

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**

**Faculté des Sciences de l'ingénieur**

Département de génie des procédés



**MEMOIRE DE MASTER :**

Spécialité : Matériaux et produits organiques Industrielles

**ETUDE DE LA DEGRADATION DE LA  
RHODAMINE 6G PAR LES PROCEDES  
FENTON ET PHOTO - FENTON EN MILIEU  
HOMOGENE ET HETEROGENE : INFLUENCE  
DE LA NATURE DU CATALYSEUR ET DE LA  
PRESENCE DU ZINC**

Fait par :

Mme BOUABIBSA NAZIHA

Dirigé par :

Pr H.KHALAF (Promoteur)  
Mr D.TABET (Co-promoteur)

Blida, Juin 2015

## ملخص

ترتكز هذه الدراسة على تطبيق عملية الفوتوفنتون في طوريه المتجانس و غير المتجانس لمعالجة الملون ردمين(R6G)

تم تطبيق تفاعل الفوتوفنتون في طوره المتجانس لأكسدة الملون R6G ,حيث تم اضافة المحفزات (أيونات الحديد الثنائية- أيونات الحديد الثلاثية- أيونات الحديد الثنائية و الثلاثية ) في ظروفها المثالية من اجل تحسين اداء هذا التفاعل . الجمع بين ايونات الحديد الثنائية و الثلاثية ادى الى الاختفاء التام للملون (R6G) بعد 5 دقائق فقط.

وفي مرحلة أخرى من هذا العمل، تم استعمال مفاعل الفنتون بثلاث كفاءات مختلفة محمولا على الطين (Mont- $Fe^{3+}$ ، Mont- $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ ، Mont/ $Fe_3O_4$ ). اثبتت الدراسة من خلال المقارنة بين الثلاث محفزات المستعملة في أكسدة الملون (R6G) الى نجاعتها بنسبة اكبر باستخدام المحفز (Mont- $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ ) حيث بلغت نسبة فقدان R6G للونه 99,99 % في ظرف 10 دقائق.

الكلمات الرئيسية: عمليات الأكسدة المتقدمة، فوتوفنتون، جذور الهيدروكسيل، التعدين، ملون، منتموريلونيت

## Résumé

Cette étude porte sur l'application du procédé photo-Fenton en phase homogène et hétérogène pour la dégradation du colorant R6G.

La réaction de photo-Fenton en phase homogène a été utilisée pour l'oxydation du colorant R6G. Différents catalyseurs ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ ) ont été ajoutés dans leurs conditions optimisées afin d'améliorer les performances de cette réaction. La combinaison des deux ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  a permis la disparition totale du R6G après seulement 5min.

La réaction a été étudiée également sous sa forme hétérogène. Le réactif de Fenton a été supporté sur une matrice argileuse sous trois différentes formes. L'un des catalyseurs a permis de dégrader 99,9% de R6G au bout de 10 min.

**Mots clés :** Procédés d'oxydation avancée, photo-Fenton, Radicaux hydroxyles, Minéralisation, colorant, Montmorillonite.

## **Abstract**

This study concerns on the application of photo-Fenton process in homogeneous and heterogeneous phase for degradation R6G dye.

The photo-Fenton reaction in a homogeneous phase has been applied to the oxidation of R6G dye. Different catalysts ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ ) were added to their conditions optimized to improve the performance of this reaction. The combination of two ions  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  has the complete disappearance of R6G after only 5 minutes.

The reaction was also studied in its heterogeneous form. Fenton's reagent was supported on a clay matrix in three different forms. One of the catalysts has allowed to degrade R6G of 99.9% after 10 min.

**Key words:** advanced oxidation processes, photo-Fenton, hydroxyl radicals, Mineralization, dye, Montmorillonite.

## Remerciements

Louange à Dieu. Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de génie des procédés de l'université de BLIDA 1. Je tiens à remercier tout d'abord le professeur H. KHALAF, professeur à l'université de BLIDA 1, pour m'avoir encadré et acceptée dans son équipe, son aide inestimable, sa compétence, sa grande expérience et les conseils qu'il m'a prodigué et m'a permis de conduire ce modeste travail jusqu'à son terme.

Je saisis cette occasion pour remercier vivement Monsieur Tabet Djamel, chargé de cours à l'université de BLIDA 1, pour son aide à corriger ce mémoire et améliorer sa qualité et son immense soutien dans les derniers moments.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury qui m'honneur de juger ce travail.

Je voudrais également remercier tous les enseignants et les employés du département de génie des procédés pour leur collaboration et leur aide.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur A. Gouri pour son aide à la réalisation des analyses DRX.

Je ne saurais terminer sans remercier vivement Monsieur AITBENHAMOU Nabil Ingénieur au CRAPC et attaché au laboratoire de génie chimie de l'université de BLIDA 1 et Mme LAKHALI SAMIA, *technicien supérieur* au CRAPC et attachée au laboratoire de génie chimie de l'université de BLIDA 1 pour leur collaboration, leur aide, leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail

## Table des matières

RESUME .....	1
REMERCIEMENTS .....	3
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX .....	9
INTRODUCTION.....	12
CHAPITRE I LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAL .....	13
I-1. Historique des colorants.....	14
I-2. Définition des colorants .....	14
I-3. Nomenclature.....	15
I-4. Classification des colorants.....	15
I-4-1. Colorants utilisées dans le textile.....	15
I-4-1-1. Classification chimique .....	16
I-4-1-2. Classification tinctoriale .....	17
I-4-2. Colorants utilisées dans l'alimentation.....	19
I-5. Toxicité des colorants .....	19
I-5-1. Toxicité par les rejets industriels .....	19
I-5-2. Toxicité par les colorants alimentaires.....	19
I-6. LÉGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT .....	20
I-7. METHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS .....	21
I.7.1 Méthodes conventionnelles .....	21
I.7.2 Procédés d'oxydation avancées .....	22
I.7.2.1. Définition et Principe de base.....	22
I.7.2.2.Réactivité des radicaux hydroxyles HO <sup>•</sup> .....	22
I.7.2.3.Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles .....	24
I.7.2.4. La chimie des POAs .....	24
I.8. CONCLUSION.....	26
CHAPITRE II LE PROCEDE FENTON .....	27
II-1. HISTORIQUE DE LA REACTION FENTON .....	28
II.2. LE PROCESSUS FENTON HOMOGENE .....	28
II.2.1.Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	30
i) Effet de la concentration des réactifs – rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/ [Fe <sup>2+</sup> ] .....	30
ii) Effet du pH.....	31

iii) Effet de la température .....	31
II.2.2. Inconvénients du système Fenton.....	31
II.3.LE PROCESSUS PHOTO-FENTON HOMOGENE.....	32
II.3.1.Avantage du procédé Photo Fenton.....	33
II.3.2.Inconvénients du procédé Photo Fenton.....	34
II.4. GENERALITES SUR LE PROCESSUS FENTON HETEROGENE .....	34
II.4.1.Le mécanisme du FENTON hétérogène.....	35
II.5. ELECTROCHIMIE INDIRECTE : PROCEDE ELECTRO-FENTON .....	36
CHAPITRE III LES ARGILES ET LES PRODUITS PONTES .....	38
III.1. INTRODUCTION .....	39
III.2. ETUDE MICROSTRUCTURALE.....	40
III.3. STRUCTURE MOLECULAIRE MICROSCOPIQUE DES ARGILES .....	40
III.4. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES MINERAUX ARGILEUX.....	43
III.4.1. La Capacité d'échange cationique (CEC) .....	43
III.4.2. La densité de charge spécifique $\sigma$ .....	43
III.5. CLASSIFICATION DES ARGILES .....	44
III.6. LA BENTONITE ET PRODUITS DERIVES.....	45
III.6.1. Aperçu général sur la bentonite .....	45
III.6.2. Domaines d'applications.....	46
III.6.3. Gisements de bentonite en Algérie .....	46
III.6.4. Les argiles intercalées et les techniques de pontage.....	46
Chapitre IV MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES .....	49
IV.1 INTRODUCTION.....	51
IV.2 MATERIELS ET METHODES DE CARACTERISATION .....	51
IV.2.1 Produits et appareils .....	51
IV.2.1.1Produits .....	51
IV.2.1.2 Appareillages.....	51
IV.2.2 Méthodes d'analyse des solutions traitées .....	52
IV.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis) .....	52
IV.2.3 Méthodes de caractérisation des nanocomposites .....	53
IV.2.3.1 Diffraction de rayons X (DRX) .....	53
IV.3 SYNTHESE DES CATALYSEURS.....	54
IV.3.1 Traitement et Purification de la bentonite.....	54
IV.3.2 Préparation du Catalyseur Mont-Fe <sup>3+</sup> .....	57

IV.3.2.1 Préparation du poly cation hydroxy-ferrique (PCHF).....	57
IV.3.2.2 Insertion du polymère cationique dans l'espace interfolié de la montmorillonite .....	57
IV.3.3 Préparation du catalyseur Mont-Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>2+</sup> .....	59
IV.3.3.1 Préparation du polycation hydroxy-Ferrique PCHF .....	59
IV.3.3.2 Préparation d'une solution Ferreuse .....	59
IV.3.3.3 Insertion du PCHF et des ions Ferreux dans l'espace interfolier de la .....	59
IV.3.4 Préparation du catalyseur Mont/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	60
IV.3.4.1 Synthèse de Montmorillonite/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanocomposites .....	60
IV.4 MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE PHOTO-FENTON .....	61
IV.4.1 Dispositif de l'installation .....	61
IV.4.2 Choix de colorant à étudier.....	63
IV.4.3 Effet du rayonnement UV sur le colorant (photolyse) .....	63
IV.4.4 Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le colorant .....	64
IV.4.5 Effet de catalyseur et de l'UV sur le colorant .....	64
IV.4.6 Effet de la réaction de Fenton sur le colorant .....	64
IV.4.7 Mise en œuvre de la réaction de photo-Fenton en phase homogène .....	64
IV.4.7.1 Système (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	64
IV.4.7.1.1 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation du R6G par le procédé photo- Fenton en phase homogène.....	65
IV.4.7.2 Système (Fe <sup>3+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	66
IV.4.7.3 Système (Fe <sup>3+</sup> - Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	66
IV.4.8 Mise en œuvre de la réaction photo-Fenton en phase hétérogène .....	66
IV.4.8.1 Effet du Zinc sur le catalyseur Mont-Fe <sup>3+</sup> .....	66
Chapitre V RESULTATS ET DISCUSSION .....	67
V.1 INTRODUCTION .....	68
V.2 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX) .....	68
V.3 ESSAIS PRELIMINAIRES.....	70
V.3.1 Tests de photolyse.....	70
V.3.2 Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le colorant.....	71
V.3.3 Effet du catalyseur et de l'UV sur le colorant .....	71
V.3.4 Effet de la réaction de Fenton .....	72
V.4 REACTION PHOTO-FENTON DU R6G EN PHASE HOMOGENE.....	72
V.4.1 Effet du pH .....	72
V.4.2 Effet de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	74

V.4.3 Effet de la concentration de $Fe^{2+}$ .....	75
V.4.4 Réaction photo-Fenton du R6G par le Système $Fe^{3+} / H_2O_2 / UV$ .....	75
V.4.5 Réaction photo- Fenton du R6G par le Système $Fe^{3+} - Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$ .....	76
V.4.6 Etude comparative des trois procédés .....	76
V.5 REACTION PHOTO-FENTON DU R6G EN PHASE HETEROGENE .....	78
V.5.1 Réaction photo-Fenton du R6G catalysée par Mont- $Fe^{3+}$ .....	78
V.5.2 Réaction photo-Fenton du R6G catalysée par Mont- $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ .....	79
V.5.3 Réaction photo-Fenton du R6G catalysée par Mont- $Fe_3O_4$ .....	79
V.5.4 Effet de l'ajout de Zinc sur la photo-dégradation du R6G catalysé par le Mont- $Fe^{3+}$ .....	80
V.5.5 Etude comparative de la réaction photo-Fenton en phase hétérogène. ....	82
Conclusion generale .....	84
Liste des abreviations .....	85
Annexe .....	87
References Bibliographiques .....	88

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1: Caractéristiques du radical OH <sup>•</sup>	24
Figure 11.1 : Schéma des réactions chimiques dans le processus photo-Fenton.	34
Figure II.2 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton.	38
Figure III.1: Feuillet tétraédrique .	41
Figure III.2: Feuillet octaédrique .	41
Figure III.3 : structure de la Kaolinite.	42
Figure III.4: Structure schématique de la Montmorillonite .	43
Figure III.5 : Méthodes de préparation des Argiles pontée	48
Figure IV.1: Description schématique de la purification de la bentonite .	56
Figure IV.2 : Description schématique du protocole d'intercalation du catalyseur Mont-Fe <sup>3+</sup>	58
Figure IV.3 : Description schématique du protocole d'intercalation du catalyseur Mont-Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>2+</sup>	60
Figure IV.4 : Description schématique du protocole d'intercalation du catalyseur Mont/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	61
Figure IV.5 : Schéma descriptif de l'installation.	62
Figure V.1 : Diffractogramme de la bentonite brute.	69
Figure V.2 : Diffractogramme du produit Mont-Na	69
Figure V.3 : Diffractogramme des argiles modifiées.	70
Figure V.4 : Photolyse du colorant R6G .	70
Figure V.5 : Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le colorant.	71
Figure V.6 : Effet du catalyseur et de l'UV sur le colorant.	71
Figure V.7 : Effet de la réaction de Fenton.	72
Figure V.8 : Oxydation du R6G par photo-Fenton : Effet du pH.	73
Figure V.9 : Oxydation du R6G par photo-Fenton : Effet de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	74
Figure V.10 : Oxydation du R6G par photo-Fenton : Effet de la concentration de Fe <sup>2+</sup> .	75
Figure V.11 : Oxydation du R6G par photo-Fenton par le système Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.	76
Figure V.12 : Oxydation du R6G par photo-Fenton par le système Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .	76
Figure V.13 : Etude comparative de l'Oxydation du R6G par photo-Fenton homogène .	77
Figure V.14 : Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe <sup>3+</sup> .	78

Figure V.15 : Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>2+</sup> .	79
Figure V.16 : Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	80
Figure V.17 : l'Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe <sup>3+</sup> -Zn .	81
Figure V.18 : Etude comparative de l'Oxydation du R6G par photo-Fenton à base Mont-Fe <sup>3+</sup> et Mont-Fe <sup>3+</sup> -Zn .	81
Figure V.19 : Etude comparative de l'Oxydation du R6G par photo-Fenton par : Mont-Fe <sup>3+</sup> , Mont-Fe <sup>3+</sup> -Zn, Mont-Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>2+</sup> , Mont-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	82
Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	15
Tableau I.2: Classification chimique des colorants	16
Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants	18
Tableau I.4: Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents textiles	20
Tableau I.5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.	21
Tableau I.6 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau .	23
Tableau I.7: Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA.	25
Tableau III.1: Caractéristiques des argiles	45
Tableau III.2 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces.	46
Tableau IV.1 : Produits utilisés.	51
Tableau IV.2 : Caractéristiques du colorant Rhodamine	63
Tableau V.1 : Etude comparative des quatre catalyseurs préparés au cours du traitement photo-Fenton du R6G.	82

## INTRODUCTION

---

L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays.

En outre, la pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis les 50 dernières années. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques, l'eau se retrouve ainsi polluée.

Depuis toujours, Le traitement biologique, technique largement appliquée pour la dépollution des eaux en zones urbaines ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent pour la plupart des composés organiques non biodégradables et/ou bactéricides et pour la plupart persistants. L'élimination de ces polluants toxiques est nécessaire avant que les eaux usées ne puissent être recyclées ou traitées dans une station d'épuration.

De nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité ( $E^{\circ} = 2,73 \text{ V}$ ).[1]

Les POAs incluent une variété de types d'oxydation tant en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène nous pouvons citer des systèmes comme : ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3 / \text{OH}^-$ ,  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/ \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  et pour la phase hétérogène :  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$ , etc.). Par ailleurs il existe d'autres procédés avancés utilisant l'électricité comme : l'électro-Fenton et la sonolyse.

# INTRODUCTION

---

Parmi ces processus, le système fer (II)/peroxyde d'hydrogène/UV, dénommé: processus photo-FENTON qui a récemment émergé comme une technologie très prometteuse en raison de son rendement et de sa rentabilité élevés, comparés à d'autres procédés avancés d'oxydation.

L'objectif principal de ce travail est de mettre en œuvre d'abord la réaction de photo-Fenton sur le colorant Rhodamine 6G ayant une grande stabilité chimique et très utilisé dans l'industrie textile en Algérie. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de ce colorant par deux voies différentes :

-La réaction de photo-Fenton qui appartient au domaine de la photocatalyse en milieu homogène. Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par les trois systèmes :  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Les paramètres influençant la réaction seront étudiés, notamment le pH, la concentration du réactif de Fenton.

- La réaction de photo-Fenton en milieu hétérogène. Nous synthétiserons des catalyseurs à base d'oxyde ferreux et ferrique supporté par une argile modifiée. Ce système a l'avantage de récupérer le catalyseur à la fin du traitement.

