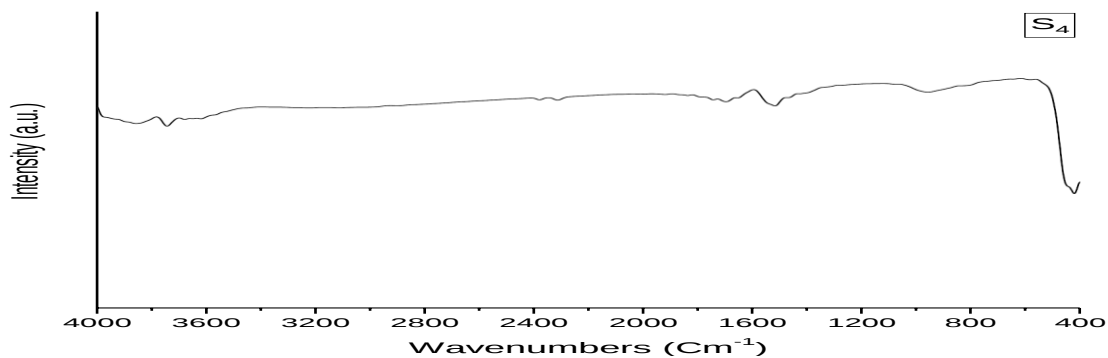


Figure III.8: résultat infrarouge échantillon 4

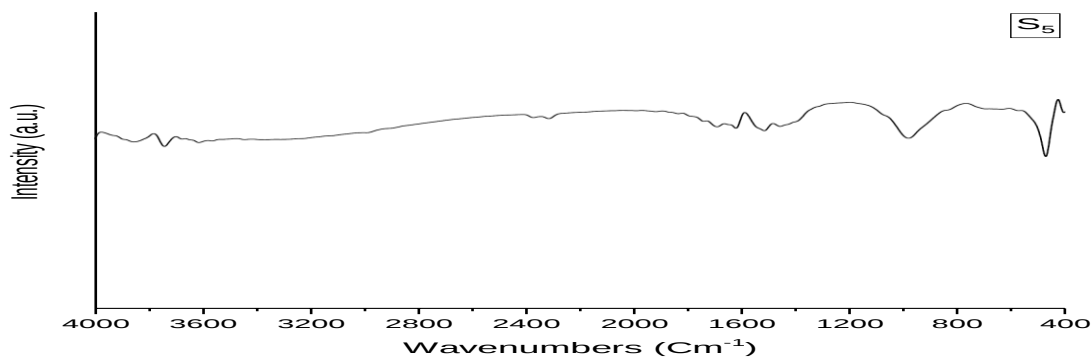


Figure III.9: résultat infrarouge échantillon 5

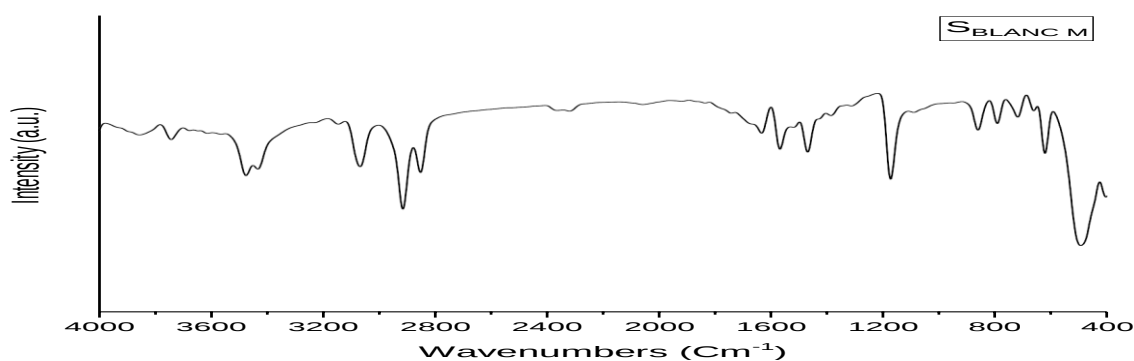


Figure III.10: résultat infrarouge échantillon BLANC

Les spectres de spectroscopie infrarouge sont donnés dans les figures III-6-7-8-9-10. Sur la base de la littérature, tous les spectres infrarouges présentaient presque les mêmes bandes qui caractérisent un matériau contenant du silicium, de l'aluminium et du fer. La bande d'étirement autour de 3800-3600 cm^{-1} peut être attribuée au groupe silanol (groupes Si-OH). Les bandes à 2900 et 2800 sont attribuées à la bande d'étirement asymétrique et symétrique des groupes alkyle. La bande de flexion physisorbée d'OH est à 1600 cm^{-1} , la bande d'étirement des groupes siloxane est d'environ 1000 cm^{-1} , et la bande de vibration de l'oxyde métallique apparaît à 500 cm^{-1} .

III.5. 3 Analyse UV d'échantillons solides : [3] les résultats sont effectués au niveau de laboratoire de département génie des procédés de l'université de la science et technologie d'Oran

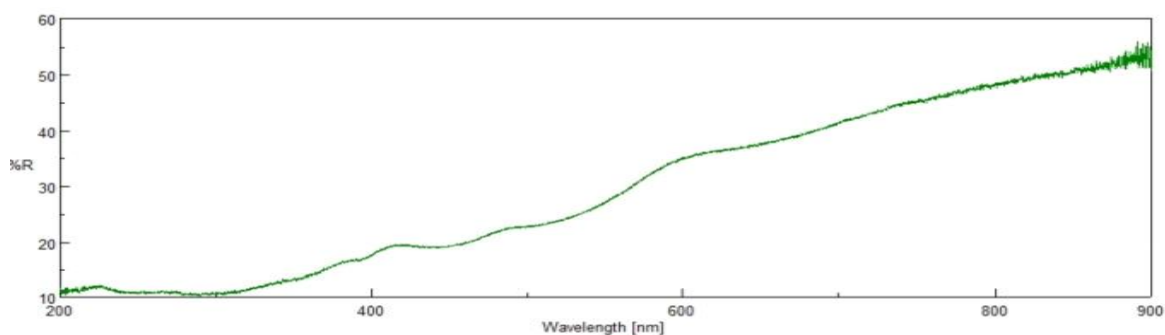


Figure III.11 : Résultat UV Solide pour l'échantillon 2

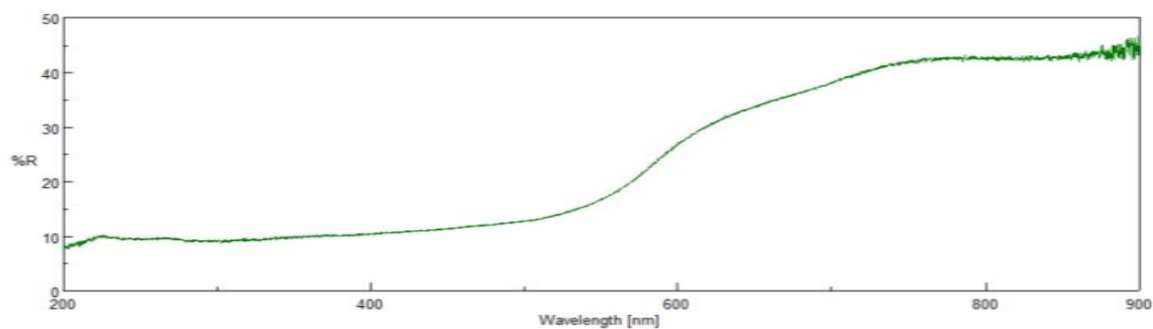


Figure III.12 : Résultat UV Solide pour l'échantillon 3

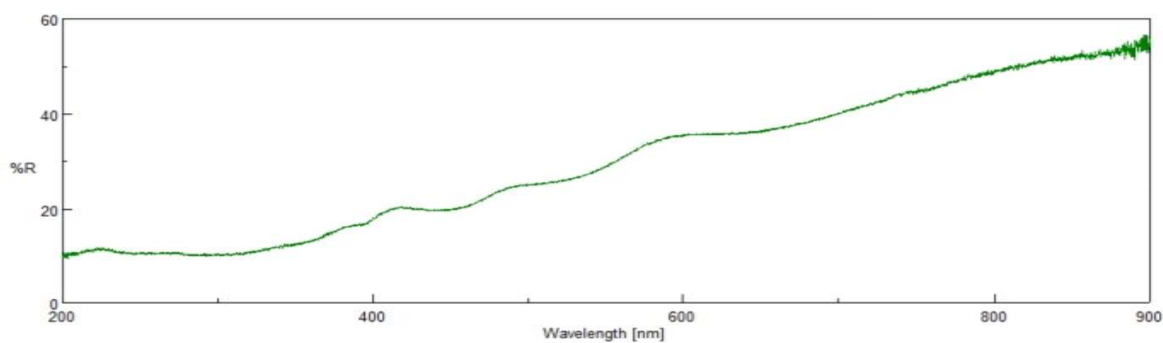


Figure III.13: Résultat UV Solide pour l'échantillon 4

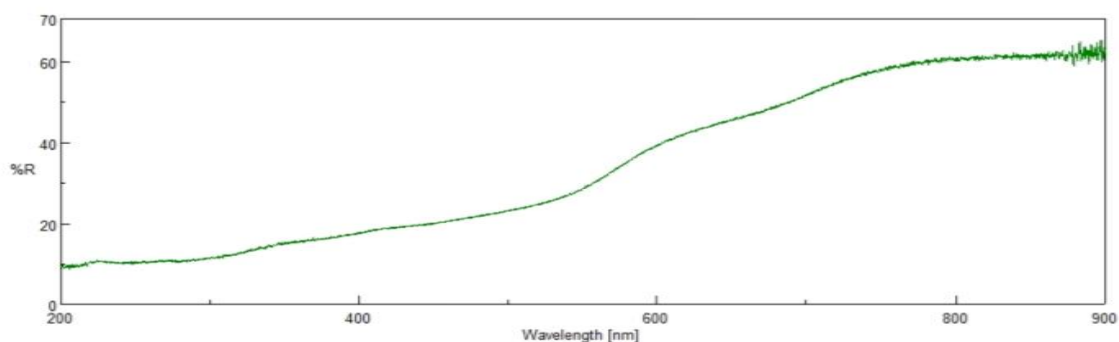


Figure III.14 : Résultat UV Solide pour l'échantillon 5

La spectroscopie UV-solide est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation structurale des matériaux préparés. D'après les figures (III11.III12.III13.III14) correspond aux échantillons préparés (2,3,4,5) ne montrent l'apparition des bandes d'absorption centrée respectivement 400,500,600 nm. En outre après calcination pour l'échantillon (2) montre l'apparition d'une seule bande large entre 400 et 600 nm correspond à l'oxyde de fer mais l'échantillon (3,5) on remarque la disparition totale des bandes d'absorption alors il est noté que l'apparition des bandes d'absorption due à la teneur de fer et même utilisation l'opération de la calcination de matériau à 550°C.