Ce manuscrit se compose de deux parties, à travers lesquelles, nous présentons d'abord, dans la première partie une synthèse bibliographique, réuni en trois chapitres :

Le premier chapitre couvre l'essentiel des données bibliographiques concernant les différentes sortes de colorants utilisés dans le domaine alimentaire et textile et leurs impacts environnementaux ainsi que leurs méthodes de traitement. Le deuxième chapitre, décrira en détaille le procédé de Fenton et photo-Fenton en phase homogène et hétérogène passant à l'électro-Fenton. Dans le troisième chapitre, nous avons fait une étude théorique sur les argiles et les produits pontés.

La deuxième partie, relative à l'expérimentation est divisée en deux chapitres :

Le quatrième chapitre sera réservé aux matériels et méthodes utilisés lors de la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse physico-chimiques y seront présentés.

Nous exposons dans le cinquième chapitre, les résultats obtenus de la caractérisation des argiles pontées par la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la dégradation du colorant R6G par la réaction de photo-Fenton en phase homogène et hétérogène. A l'issue de ces travaux, une conclusion générale incluant les perspectives sera présentée.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine de l'alimentation et du textile. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

### I.1 HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais WILLIAM 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 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 Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991[1]. Et en 2008, selon l'information sur le web elle est estimée à plus de 1 500 000 ton /an.

### I.2 DEFINITION DES COLORANTS

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Les colorants sont des composés organiques, capables d'absorber certaines radiations lumineuses dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires.

Cette propriété résulte de l'introduction dans leurs molécules, certains groupes d'atomes dénommés chromophores (groupement qui lui confère de la couleur) ; les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes. Ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes (groupement qui permettent sa fixation). Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1 [2].

**Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [2].**

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

### **I.3 NOMENCLATURE**

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Color Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple: R = rougeâtre; J, Y ou G = jaunâtre; B = bleuâtre 2B= plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière).

### **I.4 CLASSIFICATION DES COLORANTS**

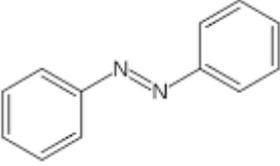
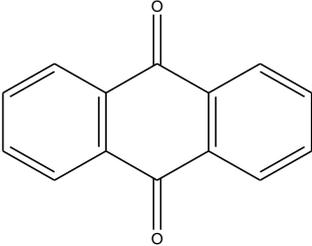
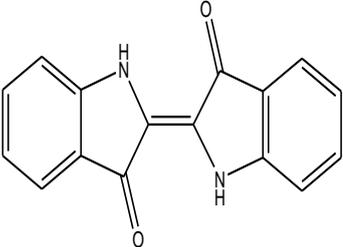
#### **I.4.1 Colorants utilisées dans le textile**

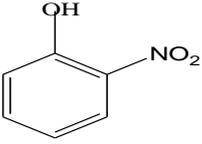
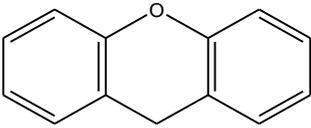
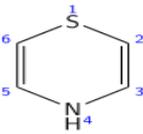
Les principaux de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuir, matières plastiques,.....etc.)

**I.4.1.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.2) [4].

**Tableau I.2: Classification chimique des colorants [4].**

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
<p><b>Azoïques</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, tris-azoïques, ... etc.;</li> <li>- Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques;</li> <li>- Constituent 50 % de la production mondiale des colorants;</li> <li>- Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ... etc.</li> </ul>
<p><b>Anthraquinoniques</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les plus importants après les colorants azoïques;</li> <li>- Forme générale dérivée de l'anthracène;</li> <li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino;</li> <li>- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge;</li> <li>- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>
<p><b>Indigoïdes</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'indigo;</li> <li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage;</li> <li>- Faible solidité à la lumière.</li> </ul>
<p><b>Polyméthiniques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique;</li> <li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>

<p><b>Nitrés et nitrosés</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un groupe nitro (<math>-\text{NO}_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés);</li> <li>- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>
<p><b>Xanthènes</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intense fluorescence;</li> <li>- Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>
<p><b>Thiazines</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>
<p><b>Phthalocyanines</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre;</li> <li>- Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>

#### **I.4.1.2 Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales :

**Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants [2, 4, 5].**

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
<b>Basiques ou cationiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques);</li> <li>- Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres;</li> <li>- Faible résistance à la lumière.</li> </ul>
<b>Acides ou anioniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates;</li> <li>- Affinité élevée aux fibres textiles;</li> <li>- Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
<b>Colorants de cuve</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau;</li> <li>- Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
<b>Directs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres;</li> <li>- Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton);</li> <li>- Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage</li> </ul>
<b>Colorants à mordant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</li> </ul>
<b>Réactifs</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines;</li> <li>- Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres;</li> <li>- Solubles dans l'eau.</li> </ul>
<b>Dispersés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très peu solubles dans l'eau;</li> <li>- Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>

### **1.4.2 Colorants utilisées dans l'alimentation**

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Color Index de 1924; est apparue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957 [4]. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des lettres SIN (par exemple SIN.100 à 199). Cependant, Leur utilisation touche des domaines tels que :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liquorice telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

### **I.5 TOXICITE DES COLORANTS**

#### **I.5.1 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 micro-organismes 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...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [4]

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

#### **I.5.2 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

## CHAPITRE I LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAL

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.

Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait [4]. LOCK (1959) a montré l'existence d'une réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, JUHLIN (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. GATELAIN(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant. L'érythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. CLEMENT a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérogènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérogènes.

### I.6 LÉGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau I.4 précise les limites réglementaires de ces rejets.

**Tableau I.4: Valeurs limites des paramètres des rejets d'effluents textiles [6].**

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites Anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO5	mg/L	150	200
DCO		250	300
Matières décantables		0.4	0.5
Matières non dissoutes		30	40
Oxydabilité permanganate		100 20	120 25

**I.7 METHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS**

**I.7.1 Méthodes conventionnelles**

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans l'industrie de textile sont résumées dans le (tableau I.5) [7].

**Tableau I.5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [7].**

<b>Technologie</b>	<b>Exemples</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Coagulation/ Floculation</b>	Alun, Chaux, FeCl <sub>3</sub> , Poly électrolytes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Équipement simple</li> <li>• Décoloration relativement rapide</li> <li>• Réduction significative de la DCO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de boues</li> <li>• Adjonction de produits chimiques nécessaire</li> <li>• Fonctionnement onéreux</li> <li>• Coagulants non réutilisables</li> <li>• Réduction spécifique de la couleur</li> <li>• Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO</li> </ul>
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation simple et rapide</li> <li>• Pas d'addition de produits chimiques</li> <li>• Faible consommation énergétique</li> <li>• Réduction de la couleur</li> <li>• Grands volumes traités</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissement important</li> <li>• Sélectif</li> <li>• Encrassement rapide des membranes</li> <li>• Pré et post traitements nécessaires</li> </ul>
<b>Adsorption</b>	Carbone activé, Silice,	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction efficace de la couleur</li> <li>• Technologie simple</li> <li>• Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissement et coûts de Fonctionnements élevés</li> <li>• Lent et limité en volume</li> <li>• Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible</li> <li>• Sélectif</li> <li>• Formation de boue</li> </ul>
<b>Oxydation chimique</b>  <b>Réduction chimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozone</li> <li>• Peroxyde d'hydrogène</li> <li>• Chloration</li> <li>• Chlorure d'étain, hydrosulphite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement de gros volumes</li> <li>• Diminution nette de la coloration</li> <li>• Décoloration rapide et efficace</li> <li>• Opération simple</li> <li>• Oxydant puissant</li> <li>• Décoloration efficace des azoïques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Investissements et coûts de fonctionnements très élevés</li> <li>• Efficacité limitée pour certains colorants</li> <li>• Produits d'oxydation inconnus</li> <li>• Coûts élevé</li> <li>• Produits d'oxydation inconnus</li> <li>• Formation des sous-produits.</li> <li>• Formation d'amines aromatiques</li> <li>• Dégradation incomplète</li> </ul>

<p><b>Procédés Biologiques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aérobie</li> <li>• Anaérobie</li> </ul>	<p>Approprié pour les colorants Insolubles</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction</li> <li>• Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spécifique à certains colorants</li> <li>• Décoloration variable</li> <li>• Grandes quantités de boue générées</li> <li>• Besoins énergétiques importants</li> <li>• Produits de dégradation inconnus</li> <li>• Beaucoup de produits toxiques non dégradés</li> <li>• Nécessite des grands réservoirs d'aération</li> </ul>
------------------------------------	--	---	---

**1.7.2 Procédés d'oxydation avancée**

Les divers processus conventionnels de traitement des eaux chimique, physique et biologique sont couramment appliqués, mais elles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète de matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminants d'une phase vers une autre. En fait, un autre type de procédé : les procédés d'oxydations avancées répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

**1.7.2.1 Définition et Principe de base**

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> en quantité suffisante à pression et à température ambiante pour oxyder les polluants, [8, 9,10, 11], leur durée de vie est très courte 10<sup>-9</sup> s [12].

Les POA présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire [13, 14, 15,16], ou encore le spectre visible de la lumière, [17,18, 19]. Un problème commun à l'ensemble des POA est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV). L'application de l'irradiation solaire dans certains cas réduit les coûts, mais cela n'est possible que pour les réactions de catalyse homogène et hétérogène utilisant des ions de fer [20]. Ces catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de 300 nm, condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire.

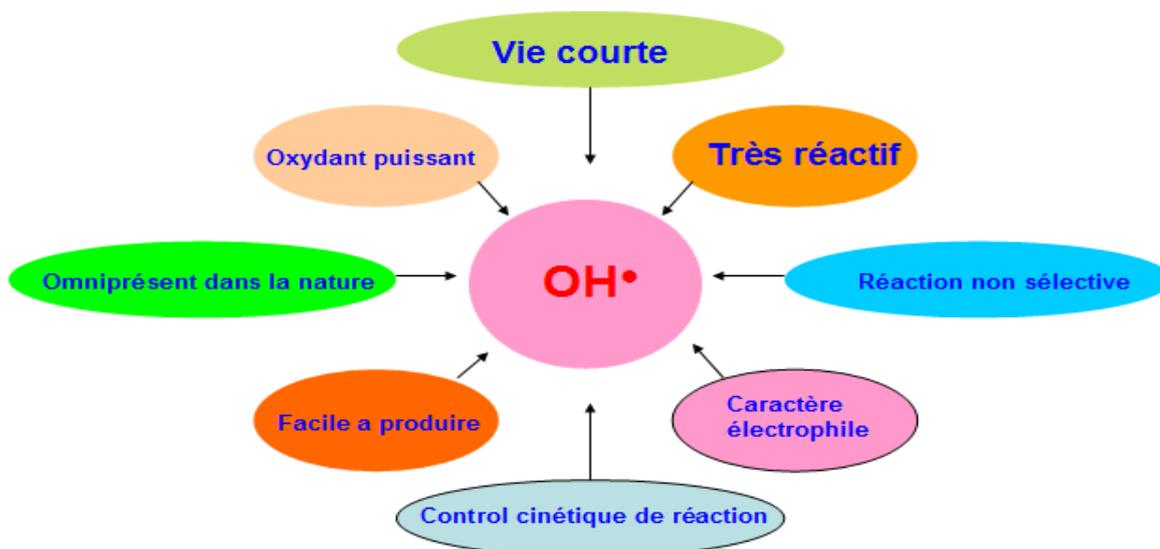
**1.7.2.2.Réactivité des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>**

Le radical OH<sup>•</sup> est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (**Tableau I.6**) C'est pourquoi l'oxydation par OH<sup>•</sup> a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

**Tableau I.6: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [21]**

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO <sup>•</sup>	2,8
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1,70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

Compte tenu de la forte réactivité du radical OH<sup>•</sup> sur de nombreuses classes de composés organiques, il se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cela peut représenter un inconvénient au niveau de certaines applications. Cette forte réactivité implique, de surcroît, une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu. A titre d'exemple, la durée de demi-vie du radical OH<sup>•</sup> en solution aqueuse, en présence d'un composé organique M ([M]<sub>0</sub> = 1 mM) ayant pour constante cinétique de réaction égale à 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> est de 6,9s. Sur la (**Figure I.1**) suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH<sup>•</sup>



**Figure I.1: Caractéristiques du radical OH<sup>•</sup>, [11]**

**I.7.2.3 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles**

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle HO· est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

**- Par abstraction d'un atome d'hydrogène:**



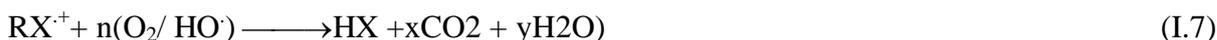
Le radical libre R· réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy ROO·, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant [21] :



**-Par addition électrophile sur la double liaison :**



**-Par transfert d'électrons :**



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondant. Atkinson et al. [21] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre **10<sup>6</sup>-10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>**, [22].

**I.7.2.4 La chimie des POAs**

Les POAs ont des similitudes remarquables qui se traduisent par la participation des radicaux d'hydroxyles dans la plupart des mécanismes de réactions. Ces radicaux sont extrêmement instables en raison de leur réactivité élevée. La concentration du radical (OH·), même à l'état d'équilibre est entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-12</sup> M. Compte tenu que le radical d'hydroxyle est une espèce instable et réactive, il doit être produit de façon continue par des réactions chimiques ou photochimiques.

Les séquences réactionnelles initiales simplifiées de chaque système sont représentées dans le (Tableau I.7)

**Tableau I.7: Séquences réactionnelles initiales simplifiées pour les principaux POA, [20].**

<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- / HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + H^+ \rightarrow O_2 + OH^\bullet$
<b>O<sub>2</sub>/UV</b>	$R \rightarrow R^* / R^* + O_2 \rightarrow R^\bullet + O_2^{\bullet-}$ $R-X + h\nu \rightarrow X^\bullet + R^\bullet / R^\bullet + O_2 \rightarrow R-O-O^\bullet \rightarrow$ Produits d'oxydations
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow H_2O_2^* \rightarrow 2 OH^\bullet$
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV</b>	Combinaison de séquences de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> /UV
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	$O_3 + h\nu \rightarrow O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D) / O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2^{hv} \rightarrow 2 OH^\bullet$
<b>H<sub>2</sub>O/UV (VUV)</b>	$H_2O + h\nu (\leq 190 \text{ nm}) \rightarrow H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^\bullet$
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup></b>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^\bullet + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV</b>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^\bullet + Fe^{3+} / Fe^{3+} + H_2O_2^{hv} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^\bullet$
<b>TiO<sub>2</sub>/UV</b>	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (h_{bv}^+ + e_{bc}^-) \rightarrow h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^\bullet$ $\rightarrow e_{bc}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$

Les principaux processus pour l'obtention de ces radicaux sont décrits ci-dessous [20] :

**a)- O<sub>3</sub> :** Dans le processus d'ozonation, deux manières d'oxydation sont considérées : la manière directe est basée sur la réaction entre l'ozone et le polluant, et la voie radicalaire, qui permet la réaction entre les radicaux (OH<sup>•</sup>) (Générés par la décomposition de l'ozone) et les composés organiques.

**b)- O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :** En ce système, les radicaux hydroxyles sont produits par une interaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. La réaction globale est :



**c)- UV :** Cette méthode est basée sur le remplacement des produits chimiques par un rayonnement UV. Cette énergie est absorbée par les molécules du réactif qui peuvent passer à un état excité et favoriser la réaction.

**d)- UV/O<sub>3</sub> :** L'énergie générée par rayonnement UV agit avec O<sub>3</sub>, la réaction globale est :



e)- **UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Le rayonnement doté d'une longueur d'onde inférieure à 400 nm est susceptible de décomposer les molécules H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, selon la réaction :



f)- **O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : C'est une méthode très puissante qui permet la minéralisation rapide et complète des polluants. C'est pour cette raison qu'elle est considérée comme étant le traitement le plus efficace pour les effluents les plus pollués.

g)- **Le réactif de FENTON** : Ce système consiste à produire les radicaux hydroxyles par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer (II). La réaction globale pour la production des (OH<sup>•</sup>) à pH acide est :



h)- **La photo-catalyse** : L'interaction entre un semi-conducteur et le rayonnement UV produit des paires de trou-électron sur la surface du semi-conducteur. Les porteurs des charges réagissent avec les composés organiques. Le semi-conducteur le plus souvent utilisé dans la photo-catalyse est le TiO<sub>2</sub>.

### I.8 CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels on les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, ou toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

Les divers processus conventionnels de traitement des eaux chimique, physique et biologique sont couramment appliqués, mais elles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète de matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminants d'une phase vers une autre. En fait, un autre type de procédé : les procédés d'oxydations avancées répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Compte tenu, de plusieurs données bibliographiques qui confirment que le procédé photoFENTON présente un grand rendement et un coût minime comparativement aux autres technologies avancées d'oxydation, nous avons opté pour l'étude de la dégradation du colorant Rhodamine 6G par ce processus. Dans le but d'obtenir un rendement maximal et éviter les inconvénients observés dans le processus photo-FENTON homogène nous avons utilisé un catalyseur à base d'argile pontée par des piliers en fer.