III.5.4 Test d'activité antimicrobienne par la méthode des puits modifiée :

L'étude de l'activité antimicrobienne a été exécutée sur des souches de références par la méthode des puits modifiée. Ces espèces microbiennes objets d'étude sont répartis en 4 bactérie dont ; (*Staphylococcus aureus*), (*Escherichiacoli*), (*Bacillus subtilis*), (*Pseudomonas aeruginosa*) et une levure (*Candida albicans*).

Une culture jeune des espèces objets préalablement préparé, a été ensemencée sur des boîtes pétris remplis de milieu de culture Muller Hinton (MH). Après la mise des échantillons sur la surface des boîtes, ces derniers sont mis dans un réfrigérateur pour une période de 2 heures pour la fixation et la diffusion de l'échantillon.

Après une incubation de 24h à une température de 37°C dans l'étuve, le diamètre de la zone d'inhibition a été mesuré.

Les différentes valeurs des zones d'inhibitions résultantes avec les deux échantillons 2 et 4 sur les différentes espèces microbiennes sont illustrées dans le tableau III 3.

Tableau III.3: Résultats d'activité antimicrobienne [3]

	<i>S.aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>B.subtilis</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>C.albicans</i>
Ech 2	00mm	16mm	11mm	12mm	13mm
Ech 4	18mm	15mm	11mm	10mm	12mm

D'après le tableau III 3, il est clair que nos échantillons exercent une activité inhibitrices vis-à-vis les espèces testés. Cette activité est importante sur l'espèce *E.coli* avec des valeurs de l'ordre de 16 mm et 15 mm avec les échantillons 2 et 4, respectivement. Cependant, l'échantillon 4 a manifesté un très bon résultat (18 mm) sur l'espèce *S.aureus* mais elle est nulle comparativement à l'échantillon 2. Cela montre que la souche *S.aureus* est sélective pour la résistance et la sensibilité aux différents échantillons testés. Parallèlement, des résultats moyens et modérés d'une valeur comprise entre 10 mm et 13 mm ont été enregistrés avec les espèces *B.subtilis*, *P.aeruginosa* et *C.albicans*. Les figures suivantes témoignent sur les différentes zones d'inhibition enregistrées sur les différentes espèces objets d'étude.



Figure III.15:Activité antimicrobienne
Par *E.coli*

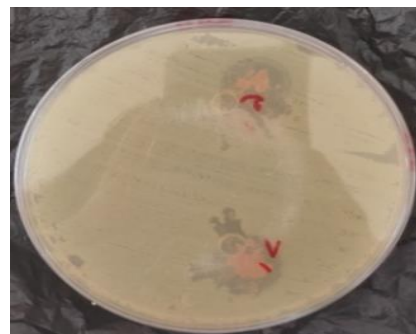


Figure III.16: Activité antimicrobienne
Par *S.aureus*

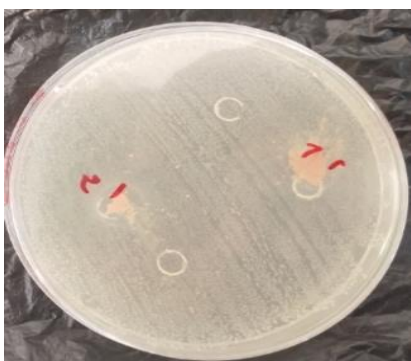


Figure III.17: Activité antimicrobienne
Par *B. subtilis*

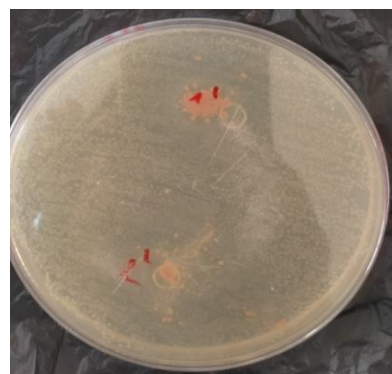


Figure III.18 : Activité antimicrobienne
Par *P.aerogénosa*



Figure III.19: Activité antimicrobienne
Par *C.albicans*

III.6 Conclusion :

Après avoir effectué les techniques et les analyses précédentes, il nous est apparu clairement, et à travers les résultats obtenus, que l'activité des échantillons est importante, c'est ce qui nous fait espérer de meilleurs résultats dans les prochaines étapes.

Référence :

- [1] : Cimenterie de Saida, Hessayna
- [2] : Laboratoire de recherche chimie organique sénia oran labo 1
- [3] : Laboratoire 3 génie des procédés université scienceet technologie d'oran USTO
- [4] : Décret exécutif n°06-141 du 20 rabie el aouel 1427 correspondant au 1 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels
- [5] : [Norme internationales : 1134 Norme internationale iso : 6060 :1989]
- [6] : Laboratoire régional de l'environnement –Saida
- [7] : 1987 - 2005 : CAPITALISATION DE L'EVOLUTION GENERAL DU CREPA, Protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques
- [8] : Laboratoire d'office national de l'assainissement – Saida.

Chapitre IV

Application à l'oxydation avancée

IV.1 Introduction :

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du Méthyle violet/brique d'une part et d'autre part, la valorisation de nos matériaux.

Notre choix est basé sur le colorant méthyle violet car est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'études de son oxydation sur les solides, son usage pour caractériser les matières adsorbants; et Aucun travail n'a été rapporté dans la littérature pour l'utilisation de débris de briques matériau à faible coût comme catalyseur efficace pour l'oxydation avancée

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de l'oxydation du colorant cationique, méthyle violet par la réaction de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, ainsi que l'influence de nombreux paramètres à savoir la masse du matériau (brique-Fe-NaOH), le pH, l'ajout de H_2O_2 et la température. Le matériau a été caractérisé avant et après oxydation de MV.

IV.2 Préparation des solutions

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible après séparation (centrifugeuse). Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage qui correspond l'absorbance en fonction de la concentration.

[1]

IV.3 Mode opératoire

Les tests d'oxydation ont été réalisés en batch utilisant un des flacons à bain thermostat (à température contrôlée) sous une agitation moyenne (300 rpm/mn), jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. 10 mg d'échantillon est mis en suspension dans un volume de 10 mL d'une solution de MV et H_2O_2 à une concentration connue [2] 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 MV résiduelle en phase aqueuse a été analysée et déterminée à $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$. 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 à savoir le pH, la température, le temps de contact, la masse du catalyseur en produits intermédiaires et en H_2O_2 .

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

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

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

La spectroscopie UV-visible est l'une des méthodes continues les plus fiables et les plus utilisées pour mesurer les composés traces de l'atmosphère dans le domaine visible (400-500nm) [3]. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm [4].

IV.4 Etude expérimentale de la réaction de l'oxydation

IV.4.1 Choix de masse : on a mis un volume de colorant et d' H_2O_2 , Une série d'expérience a été menée avec différentes masses allant de 0.001 à 0.5 g pour les quatre échantillons tout en gardant les autres paramètres constantes. Les résultats de l'absorbance en fonctions de la masse sont données dans les tableaux (IV.1.2.3.4) :

Echantillon 2 :

Tableau IV.1 : absorbance de l'échantillon 2 pour le choix de la masse

Masse (g)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5
A (μ m)	0.138	0.142	0.162	0.070	0.141	0.101	0.098
R (%)	94.218	94.051	93.213	97.067	94.093	95.768	95.894



Figure IV.1 : la décoloration par l'échantillon 2 pour le choix de la masse

Echantillon 3 :

Tableau IV.2 : absorbance de l'échantillon 3 pour le choix de la masse

Masse(g)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5
A(μ m)	0.167	0.107	0.119	0.092	0.099	0.137	0.140
R(%)	93.003	95.517	95.014	96.145	95.852	94.260	94.134



Figure IV.2 : décoloration par l'échantillon 3 pour le choix de la masse

Echantillon4 :

Tableau IV.3 : absorbance de l'échantillon 4 pour le choix de la masse

Masse(g)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5
A(μm)	0.195	0.143	0.170	0.131	0.174	0.155	0.144
R(%)	91.830	94.009	92.878	94.511	92.710	93.506	94.888



Figure IV.3 : décoloration par l'échantillon 4 pour le choix de la masse

Echantillon 5 :

Tableau IV.4 : absorbance de l'échantillon 5 pour le choix de la masse

Masse(g)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5
A(μm)	0.09	0.106	0.137	0.162	0.083	0.250	0.103
R(%)	96.229	95.559	94.260	93.213	96.522	89.526	95.684



Figure IV.4 : décoloration de l'échantillon 5 pour le choix de la masse

D'après les résultats obtenus dans les tableaux ci-dessus notre choix est porté sur la masse 0.05g qui correspond au maximum d'absorbance avec un rendement moyen de 95%

Remarque :

On conclut que les deux échantillons 2 et 4 sont choisis pour le reste du travail.

IV.4.2 Effet de l'ajout de l'oxydant H_2O_2 (20V)

Pour étudier l'effet de l'ajout de l'oxydant H_2O_2 , une série d'expériences a été menée à différentes concentrations de H_2O_2 comprises entre 30 et 50 mM à une température de 20°C.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants :

Echantillon 2 :

Tableau IV.5 : absorbance de l'échantillon 2 pour l'effet de la concentration d' H_2O_2 .

[H_2O_2]	30	35	40	45	50
A(μ m)	0.117	0.132	0.033	0.024	0.105
R(%)	95.098	94.470	98.617	98.994	95.601

Echantillon 4 :

Tableau IV.6 : Absorbance de l'échantillon 4 pour l'effet la concentration d' H_2O_2 .

[H_2O_2]	30	35	40	45	50
A(μ m)	0.160	0.141	0.185	0.134	0.186
R(%)	90.741	94.093	92.249	94.386	92.207

D'après les résultats obtenus dans les tableaux (IV.5 .6), le taux de décoloration de MV est meilleur à 45 mM, qui correspond à un rendement de 98.994% pour l'échantillon 2 et 94.386% pour l'échantillon 4.