### II.1 HISTORIQUE DE LA REACTION FENTON

En 1894, H.J.H FENTON a rapporté que les ions ferreux favorisent fortement l'oxydation de l'acide malique par le peroxyde d'hydrogène. Les travaux suivants ont prouvé que le résultat de la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et des sels de fer (réactif de FENTON) est un oxydant efficace pour grande variété de substrats organiques. DUTTA et coll. [23] ont fait référence aux travaux de HABER et WEISS (1934) qui indiquent le rôle du radical hydroxyle dans la réaction de FENTON. Tandis que WINK et coll. [24] ont cité les études de BRAY et GORIN (1932) qui révèlent que les espèces oxo métalliques (l'ion ferryl) sont les oxydants prédominants.

WINK et coll. [24] ont également cité les études de CAHILL et TAUBE (1952) qui rapportent que l'oxydant présent sous des conditions acides était probablement l'espèce oxo métallique. Toujours d'après WINK et coll. [24] une revue, datant de 1975, a publié que le radical d'hydroxyle est l'oxydant prédominant dans les réactions FENTON.

Il a été également rapporté par d'autres chercheurs que cette espèce n'est pas le seul intermédiaire d'oxydation, mais d'autres types d'intermédiaires existent aussi. RODRIGUEZ et coll. [25] ont rapporté les résultats de YAMAZAKI et PIETTE (1991) qui indiquent l'existence de trois types d'oxydants, il s'agit d'OH libre, (OH) lié et l'espèce de fer de haute valence, cette dernière est probablement un ion ferryl, [Fe<sup>IV</sup>O]<sup>2+</sup>. Dans ce travail, on a considéré le radical (OH) comme l'oxydant principal.

### II.2 LE PROCESSUS FENTON HOMOGENE

Le processus avancé d'oxydation le plus fréquemment utilisé est basé sur la réaction de FENTON. Le réactif de FENTON a été efficacement employé pour traiter l'eau polluée par divers composés organiques. La réaction de FENTON est identifiée comme étant l'une des réactions d'oxydation les plus puissantes. Sa capacité a été démontrée par la décomposition des composés organiques réfractaires synthétisés ou naturels à l'échelle industrielle. Cette réaction possède un potentiel élevé d'oxydation, mais son application au traitement des eaux résiduaires a commencé tout récemment [20]. La capacité du réactif FENTON de production des composés biodégradables favorise son intégration comme une étape de prétraitement du procédé biologique [21]. Parmi les avantages du procédé FENTON est la simplicité et le non emploi des substances nocives ou toxiques [20].

La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferreux Fe<sup>2+</sup> en solution aqueuse acide (la réaction FENTON) conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle (OH) connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques et aussi à la production d'ions ferriques Fe<sup>3+</sup>, selon le mécanisme suivant [86-87] :



Le Fe(III) formé dans la réaction (II.1) peut régénérer Fe<sup>2+</sup> de différentes manières

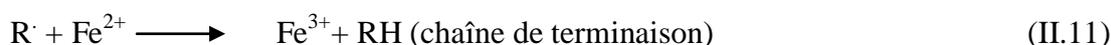
[24]:



Le Fe<sup>2+</sup> régénéré réagit avec le peroxyde d'hydrogène, engendrant une génération catalytique des radicaux hydroxyles.

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder presque toutes les substances organiques et les minéraliser en dioxyde de carbone et en eau. Ceci est dû à leur potentiel d'oxydation élevé comparativement à celui de l'ozone (2,8 V par rapport à 2,07 V) [26]. Ils sont deux fois plus réactifs que le chlore et occupent la deuxième position dans la série du potentiel d'oxydation après le fluor. Le radical (OH.) réagit avec une constante de vitesse qui se situe dans la gamme 10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [23]. Le réactif de FENTON est efficace pour un pH variant entre 2 et 4, avec un optimum de 3. A un pH élevé, le fer peut précipiter sous forme d'hydroxyde [27].

Le mélange des produits organiques et du réactif de FENTON a pour conséquence des réactions additionnelles [équations (II.6)] [28] :



Le radical d'hydroxyle déclenche un mécanisme radicalaire de la dégradation des produits organiques. Une fois produits, les radicaux organiques R· peuvent mener

soit à la formation des dimères dans le cas de l'absence de l'oxygène dissout soit à la formation des radicaux organiques ROO $\cdot$  dans le cas de la présence de l'oxygène [29].

Les radicaux R $\cdot$  pourraient également être oxydés par Fe(III) en régénérant Fe(II) ou être réduits par Fe (II) en régénérant le substrat parent. Les réactions secondaires entre Fe(II) et les radicaux intermédiaires (R $\cdot$  et ROO $\cdot$ ) et celles entre Fe(III) et ces radicaux ont un effet significatif sur l'état d'équilibre de Fe(II) qui représente une source principale de la production du radical (OH $\cdot$ ). L'état d'équilibre de Fe(II) a aussi une nette influence sur la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les produits organiques [29].

La vitesse de réaction des radicaux hydroxyles est beaucoup plus rapide que celle de leur génération. De ce fait, leur durée de vie est très courte. L'oxydation des produits organiques dépend au commencement de la réaction de la sélectivité des radicaux d'hydroxyle pour ces composés, puis de la sélectivité et de la disponibilité de ces radicaux pour propager la réaction [28].

Le réactif de FENTON est un oxydant puissant, néanmoins, il existe des espèces qui résistent à cette réaction. Ces espèces sont : les alcanes chlorés (tétrachloroéthane, trichloroéthane), n-paraffines et les acides carboxyliques à chaîne courte (maléique, oxalique, acétique et malonique). Ces espèces ont un intérêt particulier parce qu'ils sont les produits typiques de la fragmentation de molécules plus grandes. En plus, ces composés sont dotés d'une grande importance parce qu'ils sont connus comme étant des métabolites primaires qui agissent dans les cycles énergiques de la plupart des organismes vivants. Ces composés sont alors biodégradables [30].

### **II.2.1 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton**

Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés :

#### **i) Effet de la concentration des réactifs – rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>]**

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [21]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

### ii) Effet de pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 [31]. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux,
- l'inhibition de la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  [21],
- l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.
- D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

### iii) Effet de température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydro-benzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [21].

### II.2.2 Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients [31] :

- Absence de régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  (catalyse très lente en présence de l'excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 \cdot$ ) d'où son ajout continu en cours de traitement.
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH.
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines de composés organiques.
- La production des boues d'hydroxydes ferriques  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Consommation des radicaux  $\text{OH} \cdot$  Par des réactions parasites.

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au  $\text{Fe}^{2+}$  doivent être requis pour optimiser ce procédé Fenton.

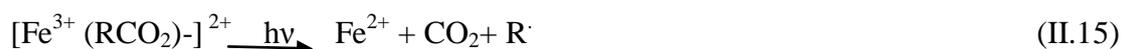
Ces inconvénients du procédé Fenton font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + photochimie (photo-Fenton), Fenton + électrochimie (électro-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

### II.3LE PROCESSUS PHOTO-FENTON HOMOGENE

Le mécanisme de la réaction FENTON a été connu depuis longtemps. L'amélioration la plus importante c'est l'application additionnelle de la lumière, procédé appelé photo-FENTON. Comme d'autres processus avancés d'oxydation, la réaction photo-FENTON a été développée pour éliminer les différentes substances non biodégradables et/ou toxiques. Il a été rapporté que la réaction photo-FENTON augmente de manière significative le taux de dégradation de beaucoup de polluants organiques par rapport aux réactions traditionnelles de FENTON qui se produisent dans un milieu obscur [21]. C'est pourquoi, la réaction photo-FENTON a été considérée comme une méthode de traitement de l'eau très prometteuse. L'avantage principal du processus photo-FENTON est sa sensibilité jusqu'à une longueur d'onde de 600 nm [31]. Il est connu que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> irradié par la lumière UV ( $\lambda < 370$  nm) produit les radicaux (OH $\cdot$ ) (Eq. (II.12)), alors que l'irradiation par UV d'une solution aqueuse acide de Fe(III) mène à la formation des radicaux (OH $\cdot$ ) et le Fe(II) (Eq. (II.13)). Ensuite, le substrat est oxydé par ces radicaux. Par conséquent, il a été constaté que trois processus sont impliqués dans le procédé photo FENTON homogène qui sont : la photo décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (photolyse), la photo redox de Fe(III) et la réaction FENTON (Eqs (II.2) et (II.1)) [21] :



Il existe d'autres réactions impliquées dans le mécanisme de la génération du radical hydroxyle, mais les réactions citées ci-dessus sont les plus significatives. Les principaux composés qui absorbent la lumière dans le procédé photo-FENTON sont les complexes d'ions ferriques, par exemple [Fe(OH)]<sup>2+</sup> et [Fe(RCO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>. Ces derniers produisent additionnellement le Fe (II) comme le montrent les réactions suivantes [20]:



En plus, de la production de Fe(II), la réaction (II.14) donne les radicaux OH $\cdot$ , alors que la réaction (II.15) conduit à une réduction du carbone organique total (COT) du système [20].

La réaction photo-FENTON a un optimum de pH à 2,8 [31], pour cette valeur approximativement la moitié du Fer est présente sous forme d'ions, l'autre moitié est présente sous forme d'espèces photo actives, comme l'ion  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Au-delà de cette valeur de pH, la concentration  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  diminue, au-dessous de cette valeur de pH, le  $\text{Fe}(\text{III})$  précipite comme hydroxydes. L'ion  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  absorbe la lumière jusqu'à des longueurs d'ondes environ 410 nm. De ce fait, la réaction photo-FENTON s'effectue efficacement avec une lumière de plus grande longueur d'onde comparativement à celle utilisée dans les autres processus avancés d'oxydation tel que  $\text{O}_3/\text{UV}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  qui exigent des longueurs d'ondes en delà de 300 nm [32].

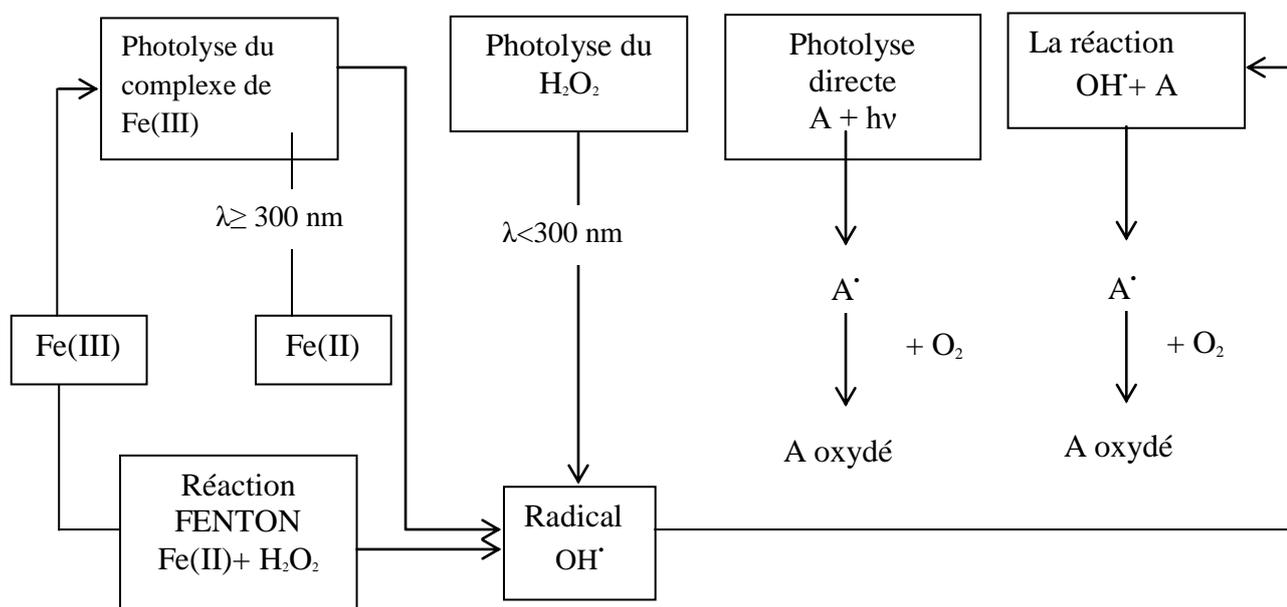


Figure 11.1 : Schéma des réactions chimiques dans le processus photo-Fenton

### II.3.1 Avantage de procédé Photo Fenton

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivants :

- ✓ Un apport supplémentaire de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  Par la photo-réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  (complexe ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ).
- ✓ Une production in situ d'ions ferreux qui catalyse la réaction fenton.
- ✓ Une minimisation de la consommation des  $\text{OH}^\bullet$  Par le  $\text{Fe}^{2+}$  (réaction parasite) puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénère in situ [31].
- ✓ Suppression de la formation des boues d'hydroxyde ferriques.

### II.3.2 Inconvénients de procédé Photo Fenton

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV ce qui augmente le cout énergétique du procédé. En effet, si l'irradiation solaire pouvait remplacer l'utilisation de lampes photochimiques, cela rendrait cette méthode de dépollution très attrayante et concurrentielle pour des pays dit émergents et qui recherchent des moyens de dépollution pas onéreux.

### II.4 GENERALITES SUR LE PROCESSUS FENTON HETEROGENE

Il existe deux inconvénients dans l'application du processus FENTON qui sont [20] :

- ✓ il est nécessaire d'acidifier l'eau avant l'emploi parce que la gamme de pH est limitée,
- ✓ Il est impératif de récupérer le fer après la fin du traitement.

L'optimisation du processus FENTON homogène est un défi à relever. Etant donné que les réactions homogènes de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  exigent jusqu'à 50-80 ppm d'ions de Fer en solution [20], ces concentrations dépassent largement les 2 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  recommandées par les directives de la Communauté Economique Européenne pour les eaux déchargées directement dans l'environnement (la CEE, 1982) [34-33]. La Communauté Economique Européenne recommande aussi que les eaux déchargées dans une installation de traitement biologique municipale ne doivent pas contenir plus de 20 ppm d'ions de fer. Afin d'éliminer ces quantités considérables des ions de fer, il est utile de procéder à leur précipitation impliquant ainsi des coûts supplémentaires [33]. Des travaux ont montré que l'utilisation répétée de la boue de fer n'a aucune conséquence négative sur son activité catalytique, c'est pourquoi sur le plan économique, il est avantageux d'utiliser les boues de fer à plusieurs reprises [34].

Des travaux récents qui ont visé à étendre l'application de la réaction photo-Fenton pour des solutions neutres et alcalines, ont abouti à des résultats prometteurs. Comme le développement des membranes qui fixe des clusters des ions de fer et maintient ces derniers en activité pour permettre la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces membranes ont donc permis d'effectuer la réaction photo-FENTON dans une large gamme de pH sans en tant se préoccuper de la séparation de fer à la fin du traitement [20, 33].

En principe, les précédentes difficultés sont également surmontées, en utilisant des catalyseurs hétérogènes. Cependant, quelques tentatives seulement ont été faites pour évaluer le potentiel de ces catalyseurs. Récemment des résultats préliminaires relatifs à l'oxydation du phénol ont été rapportés, concernant l'activité catalytique des zéolites contenant le fer et des argiles pontées. Des catalyseurs stables avec un minimal, sinon aucune lixiviation du métal de transition ont été développés [20].

D'autres études effectuées avec des catalyseurs à base d'argile pontées par des complexes d'hydroxyde de fer ou des complexes mixtes Al-Cu ou Al-Fe prouvent que les argiles pontées mixtes ont les meilleurs résultats de l'oxydation totale des composés organiques, en employant le peroxyde d'hydrogène [20].

Des minerais, tels que la goethite, l'hématite, et la magnétite sont utilisées comme des catalyseurs dans la réaction FENTON hétérogène [20].

### II.4.1 Le mécanisme du Fenton hétérogène

La réaction entre la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et le peroxyde d'hydrogène produit des ions ferreux à partir de la dissolution réductrice de la goethite comme il est décrit ci-dessous [35] :



Le peroxyde d'hydrogène fourni les électrons :



En combinant les réactions (II.16) et (II.17) la réaction suivante est obtenue :



Le radical hydroxyle est alors produit par la réaction de FENTON :



Des ions ferreux et ferrique sont produits pendant la réaction d'oxydation. Le fer total dissous est alors mesuré par absorption atomique [35].

Dans le cas d'emploi de la goethite comme catalyseur dans le processus FENTON hétérogène, ce dernier présente des possibilités intéressantes dans le traitement des rejets dangereux, ceci est dû à la présence de la goethite dans le sol. Par exemple, certains auteurs ont constaté que le pentachlorophénol et le trichloréthylène adsorbés sur les particules de sables sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène. Dans un autre exemple, des études ont montré, qu'il y a une réaction d'oxydation du chlorure de n-butyle par les radicaux hydroxyles issus de l'interaction du peroxyde d'hydrogène avec les particules de la 5goethite [35].