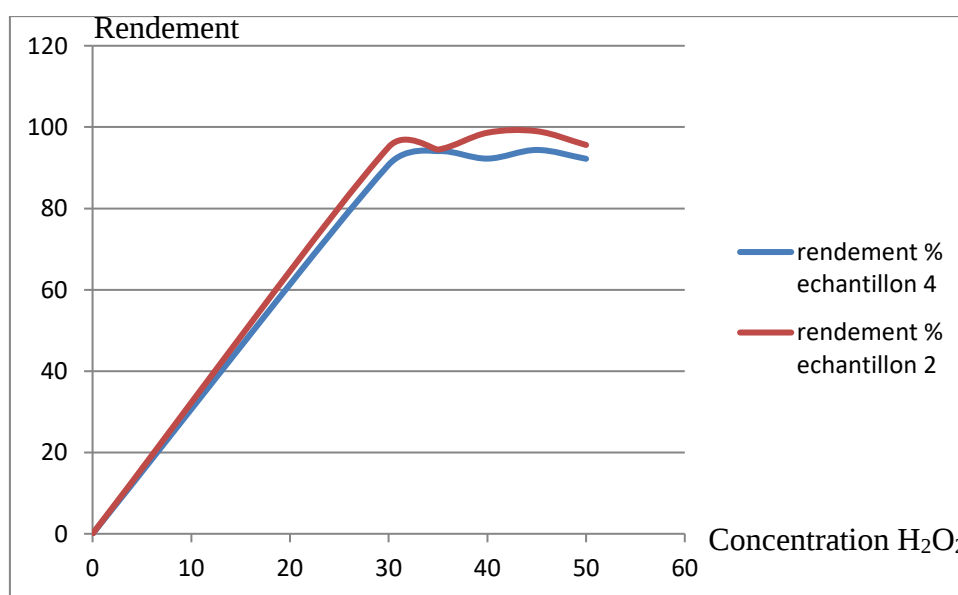


Figure IV.5 : rendement en fonction de la concentration d' H_2O_2

IV.4.3 Effet de temps :

La connaissance des étapes cinétiques dans le processus d'oxydation présentent un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un catalyseur dans une opération industrielle fondée sur plusieurs facteurs. Il est ainsi utile de déterminer et suivre la conversion du colorant MV. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de temps.

temps	5	10	15	20	30	45	60	75	90	105	120
Ech2	0.148	0.148	0.031	0.124	0.144	0.128	0.106	0.045	0.134	0.098	0.090
R	93.79	93.79	98.70	94.80	93.96	94.63	95.55	98.11	94.38	95.89	96.22
Ech4	0.064	0.133	0.153	0.128	0.047	0.52	0.50	0.50	0.067	0.131	0.048
R	97.31	94.42	93.59	94.63	98.03	97.82	97.90	97.90	97.19	94.51	97.98

Les résultats obtenus dans le tableau **IV.7** indiquent que le taux de décoloration augmente considérablement avec le temps de réaction.

Le temps de réaction nécessaire pour une dégradation assez complète de MV est de 15 min pour le 2^{ème} échantillon et 30 min pour le 4^{ème}.

Nous pouvons noter que la vitesse d'oxydation du colorant MV par le réactif de Fenton est très rapide. Elle s'arrête pratiquement après un quart à une demi-heure de réaction. Cela est dû à la rapidité de la réaction de décomposition du H_2O_2 et à la forte réactivité des radicaux hydroxyles de la réaction ($OH\cdot$).

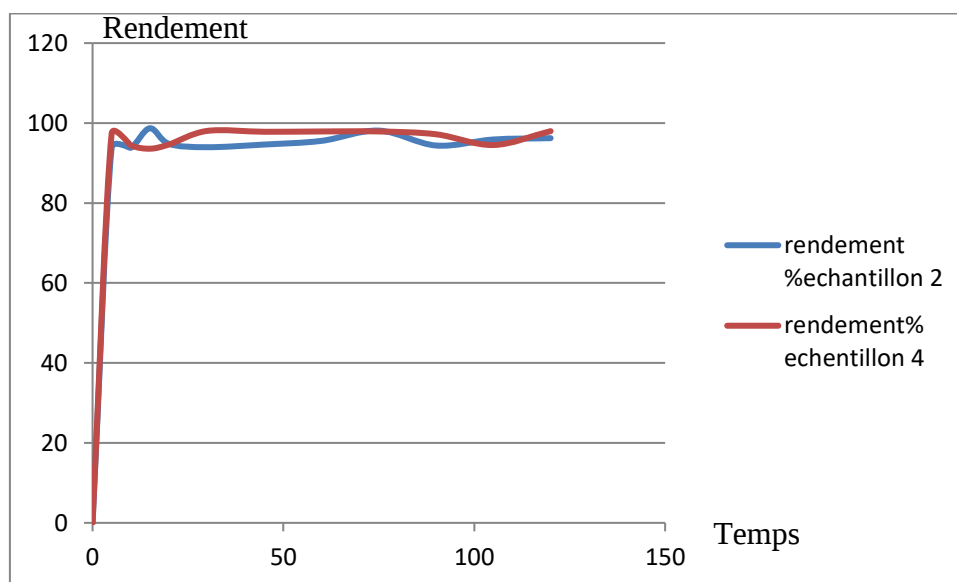


Figure IV.6 : Le rendement en fonction du temps.

IV.4.4 Effet de masse :

Une série d'expérience a été menée avec différentes masses allant de 0,01g jusqu'à 0,1g pour les deux échantillons pour savoir la quelle de ses masses nous donnera des bons rendements.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.8 : absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de masse

Masse	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1
Ech2	0.178	0.199	0.069	0.134	0.065	0.161	0.070	0.182	0.122	0.164
R	92.542	91.663	97.109	94.386	97.276	93.255	97.067	92.375	94.888	93.129
Ech4	0.198	0.123	0.101	0.081	0.035	0.028	0.137	0.120	0.137	0.140
R	91.705	94.847	95.768	96.606	98.533	98.826	94.260	94.972	94.260	94.134

D'après les résultats obtenus dans le tableau **IV.8** la valeur optimale de masse est de 0.05 g pour l'échantillon 2 qui atteint un rendement de 97.27%.

Pour l'échantillon 4 la masse est de 0.06g pour un rendement 98.826%.

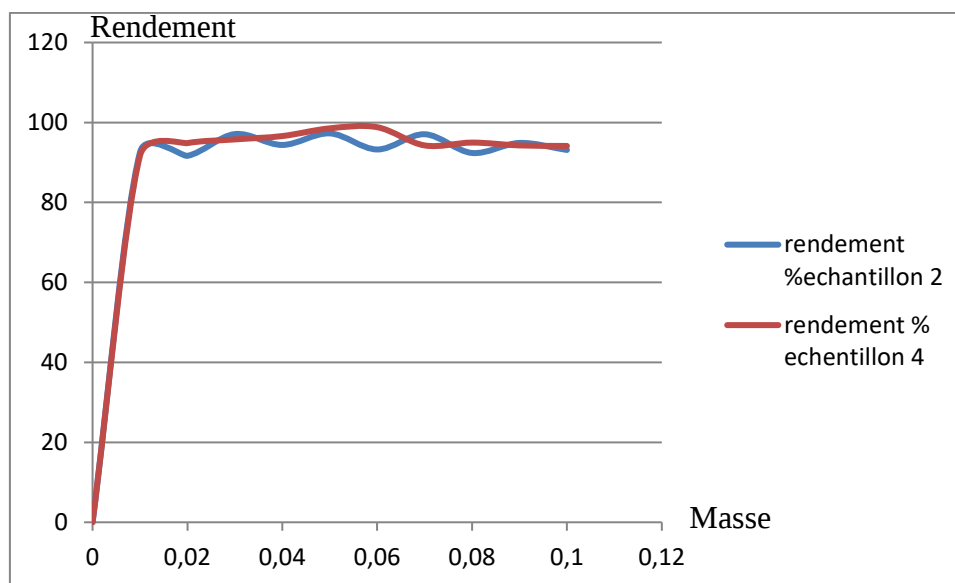


Figure IV.7 : Rendement en fonction de la masse.

IV.4.5 Effet de concentration :

Les expériences menées avec différentes concentrations de colorant allant de 10mg/L jusqu'à 100mg/L pour les deux échantillons tout en gardant les autres paramètres constants.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.9: absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de concentration.

C	10	20	40	60	80	100
Solution mère	0.667	0.720	0.882	1.601	1.752	1.842
A(Ech 2)	0.134	0.122	0.112	0.093	0.138	0.137
R	94.386	94.888	95.307	96.103	94.218	94.260
A(Ech 4)	0.080	0.098	0.065	0.114	0.142	0.108
R	96.648	95.894	97.276	95.224	94.051	95.475
V	2.5	5	10	15	20	25

Les résultats obtenus ci-dessus dans le tableau **IV.9** indique que l'oxydation est meilleure aux concentrations respectives en MV de 60mg/L pour l'échantillon 2 et 40mg/L pour l'échantillon 4.

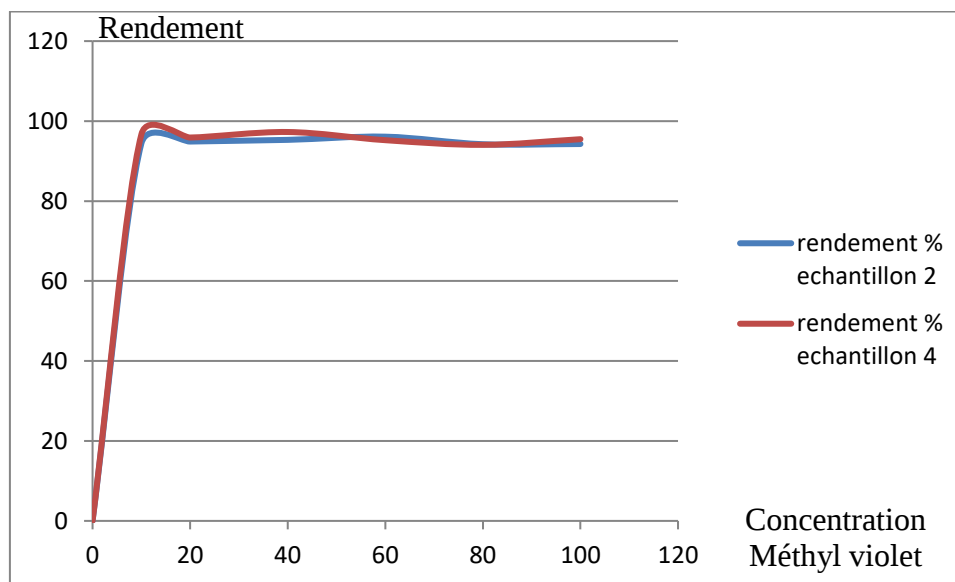


Figure IV.8 : rendement en fonction de la concentration du méthyle violet.

IV.4.6 Effet de pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude expérimentale en phase liquide car il peut influencer à la fois les quantités adsorbées et le mécanisme d'oxydation. Dans cette étude, le colorant textile utilisé a été étudiée sur une gamme de pH de 2 à 12. Le pH a été ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique HCl (0,01 M) ou de la soude NaOH (0,01 M) avec un pH-mètre préalablement étalonné. Sous ces conditions de pH, une masse de 0.05 g du matériau a été ajoutée à 50mL de la solution de colorant. Après l'établissement de l'équilibre pendant 60 minutes, la solution a été filtrée afin d'éliminer toute trace des matériaux.