II.5 ELECTROCHIMIE INDIRECTE : PROCEDE ELECTRO-FENTON

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux pollués impliquant l'électrogénération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été développées [21, 36]. Ces méthodes sont basées sur la production continue H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la solution par réduction à 2 électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de : graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène.



En milieu acide, le pouvoir oxydant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est nettement amélioré en ajoutant le Fe<sup>2+</sup> dans la solution à traiter, parce que ce système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> conduit à la formation des HO·. Suivant la réaction classique de Fenton (réaction II.1). Les ions ferriques Fe<sup>3+</sup> générés par cette réaction peuvent se réduire en Fe<sup>2+</sup> par différents procédés [21], mettant en jeu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>· et/ou les radicaux organiques intermédiaires R·, en même temps que la réduction cathodique directe de Fe<sup>3+</sup>:



Toutes ces réactions permettent la régénération catalytique du fer ferreux Fe<sup>2+</sup>. Il faut noter que la régénération en milieu homogène est lente.

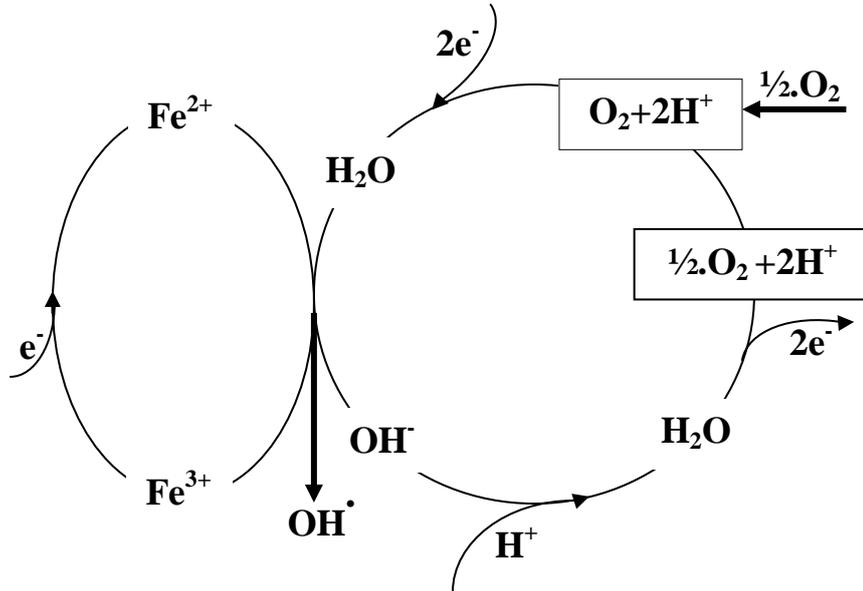
Très récemment, Oturan *et al.* (Université de marne la Vallée) et Brillas *et al.* (Université de Barcelone) ont développé une cellule d'électrolyse fonctionnant sous courant contrôlé (cellule à deux électrodes) ou à potentiel contrôlé (cellule à trois électrodes ; électrode de travail : feutre de carbone, électrode auxiliaire : grille de platine et électrode de référence : électrode au calomel saturé) pour étudier la dégradation de plusieurs micropolluants organiques [21, 31]. Dans ce procédé, la réaction de Fenton constitue la source des radicaux hydroxyles en milieu homogène (voie chimique). Mais cette réaction est entièrement contrôlée par électrochimie. Pour ce faire, il est suffisant d'introduire une quantité catalytique d'ions ferriques à la solution initiale. Le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux sont générés simultanément à l'électrode de travail selon les réactions électrochimiques suivantes :



Le réactif de Fenton ainsi généré *in situ* électro-chimiquement, la réaction de Fenton prend place en milieu homogène :



On note que l'ion fer (III) se trouve sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  au pH aux alentours de 3. La réaction anodique est l'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire (II.26) qui est utilisé pour une production optimale du peroxyde d'hydrogène (II.24):



**Figure II.2 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [31].**

La (Figure II.2) montre deux cycles catalytiques entrant en jeu dans ce procédé. L'équation-bilan chimique correspondant au procédé Electro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions (II.24, II.25, II.26 et II-1) :



Cette équation ainsi que la figure II.2 résument les propriétés catalytiques du procédé Electro-Fenton : les ions ferreux n'apparaissent pas dans l'équation et 75% de l'oxygène utilisé dans le système est généré par la réaction anodique. La production de 2 moles des radicaux hydroxyles nécessite seulement la consommation d'une demi-mole de dioxygène, qui est fourni par l'air comprimé.

### III.1 INTRODUCTION

Les argiles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre et leur rôle dans le biotope est considérable grâce à un ensemble de propriétés très particulières [20] :

- capacité de dispersion et de formation de colloïdes,
- capacité d'échange cationique (et anionique),
- adsorption aisée de nombreux corps organiques et minéraux,
- et gonflement parfois très important.

La technologie humaine a mis à profit les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers tels que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, etc.... [20].

L'histoire de l'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse est très ancienne. En 1865, déjà VON LIEBIG s'intéressait aux propriétés de la poudre de porcelaine capable de catalyser la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en eau à des températures et pressions où ces gaz ne réagissent pas spontanément [37].

Dès lors, plusieurs autres réactions organiques ont été étudiées, mais nous pouvons avancer, sans doute, que les argiles ont trouvé l'application la plus importante dans les procédés de craquage catalytique utilisés dans la production des essences [37].

En 1936, on a employé pour la première fois les argiles activées par traitement acide dans les procédés de craquage catalytique. Bien qu'en 1964, les argiles modifiées ou activées par traitement acide ou par échange ionique aient été remplacées par les zéolites et les aluminosilicates dans les procédés de craquage, elles s'avèrent toujours être des catalyseurs efficaces dans beaucoup de réactions organiques [20].

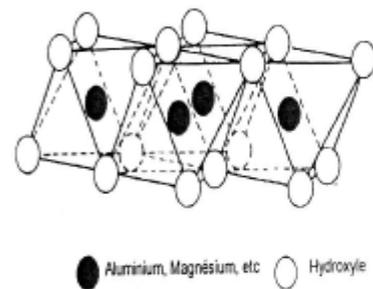
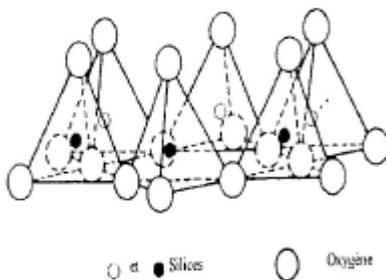
Ce sont les problèmes de déshydratation et d'effondrement de la structure à partir de 200°C qui pénalisent les argiles à feuillets. Ces limitations ont été surmontées récemment par l'intercalation de complexes cationiques de taille considérable agissant comme des piliers de la structure et permettant la conservation de la structure « ouverte » même à des températures supérieures à 200°C. C'est à partir de ces transformations que l'on est arrivé au concept des solides appelés argiles à piliers (de l'anglais pillard clays) [38].

En 1973, l'embargo du pétrole a stimulé la recherche et le développement des argiles à piliers. Les argiles à piliers possèdent des structures poreuses avec un diamètre de pore plus grand que celui des zéolites et une acidité aussi forte que celle

des zéolites Y. Ces matériaux sont caractérisés par une activité élevée et une stabilité thermique jusqu'à 600°C [20].

### III.2 ETUDE MICROSTRUCTURALE

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ces derniers sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice (Figure III.1) et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium (Figure III.2).



**Figure III.1: Feuillet tétraédrique (T)**      **Figure III.2: Feuillet octaédrique (O)**

Dans chacun des feuillets décrits précédemment, les cations peuvent être remplacés par d'autres de taille voisine mais pas nécessairement de la même valence. On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées.

Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronégativité est une caractéristique intrinsèque des matériaux argileux.

A l'échelle microscopique des argiles, on peut distinguer :

- la structure,
- la texture.

### III.3 STRUCTURE MOLECULAIRE MICROSCOPIQUE DES ARGILES

Le feuillet élémentaire idéal se compose d'un empilement de 2 ou 3 unités de base. Les liens de covalence et les liaisons ioniques assurent la structure rigide du feuillet élémentaire ; des liaisons moins fortes mais essentielles, assurent l'assemblage des feuillets élémentaires. Les forces de liaison entre feuillets sont principalement :

### CHAPITRE III LES ARGILES ET LES PRODUITS PONTES

- les forces d'attraction moléculaires de Van der Waals qui sont des liaisons faibles ;
- les liaisons hydrogène qui apparaissent avec des atomes fortement électronégatifs, comme par exemple l'oxygène dans le cas des argiles ;
- les substitutions isomorphes qui consistent dans le remplacement de certains cations constitutifs du réseau cristallin par d'autres de moindre valence.

Ce dernier phénomène crée des déficits de charge qui affaiblissent les forces ioniques de liaison entre les feuillets (remplacement d'un ion  $\text{Si}^{4+}$  par un ion  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique de silice, d'un ion  $\text{Al}^{3+}$  par un  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique d'aluminium ...). Les particules acquièrent ainsi une charge négative et peuvent adsorber de façon réversible des cations et des dipôles d'eau pour atteindre l'électroneutralité. La capacité d'échange ionique (C.E.C.) permet de mesurer la charge positive nécessaire pour arriver à l'électroneutralité (milliéquivalents/100 g d'argile sèche).

Les trois types d'argile les plus couramment rencontrés sont la kaolinite, l'illite et la Montmorillonite. Nous les décrivons dans la suite :

**Les Kaolinites :** sont des argiles dites peu gonflantes. Une particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets. Chaque feuillet à une épaisseur approximative de  $7\text{\AA}$  et est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine (Figure III.3).

Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles  $\text{OH}^-$  de l'octaèdre et des ions d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  du tétraèdre. Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

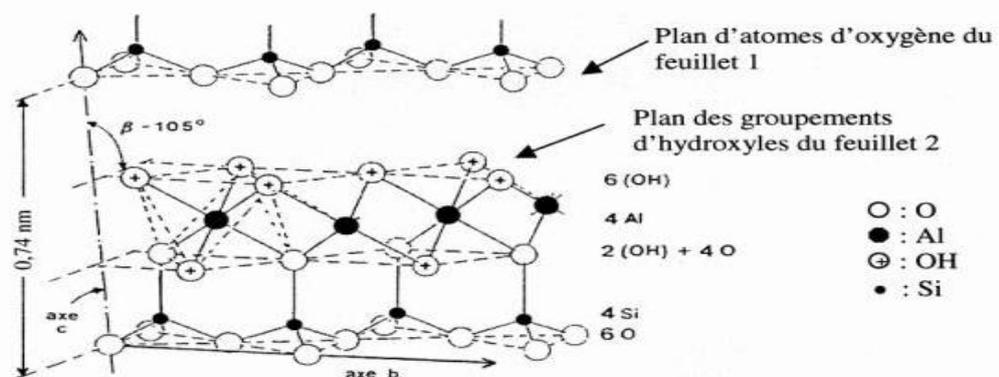


Figure III.3 : structure de la Kaolinite [39]

**Les Illites :** sont des argiles dites potentiellement gonflantes. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites. Le feuillet élémentaire de l'illite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å.

Des substitutions de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , ainsi que de  $Si^{2+}$  par  $Al^{3+}$ , sont possibles. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations de potassium  $K^+$ . La présence de ces cations contribue à renforcer les liaisons interfeuillets. Le comportement des illites se rapproche alors de celui des kaolinites.

**Les Montmorillonites:** sont des argiles dites potentiellement très gonflantes Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å (Figure III.4).

Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels

Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions  $Ca^{2+}$  (montmorillonite calcique) ou par des ions  $Na^+$  (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celles des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande C.E.C. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement. L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire. La montmorillonite fait partie de la famille plus générale des smectites définies comme les "argiles gonflantes" [39].

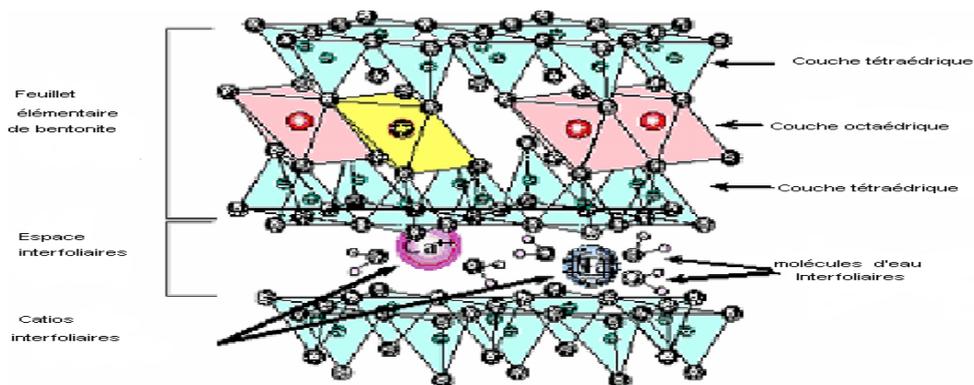


Figure III.4: Structure schématique de la Montmorillonite [39]

**III.4 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES MINERAUX ARGILEUX**

Les principales caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes :

**III.4.1 La Capacité d'échange cationique (CEC)**

Mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales [39].

La surface spécifique des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaires. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [39]. Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau III.1:Caractéristiques des argiles**

Nom	Type	Nbre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1 :1	100-200	0,1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0,1-1	0,003-0,01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectites)	2 :1	1	0,1	0,001	700-840	80-150

**III.4.2 La densité de charge spécifique σ**

Est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse :  $\sigma(meq/m^2) = \frac{CEC}{S}$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux :

- une charge permanente ou structurelle lié aux substitutions ioniques (Al<sup>3+</sup> ou Si<sup>4+</sup> dans la couche tétraédrique ; Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup> dans la couche octaédrique),
- une charge de surface variable selon le pH du milieu lié aux réactions chimiques qui se produisent à a surface des minéraux.

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur [39].

### III.5 CLASSIFICATION DES ARGILES

Les premières classifications des argiles datent du XX<sup>ème</sup> siècle. Au début, les noms qui leur étaient donnés se rapportaient soit à l'aspect, à la couleur, à la structure de leurs cristaux ou bien aux noms des savants qui les ont étudiés [40]. Une autre classification fût adoptée en se basant sur le fait que les argiles sont des silicates de structures cristallines en feuillets ou fibreuses. Les minéraux argileux phylliteux comprennent des argiles kaolinitiques, smectiques, élitiques, vermiculitiques, micas et chloritiques alors que les minéraux argileux fibreux comprennent les sepiolitiques et les palygorskites [40]. Actuellement, la classification est basée sur les notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Le tableau III.2 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [40]

**Tableau III.2 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces [40].**

## CHAPITRE III LES ARGILES ET LES PRODUITS PONTES

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Epaisseur de feuillet	Structure T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite	7 Å°	Minéraux à 2 couches T-O T-O
	Halloysite	7 Å°	
	Dickite	7 Å°	
Smectites	Montmorillonite	10 Å°	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
	Saponite	15 Å°	
	Beidellite	10 Å°	
	Nontronite		
Illites Vermiculites Micas	Illite	10	H <sub>2</sub> O, cations
	Vermiculite	14,5 Å°	
	Muscovite		
	Biotite		
Chlorites	Chlorite	14 Å°	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite	12 Å°	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T
	(écume de mer)	12 Å°	
	Attapulgite		

### III.6 LA BENTONITE ET PRODUITS DERIVES

#### III.6.1 Aperçu général sur la bentonite

La bentonite est une argile qui se présente sous forme de roches tendres, très anxieuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintées de bleu ou rose. Elle est généralement issue de la transformation locale des cendres volcaniques vitreuses en milieu aqueux ou de l'altération hydrothermale des roches volcaniques.

Le terme bentonite est dérivé de Fort Benton (Wyoming USA), lieu où Kniht, a mis en exploitation le premier gisement de cette argile en 1897.

Ce matériau est défini comme étant une argile constituée essentiellement de smectites et possédant leurs caractéristiques physiques ou comme une argile constituée à plus de 85% de montmorillonite, ce qui lui confère toutes les propriétés de cette dernière. Les cations échangeables les plus rencontrés dans cette argile sont : Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup> et d'un degré moindre le Mg<sup>2+</sup>. Cette argile est constituée essentiellement de montmorillonite (70%) d'où elle tient la majorité de ses propriétés, à savoir, la grande plasticité, la bonne dispersibilité, la capacité d'échange cationique élevée, des

propriétés thixotropique et colloïdale, le grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau. [39] (elle peut avoir un gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initiale). Elle est caractérisée aussi par un toucher assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide et une affinité pour l'eau se traduisant par le fait que le matériau happe à la langue. [39]

### **III.6.2 Domaines d'applications**

La bentonite existe dans plusieurs pays du monde, grâce à ces propriétés et son exploitation peu onéreuse, la bentonite trouve usage dans plusieurs secteurs : confection des moules à sable, Terre décolorante, traitement des eaux, liant en génie civil, pharmaceutique, peinture, catalyse (craquage), isolation des déchets nucléaires, agriculture, nourriture pour animal, cosmétique, et boue de forage. Dans ces derniers, les bentonites sont classées en bentonite sodique, naturelle ou artificielle (activée) dite à rendement élève, et bentonite classique dite à faible rendement [39].