Acide HCl 0.1M :

Tableau IV.10: absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet d e pH acide

V hcl		1ml	2ml	3ml	4ml
S.M	pH	2.371	1.460	1.182	1.080
	A	2.136	2.385	2.366	2.039
A(Ech2)	pH	12.166	11.759	11.610	11.450
	A	0.086	0.052	0.064	0.144
	R	96.397	97.821	97.318	93.967
A(Ech 4)	pH	12.162	12.026	11.755	11.935
	A	0.083	0.086	0.074	0.057
	R	96.522	96.397	96.899	97.612

Basique NaOH 0.1M

Tableau IV.11: absorbance des échantillons 2 et 4 pour l'effet de pH basique

V NaOH		1ml	2ml	3ml	4ml
S.M	pH	12.278	12.510	12.636	12.670
	A	0.546	0.357	0.235	0.301
	R	77.126	85.043	90.155	87.390
A(Ech2)	pH	12.407	12.527	12.654	12.710
	A	0.154	0.084	0.094	0.037
	R	93.548	96.480	96.062	98.449
A(Ech 4)	pH	12.550	12.654	12.686	12.760
	A	0.049	0.129	0.076	0.057
	R	97.947	94.595	96.816	97.612

D'après les résultats obtenus dans les tableaux **IV.10, 11**., Le meilleur rendement pour l'échantillon 2 est de 98.449% en milieux très basique de même pour l'échantillon 4 meilleure rendement correspond a 97.947% dans le milieu basique, ce qui prouve que nos échantillons fonctionne mieux au milieu basique mais sa n'empêche que même au milieu basique faiblement acidifié par l'ajout d'HCl les rendements était satisfaisons entre 93 et 97%.

IV.4.7 Effet de température :

La température dépend fortement le processus de l'oxydation catalytique des composés organiques, Une série d'expérience a été menée avec différentes températures allant de 5 à 70°C pour les deux échantillons tout en gardant les autres paramètres constantes.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.12: absorbance des échantillons 2 et 4 pour le choix de la température

T°	5	10	20	30	45	60	70
A(Ech2)	0.225	0.115	0.033	0.053	0.094	0.056	0.040
R	90.573	95.182	98.617	97.779	96.062	97.653	98.324
A(Ech4)	0.175	0.086	0.131	0.058	0.166	0.102	0.100
R	92.668	96.397	94.511	97.570	93.045	95.726	95.810

D'après les résultats obtenus dans le tableau **IV.12**: Il a été montré que les faibles températures opératoires ($T < 15^{\circ}\text{C}$) ralentissent la cinétique de dégradation des polluants organiques. Ainsi que les températures relativement élevées ($T > 50^{\circ}\text{C}$) ont un impact négatif sur la réaction en favorisant la décomposition d' H_2O_2 en O_2 et H_2O . Donc, une température proche de l'ambiante ($T = 20\text{-}30^{\circ}\text{C}$) est la température la plus appropriée.

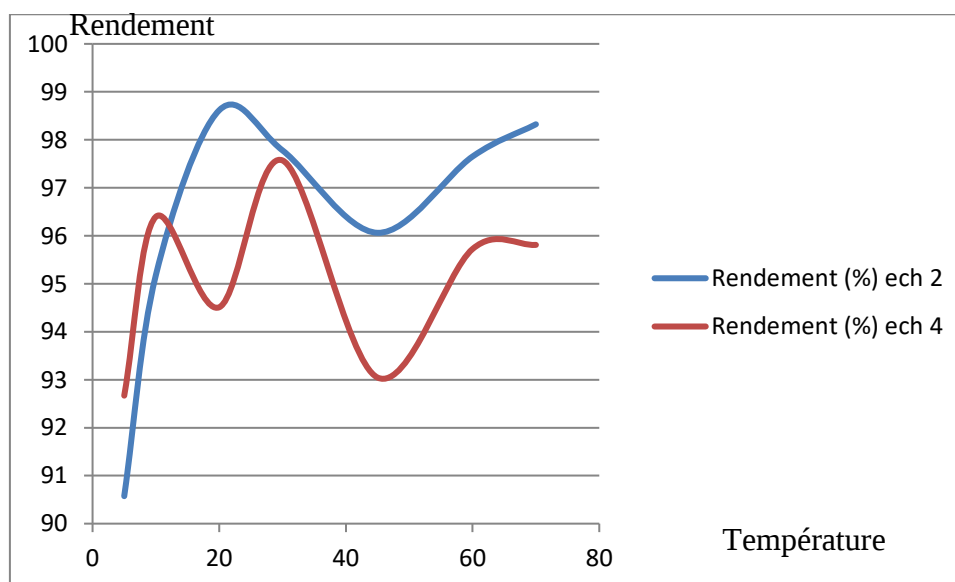


Figure IV.9 : Effet de la température sur l'oxydation catalytique du MV.

IV.5 Conclusion :

La décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par le fer en vue de générer des espèces radicalaires ($\text{HO}^\bullet$) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [5]. Selon la littérature, les radicaux libres $\text{OH}^\bullet$ ont un caractère électrophile très marqué, les composés organiques substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent effectivement la formation de composés intermédiaires hydroxylés suite à une réaction électrophile [6,7]. Plusieurs études ont été faites pour l'oxydation catalytique des colorants, impliquant la formation de sous-produits di-hydroxylés conduisant généralement aux acides carboxyliques [8,9].