### **III.6.3 Gisements de bentonite en Algérie**

En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importants dans le monde. C'est dans l'Oranie (Ouest algérien) que se situent les gisements les plus importants. On relève en particulier ceux de M'Zila à 25 km au N-E de Mostaganem et de Hammam Boughrara à 15 km au N-E de Maghnia [40].

Le gisement de M'Zila représente l'un des sites les plus importants de la région de Mostaganem. Il est exploité par l'ENOF, son extension est de 425 ha. Les réserves géologiques sont de l'ordre de 1238512 t au 31/12/96, dont 843092 t sont exploitables. La production annuelle est de 16500 t. La région compte un deuxième gisement, celui de Djebel Meni [41].

### **III.6.4 Les argiles intercalées et techniques de pontage**

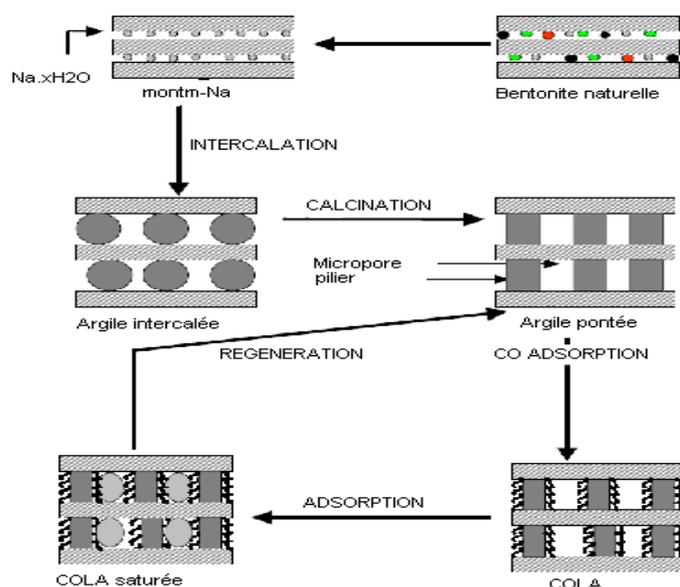
Les produits intercalés sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfolier de minéraux argileux expansibles (en particulier montmorillonite sodique). Les cations organiques sont le plus souvent des alkyl-ammonium. Les cations métalliques sont des polyhydroxy-métalliques obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré. L'intercalation est réalisée par traitement d'une suspension aqueuse de l'argile avec une solution de l'espèce intercalant.

Le phénomène est typiquement initié par un processus d'échange cationique, où le cation échangeable (généralement  $\text{Na}^+$ ) du minéral argileux est remplacé par l'espèce intercalant. La calcination des produits intercalés aux polyhydroxy-

métalliques, transforme ces derniers en piliers oxydes fixes et robustes, permettant de maintenir l'expansion de l'espace interfolier, on obtient ainsi un produit ponté. Celui-ci présente des propriétés nettement meilleures que l'argile de base : grande stabilité thermique, grande ouverture de pores, grande surface spécifique, meilleures propriétés adsorptions, et une activité catalytique.

L'histoire de ces produits montre que leur développement a été lent, et que leur évolution a été le fruit de nombreux travaux de recherche. La tendance était en premier vers l'intercalation d'argile gonflante par de gros cations organiques. Les premiers pionniers sont bien Barrer et McLeod qui en 1955[39], ont utilisé des cationstétralkylammonium pour intercalation de la montmorillonite. Les produits obtenus présentaient de bons sorbants, et des propriétés catalytiques pour de nombreuses conversions. Cependant, ils étaient de faible stabilité thermique. [39]

Parmi les principales espèces de pontage des argiles citées dans la littérature, il y a Les composés polymériques d'Al, de Zr, de Cr et de Ti. La préparation d'argiles pontées d'Al, de Zr et de Ti, a été largement décrite dans les bibliographies [20].



**Figure III.5 : Méthodes de préparation des Argiles pontée [43]**

Le pilier inorganique le plus répandu est le poly-cation en aluminium ayant la structure de KEGGIN  $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$ , connu sous le nom d'unité  $Al_{13}$  et obtenu à partir de l'hydrolyse du chlorure, ou du nitrate d'aluminium. De nos jours, l'argile pontée en aluminium est facile à préparer d'une manière productible, ceci est probablement dû au fait que la chimie de l'aluminium en solution est mieux contrôlée, comparativement à celle d'autres métaux. Le poly-cation en aluminium fait partie des espèces possédant une structure connue avec précision [20].

Il est évident que le pontage réussi entraîne deux conséquences immédiates : une augmentation de la distance basale  $d_{001}$  qui est mesurée par DRX, et une

augmentation de la surface spécifique. Le terme « argile pontée » ne peut être utilisé si les deux critères ne sont pas simultanément satisfaits. Cependant, ils sont loin de suffire pour la caractérisation structurale [20].

Récemment, plusieurs tentatives ont été rapportées relatives à l'introduction des piliers de mélange d'oxydes dans les régions de la couche intercalaire. La plupart de ces tentatives sont basés sur le pontage avec  $AlO_x$  plus une deuxième espèce d'oxyde comme  $CrO_x$ ,  $FeO_x$ ,  $GaO_x$  ou  $REO_x$  (RE : métal de terres rares). Des études ont indiqué que les matériaux pontés par deux oxydes possèdent une superficie et une acidité de la surface plus importante que celles des matériaux pontés par un seul oxyde [20].

Bien que le mécanisme réel de pontage de tels minerais ne demeure toujours pas clair, ces matériaux ont trouvé des utilisations éventuelles dans le raffinage de pétrole, la catalyse hétérogène et des applications environnementales. Concernant la préparation des argiles pontées par l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de zirconium, des études ont décrit les étapes de l'échange ionique, l'intercalation et le séchage. Cependant, il existe beaucoup de paramètres tels que la concentration d'argile, la méthode de séchage et la stabilité thermique qui nécessitent davantage de recherche. La principale difficulté dans le processus de synthèse des argiles est la longue durée de séchage. Habituellement, le séchage des argiles s'étale sur une longue période comprise entre 10–30 heures. Récemment, la méthode de micro-ondes a connu une large application dans le domaine de séchage des argiles pontées [20].

Il faut signaler également les nombreux travaux réalisés sur l'intercalation de la montmorillonite, issue de la purification des bentonites algériennes, par différentes espèces tels que l'aluminium, le titane, le fer et le zirconium et/ou différents complexes organiques de grandes tailles tels que les tensioactifs. Ces travaux sont réalisés par l'équipe de recherche du laboratoire de génie chimique, dirigée par le professeur H. Khalaf de l'université de Blida. Ces travaux sont référencés comme suit : [41, 44, 42, 45-46].

### IV.1 INTRODUCTION

Ce chapitre englobe les méthodes de caractérisation et de préparation des nanocomposites (Mont-Fe<sup>3+</sup>, Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>, Mont/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), et leur application dans la dégradation photo-Fenton du colorant Rhodamine 6G.

### IV.2 MATRIELS ET METHODES DE CARACTERISATION

#### IV.2.1 Produits et appareils

##### IV.2.1.1 Produits

Les réactifs utilisés dans les expériences sont rapportés dans le (tableau IV.1). Tous les réactifs utilisés dans nos expériences n'ont pas fait l'objet de quelconque traitement de purification au préalable.

**Tableau IV.1 : Produits utilisés.**

Produits	Formules chimiques	Pureté (%)	Origine
Bentonite	/	/	Roussel
Chlorure de sodium,	NaCl	99%	Panreac
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	99,9%	Ampere
Acide chlorhydrique	HCl	37,5%	Cheminova
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Cheminova
Sulfate de fer heptahydraté	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	99%	Panreac
Chlorure de fer hexahydraté	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	99%	Reidel-de Haen
Chlorure de Zinc	ZnCl <sub>2</sub>	99%	Fluka
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	Prolabo
Colorant Rhodamine 6G	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	/	Sigma

##### IV.2.1.2 Appareillages

- Centrifugeuse (Eppendorf 5804).
- Etuve (Memmert).
- pH-mètre (HANA HI 2210).
- Micro-ondes (SAMSUNG).
- Photo-réacteur.
- Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU UV-1800).
- Diffractomètre aux rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).

### IV.2.2 Méthodes d'analyse des solutions traitées

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.

#### IV.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)

L'absorbance d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui est la suivante:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{IV.1})$$

Avec:

$I_0$  : Intensité du faisceau incident, ?

$I$  : Intensité du faisceau transmis, ?

$A$  : L'absorbance,

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, ( $\text{cm}^2/\text{mol}$ )

$C$  : Concentration, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$L$  : Épaisseur de la cellule, (cm)

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1800 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur. Il comprend:

- un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau) ;
- un détecteur ;
- une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du Visible ;
- une cellule en verre d'épaisseur 0,5 cm.

Par un balayage dans le domaine de 200 à 800 nm d'une solution de colorant Rhodamine 6G, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption de ce colorant, qui est 526 nm. A l'aide d'une série de solutions à différentes concentrations connues, nous avons tracé la courbe d'étalonnage correspondante à ces solutions. Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe ( $\text{Abs} = f(C)$ ).

**IV.2.3 Méthodes de caractérisation des nanocomposites**

**IV.2.3.1 Diffraction de rayons X (DRX)**

Les échantillons analysés par cette technique sont:

- Bentonite brute
- Bentonite purifiée Mont – Na.
- catalyseur préparé à base des ions ferriques Mont-Fe<sup>3+</sup>.
- catalyseur préparé à base des ions ferriques et ferreux Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2</sup>
- catalyseur préparé à base des ions ferriques et ferreux Mont -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**a- Appareillage**

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Contrôle Post-Irradiation des Matériaux Nucléaires (L.C.P.I.M) du centre de recherche nucléaire de Birine (CRNB).

Le diffractomètre est un modèle Philips, du type « X ‘ PERT PRO MPD », équipé d’un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d’un tube à rayon x, à anticathode en cuivre et d’un filtre en nickel, utilisant une radiation K $\alpha$  du cuivre (1,5405 Å). Le détecteur est de type à gaz xénon.

Le domaine observé de l’angle  $2\theta$  est compris entre 2 et 70°.

Les échantillons sont bien étalés, de manière à avoir une surface parfaitement plane, sur des porte-échantillons d’une surface de 200 mm<sup>2</sup>, puis ils seront exposés à des rayons X.

Les échantillons analysés par cette technique permettent d’évaluer la validité de la procédure de purification et d’homogénéisation. Par contre, la détermination de la distance basale  $d_{001}$  des argiles modifiées permet de dire si oui ou non, il y a eu insertion des espèces désirées dans l’espace interfolier de la montmorillonite.

Cette distance est déterminée par la loi de BRAGG :

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{IV.2}$$

$d$  : La distance basale, (Å)

$\lambda$  : La longueur d’onde du rayonnement (Å),

$\theta$  : L’angle de diffraction exprimé en degrés.

### **b- Préparation des échantillons**

En suspension diluée, la montmorillonite a tendance à sédimenter suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets, mettant ces derniers en positions parallèles. Cette caractéristique est mise à profit pour la préparation des échantillons pour l'analyse DRX ; c'est la méthode des agrégats orientés.

Elle permet d'avoir une plus grande intensité des pics relatifs à la distance basale  $d_{001}$ . La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule d'épaisseur uniforme collée à la lame.

### **IV.3 SYNTHÈSE DES CATALYSEURS**

Pour obtenir des matériaux microporeux, thermostables, caractérisés par de grandes distances basales et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonique, on procède à l'intercalation de cette dernière par des polycations hydroxy-Ferrique d'une part et d'autre part par des ions ferreux et ferriques à la fois. Pour ce dernier on a utilisé deux voies différentes. Ces matériaux seront testés en tant que photo-catalyseurs dans la réaction Photo-Fenton du colorant Rhodamine 6G.

#### **IV.3.1 Traitement et Purification de la bentonite**

La bentonite utilisée dans cette étude a été obtenue auprès de L'E.N.O.F c'est la bentonite brute des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia). Ce choix a été fait en raison de la meilleure pureté et de l'excellente capacité d'échange de cette argile.

Le but de cette purification est d'éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath et calcite) qui se trouvent dans la bentonite et de remplacer tous les cations échangeables par des cations tous identiques (le sodium) et ce, pour obtenir une bentonite homo-ionique sodique. c'est-à-dire substitution des divers cations par le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ . La procédure de purification et homo-ionisation a été reportée antérieurement [42].

Une quantité de bentonite a été dispersée dans de l'eau distillée elle et mise sous agitation pendant 8 heures. Après décantation, l'eau de lavage est soutirée et remplacée par une solution de NaCl. Ainsi, ces échantillons sont rendus homo-ioniques sodiques (bentonite-Na) par quatre traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. Elle est répétée jusqu'à ce que les particules d'argile ne décantent plus. Il est alors récupéré, par siphonage, une hauteur d'eau de 10 cm après 8 heures de décantation. La fraction récupérée est constituée de montmorillonites homo-ioniques sodiques. Elle sera séparée du liquide par

centrifugation. Cette dernière opération peut contribuer à pousser le degré de pureté et ce, en récupérant seulement la fraction supérieure du précipité. Les sels résiduels présents sont essentiellement des chlorures qui sont éliminés par diffusion naturelle à travers une membrane poreuse : c'est la dialyse. La dialyse est réalisée en utilisant un film d'acétate de cellulose arrangé en sac, à l'intérieur duquel est placée la suspension de la montmorillonite récupérée. On plonge le sac dans un récipient d'eau distillée et on le laisse pendant 24 heures avant de changer l'eau du récipient. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) de l'eau utilisée soit négatif (pas de formation de précipité). La montmorillonite sodique, récupérée à la fin, contient une grande quantité d'eau qui est éliminée par chauffage entre 30-40°C pendant 72 heures, température choisie afin d'éviter l'élimination de l'eau interfolier. Cette montmorillonite sodique est notée Mont-Na.

Le diagramme ci-dessous (Figure IV.1) récapitule les différentes étapes du traitement et de la purification de la bentonite.

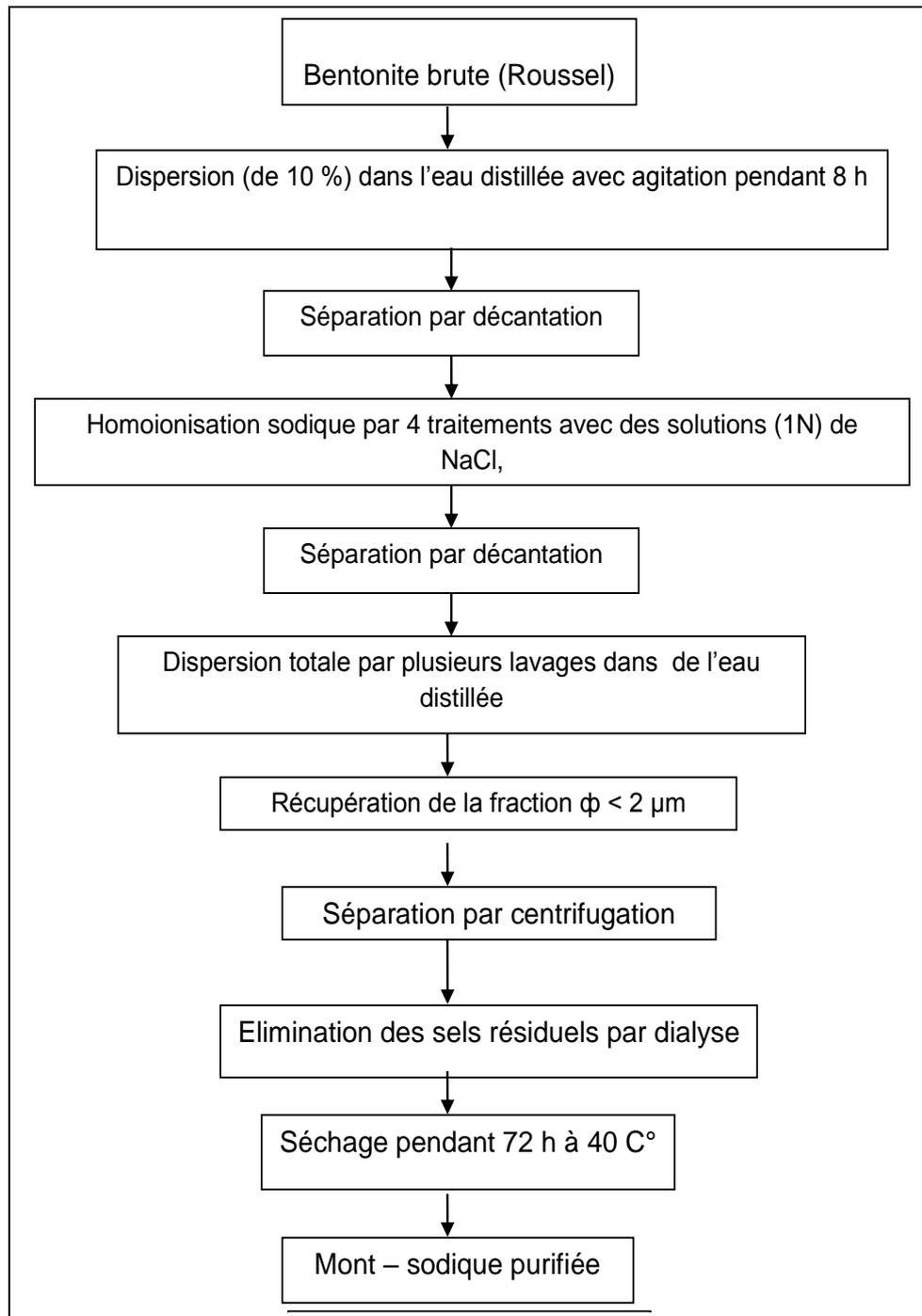


Figure IV.1: Description schématique de la purification de la bentonite [43].

### IV.3.2 Préparation du Catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup>

Une recherche bibliographique sur les différentes méthodes de pontage [41, 43,44, 48] et d'imprégnation [47], on a procédé à la synthèse des catalyseurs.

#### IV.3.2.1 Préparation du poly cation hydroxy-ferrique (PCHF)

Le but de cette étape est de préparer le polymère cationique hydroxy-ferrique (PCHF) qui servira à ponter la montmorillonite.

##### - Conditions opératoires

Le polymère cationique hydroxy-ferrique (PCHF) a été préparé dans les conditions opératoires suivants [48]:

- Le rapport molaire  $[OH]/[Fe] = 2$ .
- Une concentration finale des solutions PCHF en fer qui est de 0,1 M.
- Un temps de maturation (vieillessement) de la solution PCHF qui est de 1h chauffé à 70°C.

La manipulation consiste à faire réagir une solution de Chlorure de fer ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) (0,2 M) avec une solution de NaOH (0,4 M). Le mélange se fait par ajout goutte à goutte avec un débit de 1.5ml/min et sous une forte agitation pour homogénéiser le mélange.

L'intérêt de l'utilisation d'un débit faible et d'une forte agitation pour éviter une sur-alcalinité locale qui conduirait à la formation d'un précipité de  $Fe(OH)_3$ . La solution hydroxyde ferrique ainsi préparée est chauffée à une température de 70°C pendant une heure.

#### IV.3.2.2 Insertion du polymère cationique dans l'espace interfolié de la montmorillonite

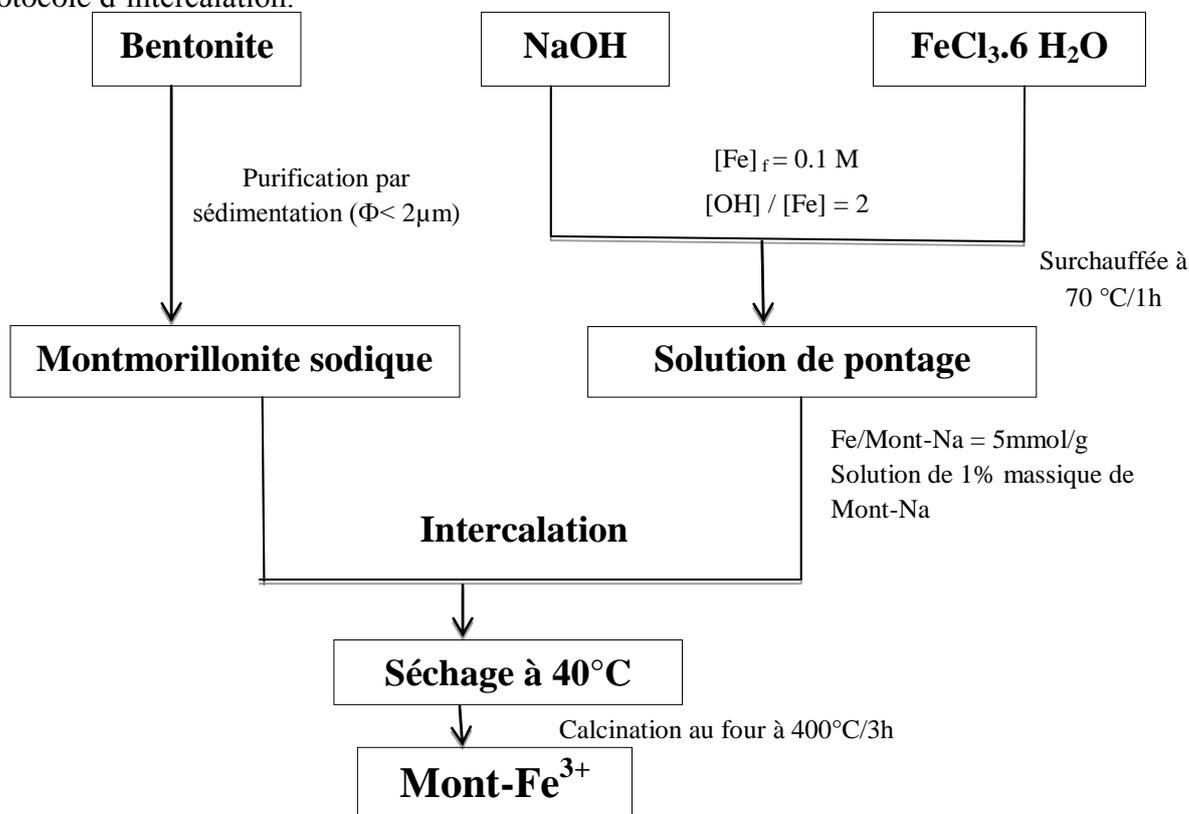
L'insertion du complexe polycationique hydroxy-ferrique dans l'espace interfolier de la montmorillonite est faite afin d'élargir, d'abord, et de maintenir, ensuite, l'espace de clivage entre les feuillets. Cela aura pour effet, d'augmenter la stabilité thermique, la surface spécifique et la porosité de ces minéraux argileux expansibles. Aussi, par la même occasion, l'introduction de ces cales permet de créer de nouveaux sites actifs. La procédure suivie dans la synthèse de ce complexe inorgano-argileux est la méthode d'échange direct. Elle est basée sur un phénomène d'échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution du complexe poly cationique qui remplacera les cations  $Na^+$  dans l'espace interfolié du minéral argileux.

**- Conditions opératoires**

L'insertion du polycation a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes [48] :

- Le rapport Fe/Mont-Na = 5mmol/g.
- La concentration de la suspension montmorillonite sodique égale à 1%.

Nous commençons par disperser, à l'aide d'un agitateur mécanique, la Mont-Na dans l'eau distillée et nous laissons notre suspension se disperser pendant 1 heure. La solution polymérique préparée est ajoutée goutte à goutte avec un débit de 3 ml/mn à la suspension de 1% de Mont-Na. Le mélange est agité fortement. A la fin de cette opération, le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures pour bien assurer l'insertion des polycations dans l'espace interfolier de la montmorillonite. Après, nous soumettons le mélange à la centrifugation, suivie de plusieurs lavages avec l'eau distillée (10 fois), pour éliminer le polymère ferrique en excès. Le complexe inorgano-montmorillonitique récupéré est séché à une température de 60°C pendant 24 heures. Le solide ainsi obtenu est calciné dans un four à une température de 400°C pendant 3 heures. Le composé obtenu est noté Mont-Fe<sup>3+</sup>. La (figure IV.2) résume ce protocole d'intercalation.



**Figure IV.2 : Description schématique du protocole d'intercalation du catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup>**

### IV.3.3 Préparation du catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>

#### IV.3.3.1 Préparation de polycation hydroxy-Ferrique PCHF

Le polycation hydroxy-Ferrique est préparé dans les mêmes conditions précédentes.

#### IV.3.3.2 Préparation d'une solution Ferreuse

Les ions ferreux ont été obtenus à partir d'une solution de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O (0.1 M) pour les faire introduire dans l'espace interfolier de Montmorillonite-Na en même temps que le PCHF avec un rapport de Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 2[47].

#### IV.3.3.3 Insertion du PCHF et des ions Ferreux dans l'espace interfolier de la Montmorillonite sodique

Le catalyseur a été préparé dans les conditions suivantes :

- Le rapport Fe/Mont-Na = 5 mmol/g.
- La concentration de la suspension montmorillonite sodique égale à 1%.

D'abord, nous commençons par disperser, à l'aide d'un agitateur mécanique, la Mont-Na dans l'eau distillée et nous laissons notre suspension se disperser pendant 1 heure. La solution polymérique et la solution Ferreuse préparée sont ajoutées goutte à goutte avec un débit de 3 ml/mn à la suspension de 1% de Mont-Na. Le mélange est agité fortement. A la fin de cette opération, le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures pour bien assurer l'insertion dans l'espace interfolier de la montmorillonite. Après, nous soumettons le mélange à la centrifugation, suivie de plusieurs lavages avec l'eau distillée (10 fois), pour éliminer le polymère ferrique en excès. Le complexe inorgano-montmorillonite récupéré est séché à une température de 60°C pendant 24 heures. Puis il est calciné dans le microonde pendant 10 mn. Le catalyseur obtenu est noté Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>. La (figure IV.3) résume le protocole d'intercalation.

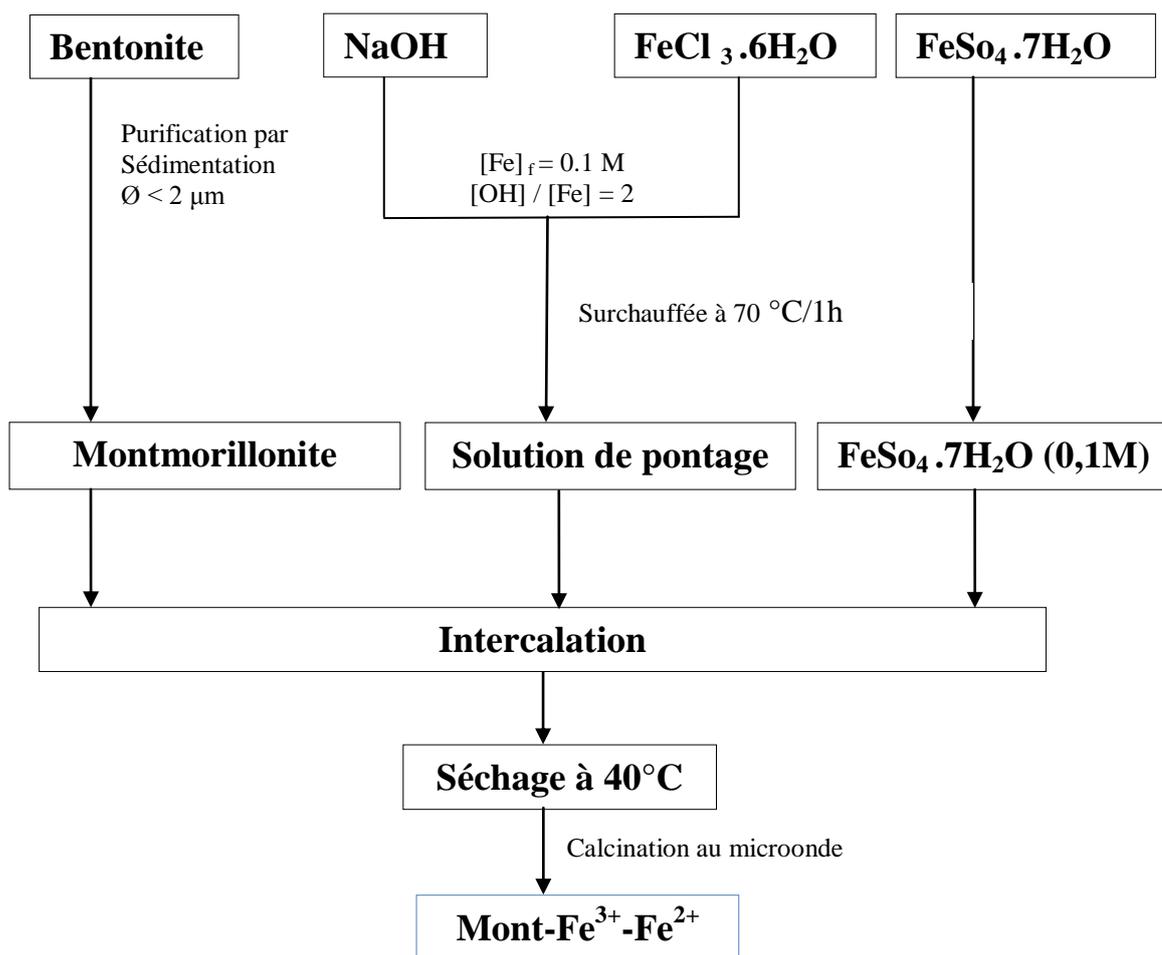


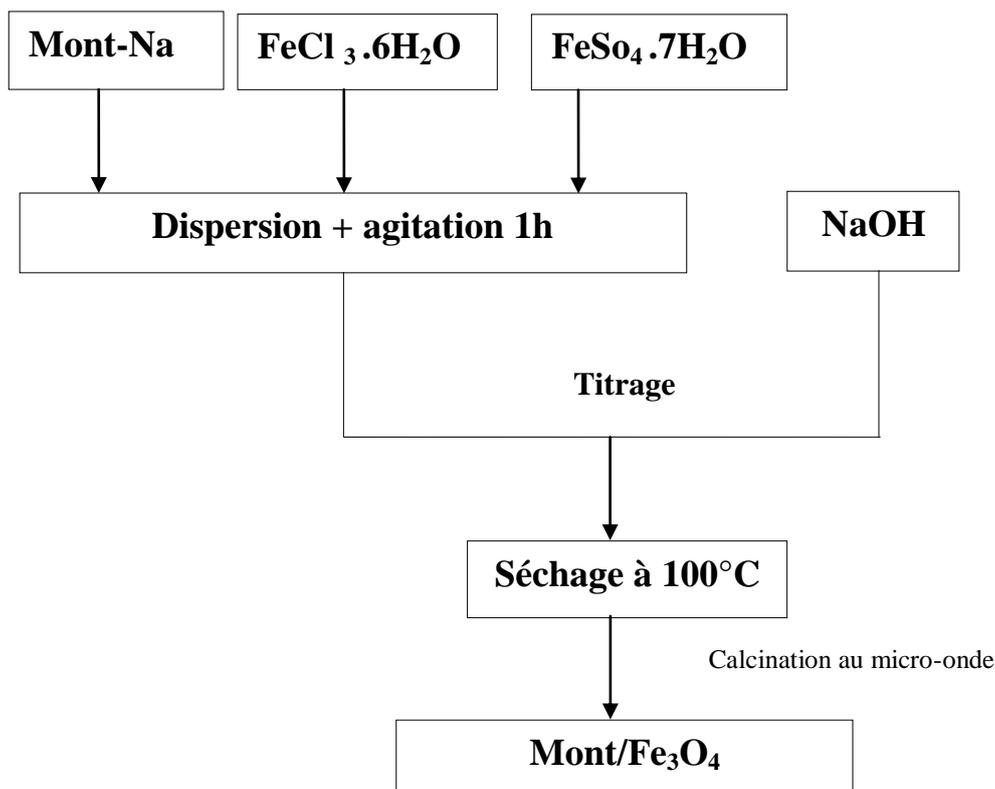
Figure IV.3 : Description schématique du protocole d'intercalation du catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>

#### IV.3.4 Préparation du catalyseur Mont/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

##### IV.3.4.1 Synthèse de Montmorillonite/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>nanocomposites

On disperse 2g de la Mont-Na dans 70 ml d'une solution de FeCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O et FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O de tel sorte à maintenir le rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>= 2 [47]. La suspension est soumise à une agitation pendant une heure pour faire imprégner les ions ferreux et ferriques dans la Mont-Na. A la solution ainsi préparée nous ajoutons goutte à goutte 15 ml d'une solution fraîchement préparée de NaOH (2 M) sous une forte agitation.

La suspension est finalement centrifugée et lavé deux fois par l'éthanol et l'eau distillée. Séchée ensuite à 100°C et calcinée au microonde pendant 10min. le catalyseur ainsi obtenu est noté Mont/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.La (figure IV.4) résume le protocole d'intercalation.