D'après les résultats obtenus dans cette partie, les meilleures conditions optimales étudiées pour l'oxydation sont comme suite :

Condition meilleur pour échantillon 2 :

m= 0.05 g temps = 15 min $T^\circ = 20^\circ\text{C}$

On réalisant l'expérience en regroupant ces conditions optimaux l'Absorbance était $A = 0.098$

Condition meilleur pour échantillon 4 :

m= 0.05 g temps = 30 min $T^\circ = 30^\circ\text{C}$

On réalisant l'expérience en regroupant ces conditions optimaux l'Absorbance était $A = 0.130$

Référence

- [1] Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation (Doctoral dissertation, Limoges).
- [2] Hayat Herbache, AminaRamdani, AsmaaMaghni, ZoubidaTaleb, SafiaTaleb, Emilia Morallon&RachidBrahmi, Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 20511–20519.
- [3] Bendou, S. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture (Doctoral dissertation).
- [4] Hakkoum, A. (2010). Dépôt de particules d'or sur argiles préparation, caractérisation et application catalytique.
- [5] Hayat Herbache,¹ Amina Ramdani,^{1,2} Zoubida Taleb,¹ Ramiro Ruiz-Rosas, Safia Taleb,¹ Emilia Morallón,³ Laurence Pirault-Roy,⁴ Noredine Ghaffour, Catalytic degradation of O-cresol using H₂O₂ onto Algerian Clay-Na, *Water Environment Research* • 91: 165–174, 2019.
- [6] P. Marcus, É. Protopopoff, V. Maurice Surface chemistry and passivation of metals and alloys, in: *mechanics - microstructure - corrosion coupling: concepts, experiments, modeling and cases* Elsevier (2019), pp. 91-120
- [7] Séverin N'goranEroi, Aimé SergeEllo, DonourouDiabaté, Diby Benjamin Osseonon, Heterogeneous WO₃/H₂O₂ system for degradation of Indigo Carmin dye from aqueous solution, *South African Journal of Chemical Engineering* Volume 37, July 2021, Pages 53-60.
- [8] Hossein Masoumbeigi , Abbas Rezaee, Removal of Methylene Blue (MB) dye from synthetic wastewater using UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Journal of Health Policy and Sustainable Health* Vol. 2, No. 1, Winter 2015 Pages: 160-166.
- [9] Dj. Bousalah, A. R. Yeddou, M. Hachemi, B. Nadjem, Removal of methylene blue in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated alumina, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* August edition Vol.5. No 2.(2019) 983- 989.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les traitements biologiques et physico-chimiques ne sont plus alors suffisants pour la dépollution pour cela il est nécessaire de développer des nouveaux procédés de traitement plus efficaces on cite les procédés d'oxydation avancée (POA).

Les procédés d'oxydation avancée (POA) qui reposent sur la formation des radicaux OH qui jouent le rôle d'un oxydant important dans les réactions d'oxydation.

Le présent travail a pour but de valoriser les débris de brique de la région de Saïda, comme catalyseur et afin d'élimination du colorant cationique (méthyle violet) en solution aqueuse qui est un colorant à plusieurs utilisations industrielles en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à températures modérées par les procédés d'oxydation avancée (POA) à savoir : le procédé fenton.

Cette étude a nécessité l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses : la spectroscopie infra rouge (IR), la spectroscopie à fluorescence (XRF) et même la spectromètre UV solide.

Selon les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses Les spectres de spectroscopie infra-rouge présentaient presque les mêmes bandes qui caractérisent un matériau contenant du silicium, de l'aluminium et du fer. La bande d'étirement autour de $3800-3600\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée au groupe silanol (groupes Si-OH). Les bandes à 2900 et 2800 sont attribuées à la bande d'étirement asymétrique et symétrique des groupes alkyle. La bande de flexion physisorbée d'OH est à 1600 cm^{-1} , la bande d'étirement des groupes siloxane est d'environ 1000 cm^{-1} , et la bande de vibration de l'oxyde métallique apparaît à 500 cm^{-1} .

Dans la partie microbienne, Les résultats témoignent sur les différentes zones d'inhibition enregistrées sur les différentes espèces objets d'étude. Donc il est clair que nos échantillons exercent une activité inhibitrice avec des valeurs de l'ordre de 16 mm et 15 mm avec les échantillons 2 et 4, respectivement. Parallèlement, des résultats témoignent sur les différentes zones d'inhibition enregistrées sur les différentes espèces objets d'étude.

L'étude de la dégradation et l'oxydation de méthyle violet MV par le procédé Fenton à donner les paramètres influençant sur l'oxydation tels que, la masse du matériau (brique-Fe-NaOH), le pH, l'ajout de H_2O_2 et la température avant et après oxydation de MV.

D'après les résultats obtenus notre choix est porté sur la masse 0.05 g qui correspond au maximum d'absorbance. et même l'expérience a montré que la concentration maximale est de 60 mg/L pour l'échantillon 2 et 40 mg/L pour l'échantillon 4.

Conclusion Générale

En opérant sous des conditions optimales de concentration en Fe^{2+} , de concentration en oxydant H_2O_2 et de température, pour faire le suivi de la dégradation de méthyle violet, les résultats donne un temps de réaction nécessaire pour une dégradation assez complète de MV est de 15 min pour le 2eme échantillon et 30min pour le 4eme.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés fenton est efficaces pour la dégradation du méthyle violet, Enfin l'élimination des colorants sont mieux important par les procédés d'oxydation avancée comparant par des traitements chimiques, et biologiques à cause de leur sélectivité et stabilité.