**Figure IV.4 : Description schématique du protocole d’intercalation du catalyseur Mont/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

#### IV.4 MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE PHOTO-FENTON

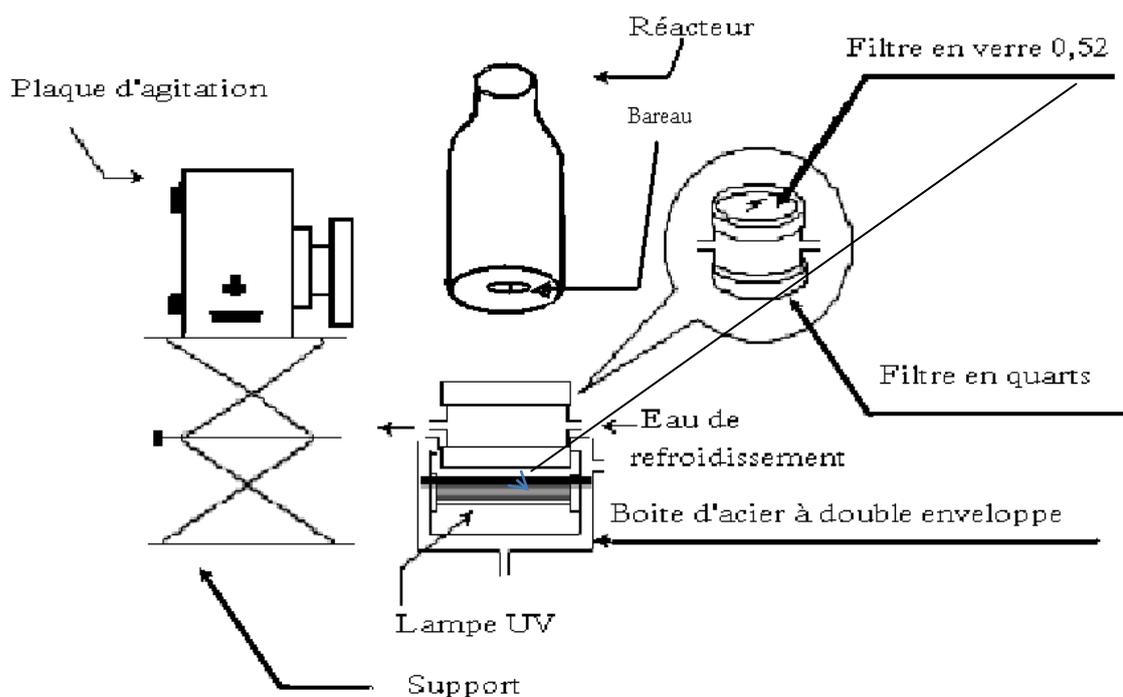
Nous avons commencé par réaliser les réactions de photo-Fenton en phase homogène en utilisant les ions ferreux comme catalyseur Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV puis les ions ferriques Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et en fin un mélange des deux ions ferreux et ferriques Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Nous avons réalisé la réaction sur une solution de colorant R6G en présence de peroxyde d’hydrogène et des ions de fer sous irradiation UV et agitation magnétique. Dans cette partie nous avons étudié tous les paramètres influençant la réaction de photo-Fenton.

Afin d’améliorer le procédé et de parvenir de récupérer le catalyseur en fin d’opération de traitement, nous avons mis en œuvre la réaction en utilisant les catalyseurs préparés.

##### IV.4.1 Dispositif de l’installation

Toutes les réactions de la photo-dégradation ont été réalisés dans un photo-réacteur approprié schématisé ci-dessous. Il est constitué de trois parties :



**Figure IV.5 : Schéma descriptif de l'installation.**

La première partie est constituée d'une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression, de marque Philips HPK de puissance 125 W, densité de flux lumineux théorique de la lampe est de  $47 \text{ Wm}^{-2}$ ). À l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.

La deuxième partie est une cellule cylindrique située au-dessus de la boîte d'acier, dotée de paroi en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases inférieure et supérieure de celle-ci sont des filtres en quartz et en verre respectivement. Le rôle du filtre en verre est d'éliminer les irradiances dont la longueur d'onde est au-dessous de 340 nm. Ceci permet d'obtenir des conditions similaires à celles apportées par un rayonnement solaire. À l'intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.

La troisième partie est constituée par le photo-réacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de 100 ml et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre, on le place verticalement à une distance de 3 cm de la boîte d'acier.

Une agitation magnétique est assurée au sein du photo-réacteur pour avoir une uniformité de mélange réactionnel, et d'augmenter la surface de contact entre le photo-catalyseur et la solution.

**IV.4.2 Choix de colorant à étudier**

Notre choix s'est porté sur le colorant Rhodamine 6G à cause de sa faible biodégradabilité d'une part et d'autre part il est parmi l'un des pollueurs du secteur industriel en Algérie

**Tableau IV.2 : Caractéristiques du colorant Rhodamine 6G**

	<b>Rhodamine 6G</b>
<b>Marque</b>	Sigma
<b>Formule brute</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cl
<b>Nom</b>	Ester méthylique de la rhodamine
<b>Synonymes</b>	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I. Rouge81deColorant, C.I.Rouge169 de Colorant, C.I.45160 et Jaune de base de Rhodamine.
<b>Apparence</b>	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	479,02
<b>Solubilité</b>	20gL <sup>-1</sup> dans l'eau à 25 °C
<b>λ<sub>max</sub> (nm)</b>	526
<b>Structure chimique</b>	

**IV.4.3 Effet du rayonnement UV sur le colorant (photolyse)**

Dans cette expérience, nous voulons mettre en évidence l'effet des rayonnements UV sur la dégradation du colorant. Pour cela, une solution du colorant est soumise au rayonnement UV en absence de catalyseur, sa concentration est suivie au cours du temps.

### IV.4.4 Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le colorant

Une solution de colorant est mise en réaction avec de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de ce dernier sur ce colorant, en suivant la variation de sa concentration au cours du temps.

### IV.4.5 Effet de catalyseur et de l'UV sur le colorant

Une solution de colorant est exposée au rayonnement UV en présence du catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de ce dernier sur ce colorant, en suivant la variation de la concentration au cours du temps.

### IV.4.6 Effet de la réaction de Fenton sur le colorant

Une solution de colorant est mise en réaction avec les réactifs de Fenton (Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en absence de rayonnement UV, afin de mettre en évidence l'effet de ces derniers sur ce colorant, en suivant la variation de sa concentration au cours du temps.

### IV.4.7 Mise en œuvre de la réaction de photo-Fenton en phase homogène

Dans cette partie on s'intéresse aux tests de photo-Fenton sur la Rhodamine en phase homogène. Les catalyseurs sont introduits sous forme d'ions, trois systèmes ont été utilisés à savoir :

- le système Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [27],
- le système Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [4, 48],
- le système Fe<sup>2+</sup> - Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [49]

Nous avons optimisé les paramètres influençant la réaction de photo-Fenton : (Concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du catalyseur et la valeur du pH).

#### IV.4.7.1 Système (Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : une fois la solution du R6G est préparée, on ajuste le pH, celle-ci est agitée puis portée à une température ambiante, en suite on ajoute des quantités déterminées de la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du catalyseur FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. On place le réacteur sous irradiation de la lampe UV le schéma est montré dans (la figure IV.5). Les niveaux initiaux de pH ont été ajustés par l'addition de quantités appropriées de solution d'acide sulfurique 1M ou de soude 1M. Le pH est mesuré par un pH-mètre de marque HANNA (HI 2210).

Des prélèvements à différents intervalles de temps ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

### **IV.4.7.1.1 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation du R6G par le procédé photo-Fenton en phase homogène**

Nous avons déterminé l'influence de trois paramètres sur la cinétique de dégradation du colorant R6G au cours du temps [31, 20, 36], à savoir : la concentration initiale de  $\text{Fe}^{2+}$ , la concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le pH. Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût du traitement d'une part et rendre plus efficace le procédé d'autre part.

#### **a) Effet du pH**

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système photo-Fenton car la disponibilité du métal libre dépend du pH du milieu.

Nous avons fait réagir 50 ml d'une solution de colorant R6G à 20 ppm avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $8 \cdot 10^{-3}$  M et le catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  M. Nous avons fait varier le pH du milieu réactionnel entre 3-4 et pH du milieu.

La réaction a été réalisée à température ambiante pour une durée de 30 min, sous agitation magnétique et avec prélèvement d'échantillons chaque 5 minutes pour l'analyser par UV-vis.

#### **b) Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène :**

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photo-Fenton. Ainsi nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité du procédé photo-Fenton.

La concentration des ions ferreux étant fixée à  $2 \cdot 10^{-3}$  M sans ajuster le pH du milieu. Nous avons varié celle du  $\text{H}_2\text{O}_2$  de ( $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $8 \cdot 10^{-3}$  M,  $12 \cdot 10^{-3}$  M).

#### **c) Effet de la concentration $\text{Fe}^{2+}$ :**

Pour mettre en évidence le rôle de la concentration des ions ferreux dans la dégradation du colorant R6G nous avons fait réagir une solution avec différentes teneurs d'ions ferreux ( $10^{-3}$  M,  $2 \cdot 10^{-3}$  M,  $4 \cdot 10^{-3}$  M) en utilisant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  optimisée précédemment à pH de la solution.

### IV.4.7.2 Système ( $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Dans cette partie, nous avons utilisé les ions ferriques comme catalyseur et en gardant toujours les mêmes conditions opératoires utilisées dans le système ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).

### IV.4.7.3 Système ( $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

Le catalyseur est introduit dans ce cas sous forme d'un mélange ionique constitué de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Le but de cette expérience est de vérifier s'il y a une synergie entre les deux catalyseurs.

### IV.4.8 Mise en œuvre de la réaction photo-Fenton en phase hétérogène

Dans le but d'améliorer l'efficacité de la réaction de photo-Fenton et pouvoir récupérer le catalyseur nous avons réalisé cette réaction sous sa forme hétérogène. Nous avons utilisé les trois catalyseurs préparés précédemment. Nous avons gardé les mêmes conditions opératoires que celles réalisées en phase homogène.

La méthode générale suivie dans toutes nos expériences est la suivante : une fois la solution du R6G est préparée, on ajoute des quantités déterminées de la solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du catalyseur synthétisé (Mont- $\text{Fe}^{3+}$ , Mont- $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ , Mont/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). On place le réacteur sous irradiation de la lampe UV et sous agitation magnétique le schéma est montré dans la (figure IV.5). Les niveaux initiaux de pH ont été ajustés par l'addition de quantités appropriées de solution d'acide sulfurique 1M ou de soude 1M. Le pH est mesuré par un pH-mètre de marque HANNA (HI 2210).

Des prélèvements à différents intervalles de temps ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été filtrés par un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$  afin de séparer le catalyseur de la solution puis analysés par spectrophotométrie UV-vis.

#### IV.4.8.1 Effet du Zinc sur le catalyseur Mont- $\text{Fe}^{3+}$

Afin d'améliorer l'efficacité du catalyseur Mont- $\text{Fe}^{3+}$  par rapport aux deux autres catalyseurs préparés, nous avons dopé ce dernier avec une solution de Zinc à 5%.

50 ml du colorant R6G (20 ppm) et la quantité du catalyseur dopé avec le zinc en présence de peroxyde d'hydrogène à  $8.10^{-3}$  M sont introduit dans la photo-réaction. La solution est soumise à une agitation magnétique sans ajusté le pH, pendant 120 min. Après chaque 15 min, un prélèvement est effectué puis filtré par un filtre de 0,45  $\mu\text{m}$  afin de séparer le catalyseur de la solution. La solution filtrée est immédiatement analysée par spectrophotomètre UV-Visible.

### V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les résultats relatifs aux Caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés par les analyses DRX, suivis par ceux des tests photo-Fenton en phase homogène et hétérogène.

### V.2 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX)

La figure V.1 représente le diffractogramme de la bentonite brute utilisée. Le spectre obtenu identifie ce produit, avec l'apparition des pics relatifs aux différents constituants habituels de cette argile. La présence de ces éléments est particulièrement mise en évidence par les raies  $d_{001}$  relatives à chacun d'eux.

On relève en premier, le pic typique de la montmorillonite calcique (Mont-Ca) situé à  $2\theta = 5,76^\circ$ , avec une distance basale égale à  $d_{001} = 15,08 \text{ \AA}$ . Ce pic est d'assez faible intensité à cause des impuretés, en particulier cristallines, qui masquent la présence de cet élément, bien qu'il soit majoritaire.

Le diffractogramme présenté en (figure V.2), relatif à la bentonite purifiée et homoionisée, montre que nous avons éliminé les impuretés. Le pic relatif à la montmorillonite apparaît maintenant à  $2\theta = 6,8^\circ$ , ce qui correspond à une distance basale de  $d_{001} = 12,939 \text{ \AA}$ . Celle-ci est typique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfolié. Ce résultat rejoint ceux de Bouras et al. [43].

La comparaison des diffractogrammes des argiles modifiées avec celui de la Mont-Na permet d'évaluer le degré d'expansion de ces nouveaux produits. Ce paramètre permettra de dire si oui ou non il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfolier du minéral.

Les diffractogrammes des argiles modifiées sont rapportés dans la (figure V.3). Les argiles pontées par les ions ferriques et par les ions ferreux ferrique présentent respectivement des distances basales égales à  $18,41 \text{ \AA}$  et  $19,378 \text{ \AA}$ . Correspond à des pics localisés à  $2\theta = 4,80^\circ$  et  $4,56^\circ$  respectivement. Les espacements basaux observés résultent de l'insertion du polyhydroxy-ferrique dans l'espace interfolier. Cela prouve que ce dernier a trouvé les conditions propices à sa formation, et en quantité suffisante pour assurer son insertion dans l'espace interfolié du minéral.

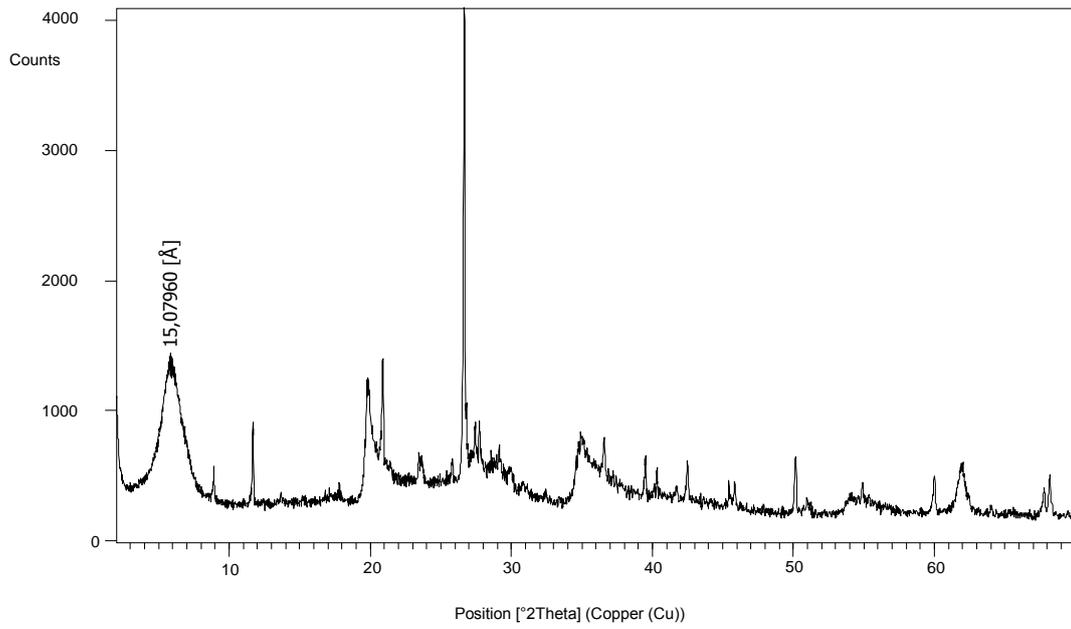


Figure V.1 : Diffractogramme de la bentonite brute.

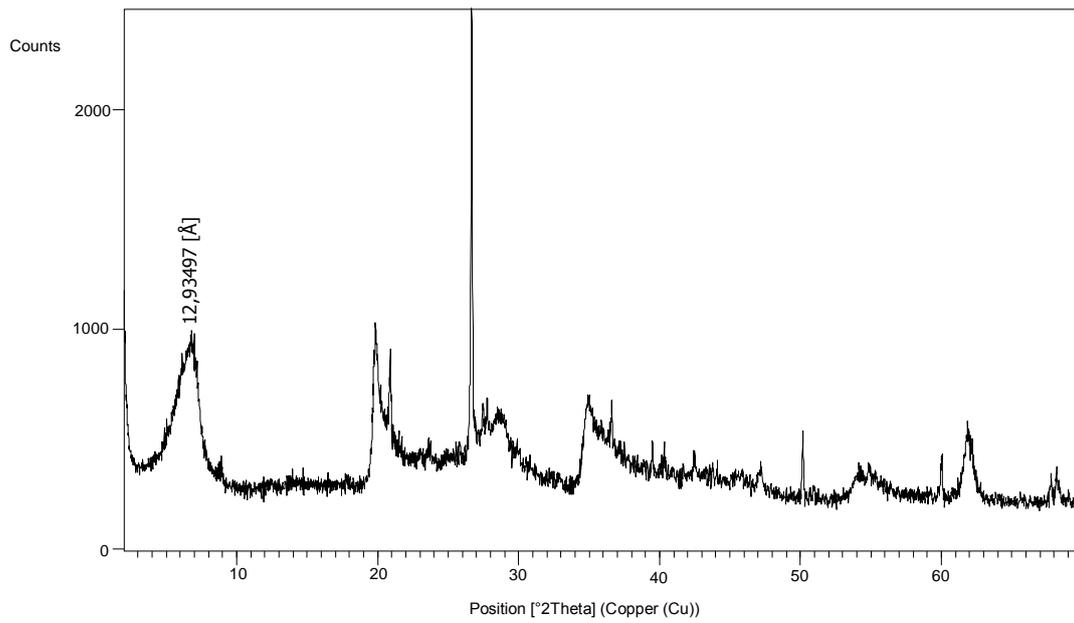


Figure V.2 : Diffractogramme du produit Mont-Na

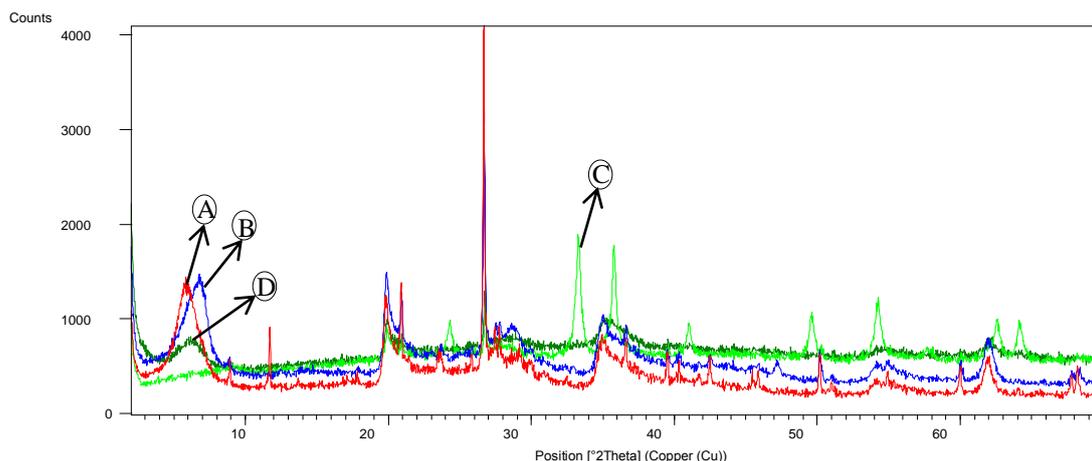


Figure V.3 : Diffractogramme des argiles modifiées.

A) Bentonite Brute ; B) Mont – Na ; C) Mont – Fe<sup>3+</sup> ; D) Mont – Fe<sup>3+</sup> - Fe<sup>2+</sup>

### V.3 ESSAIS PRELIMINAIRES

#### V.3.1 Tests de photolyse

Le résultat du test de photolyse de R6G sous l'irradiation de la lampe UV en absence du réactif de Fenton est présenté sur la (Figure V.4), (C : est la concentration de la solution du colorant, C<sub>0</sub> est sa concentration initiale et t le temps d'irradiation).

Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a presque pas de dégradation au cours du temps.

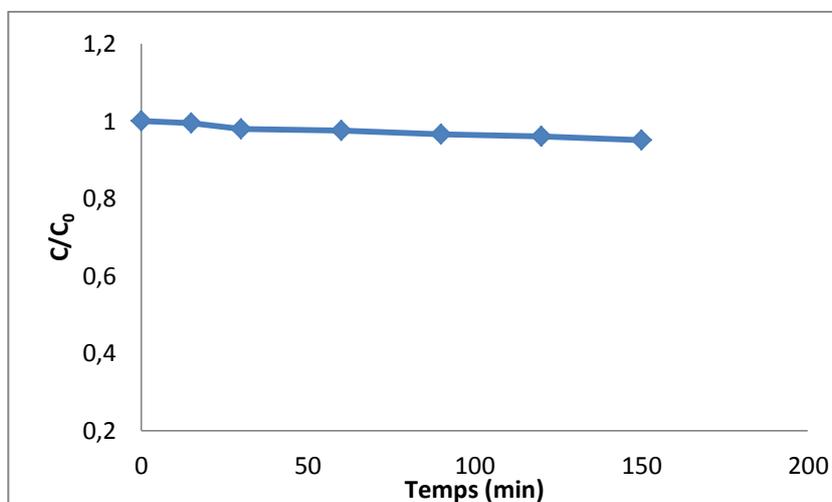
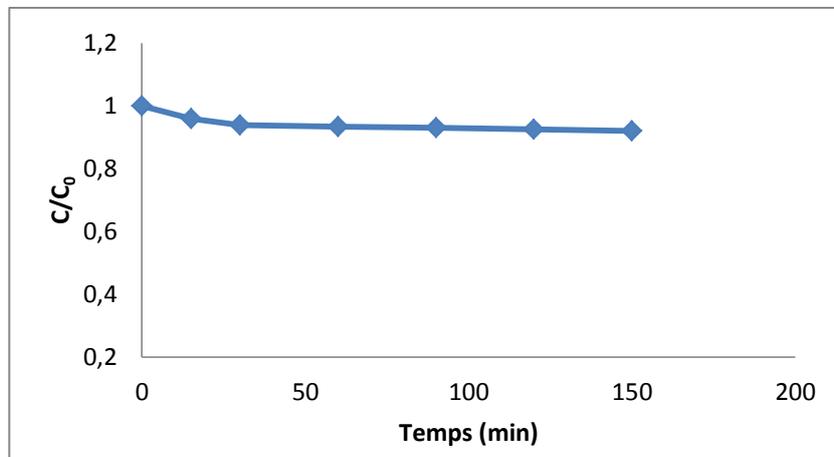


Figure V.4 : Photolyse du colorant R6G

**V.3.2 Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le colorant**

Une solution de colorant est mise en réaction avec de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de ce dernier sur ce colorant, en suivant la variation de sa concentration au cours du temps.

Les résultats réunis sur la (Figure V.5) montrent que, la réaction du colorant est très lente. Il n'y a que 6% de dégradation au bout de deux heures.

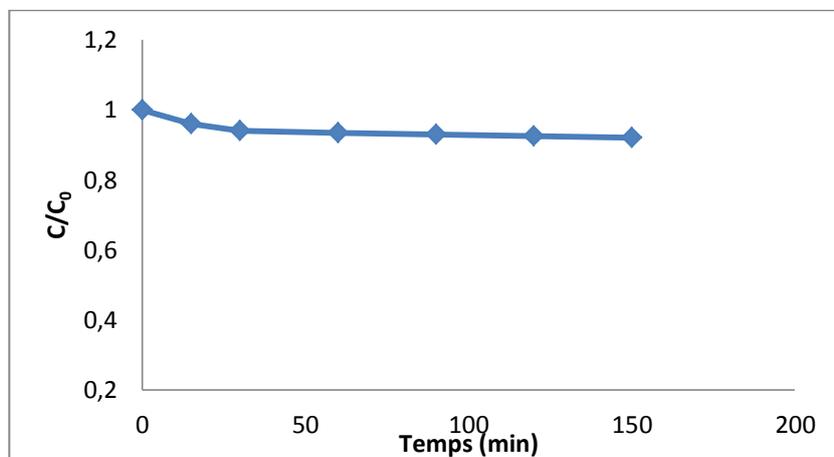


**Figure V.5 : Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le colorant**

**V.3.3 Effet du catalyseur et de l'UV sur le colorant**

Une solution de colorant est exposée au rayon UV en présence du catalyseur, et en absence de l'oxydant afin de mettre en évidence l'effet de ce dernier sur ce colorant.

Dans ce cas aussi le traitement au bout de deux heures a peu agit sur le colorant.

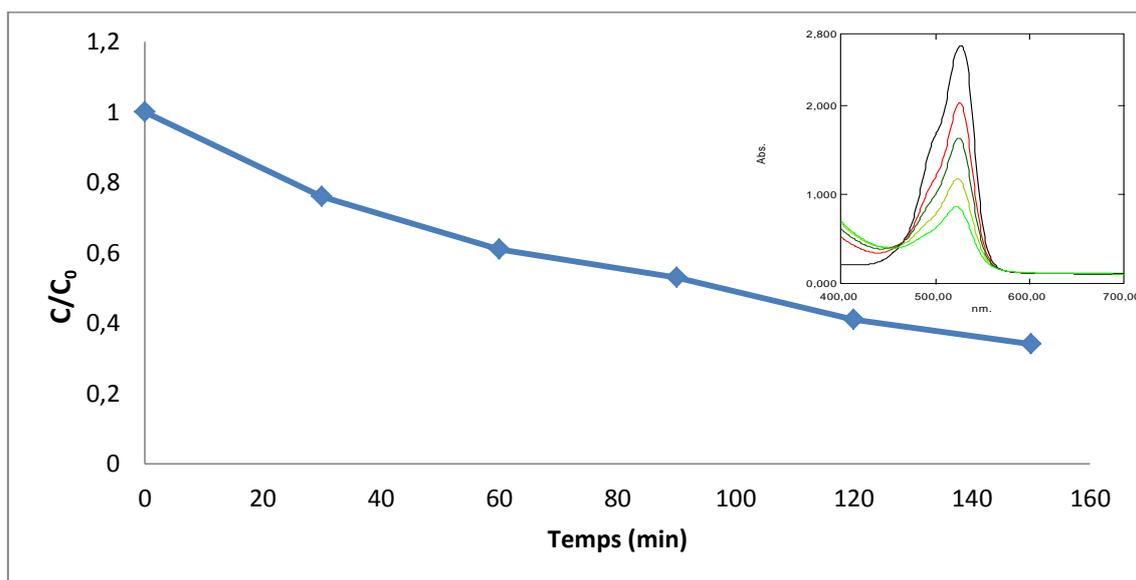


**Figure V.6 : Effet du catalyseur et de l'UV sur le colorant**

### V.3.4 Effet de la réaction de Fenton

Une solution de colorant est mise en réaction avec les réactifs de Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) en absence de rayonnement UV, afin de mettre en évidence l'effet de cette dernière sur ce colorant, en suivant la variation de sa concentration au cours du temps.

Les résultats réunis sur la (Figure V.7) montrent que, la dégradation du colorant par la réaction de Fenton atteint seulement 56% au bout de deux heures sans rayonnement UV.



**Figure V.7 : Effet de la réaction de Fenton**

$[\text{R6G}]_0 = 20 \text{ ppm}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , pH du milieu

A l'issue de ces quatre tests on remarque que la Rhodamine ne se dégrade pas en utilisant un rayonnement UV seul et en utilisant un oxydant fort seul. Aussi il est nécessaire de faire intervenir la réaction de Fenton et on s'attend à améliorer le procédé en lui ajoutant une source de lumière UV.

## V.4 REACTION PHOTO-FENTON DU R6G EN PHASE HOMOGENE

### V.4.1 Effet du pH

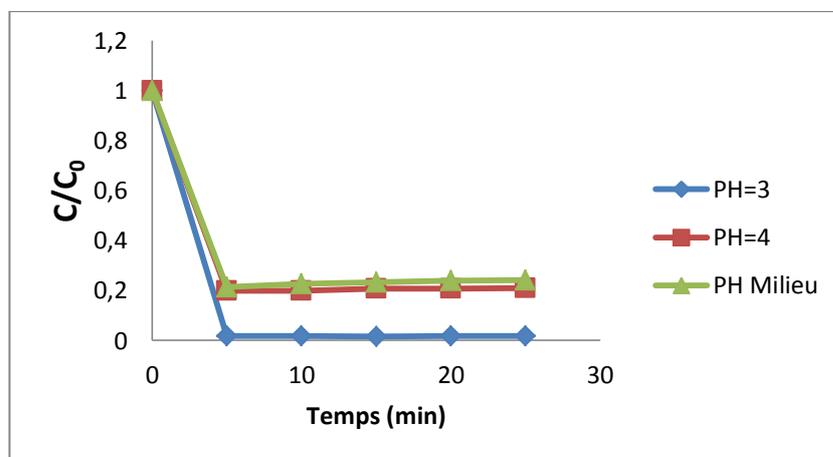
L'examen de la (figure V.8) montre que la disparition du R6G est très rapide à  $\text{pH} = 3$  avec un taux de dégradation atteignant 98%. Pour des pH supérieur, on observe une baisse d'efficacité ceci est dû au fait que :

- Il y a précipitation du fer ferrique et ferreux à  $\text{pH} \geq 4$  [27].
- Auto décomposition du peroxyde d'hydrogène en eau et oxygène [50, 21] par la réaction :



- Oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  par un autre oxydant que  $\text{H}_2\text{O}_2$  [21].
- Ou bien une réaction entre le  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne se produisent pas des radicaux hydroxyles [21]

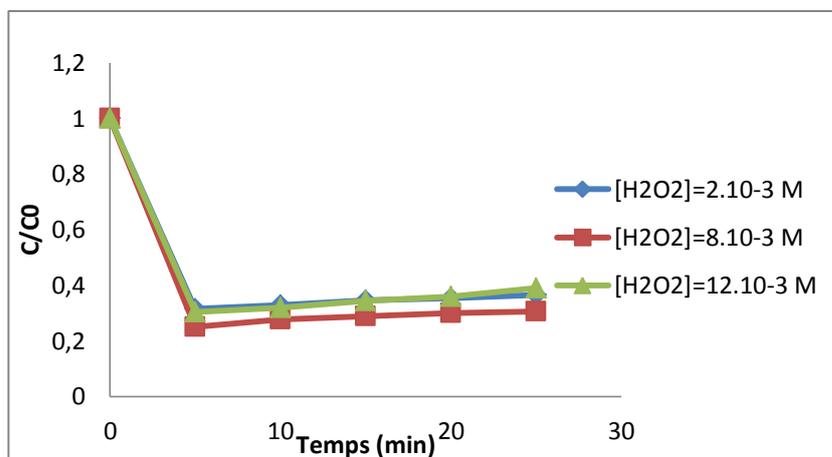
L'objectif de notre travail étant d'améliorer l'efficacité de photo catalyseur, nous nous sommes contentés de travailler à pH du milieu.



**Figure V.8 : Oxydation du R6G par photo-Fenton : Effet du pH**  
 $[\text{R6G}]_0 = 20 \text{ ppm}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

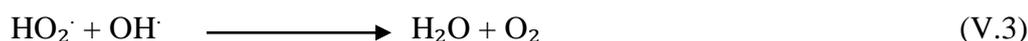
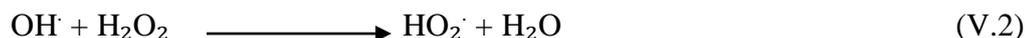
**V.4.2 Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La (figure V.9) montre l'évolution de la concentration du colorant au cours du temps



**Figure V.9 : Oxydation du R6G par photo-Fenton : Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [R6G]<sub>0</sub>= 20 ppm, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>= 2.10<sup>-3</sup> M, pH de la solution**

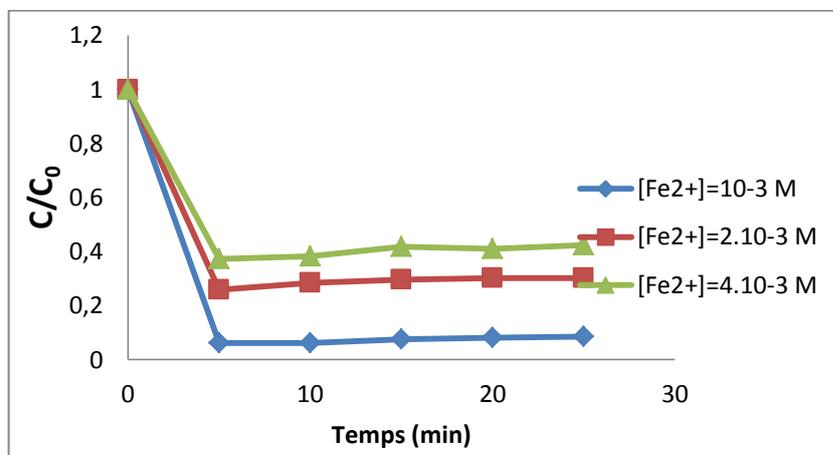
Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène de 2 à 8 mM améliore légèrement l'efficacité du procédé photo-Fenton. Après 5 min de traitement le taux de dégradation augmente de 68% à 75% respectivement pour les concentrations de 2 à 8 mM. En effet l'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaire à l'oxydation de la matière organique. Toutes fois l'augmentation excessive de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet négatif sur le taux de dégradation. Au-delà de 8mM, le taux de dégradation diminue et passe à 69% dans le cas où la concentration est de 12mM. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accélération des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles [31].



Donc la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est limitant au-delà de cette valeur car l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit avec les radicaux (OH<sup>·</sup>) diminuant ainsi l'efficacité du procédé. Par conséquent nous avons opté pour une concentration de 8mM à ne pas dépasser pour le peroxyde d'hydrogène ajouté à la solution au début de l'irradiation assurant ainsi la meilleure dégradation de la matière organique.

### V.4.3 Effet de la concentration de $Fe^{2+}$

Sur la (figure V.10) nous avons constaté qu'une forte concentration de  $Fe^{2+}$  dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de dégradation. Ces résultats sont en accord avec de nombreuses études [4, 31].



**Figure V.10 : Oxydation du R6G par photo-Fenton : Effet de la concentration de  $Fe^{2+}$**   $[R6G]_0 = 20$  ppm,  $[H_2O_2]_0 = 8.10^{-3}$  M à pH de la solution

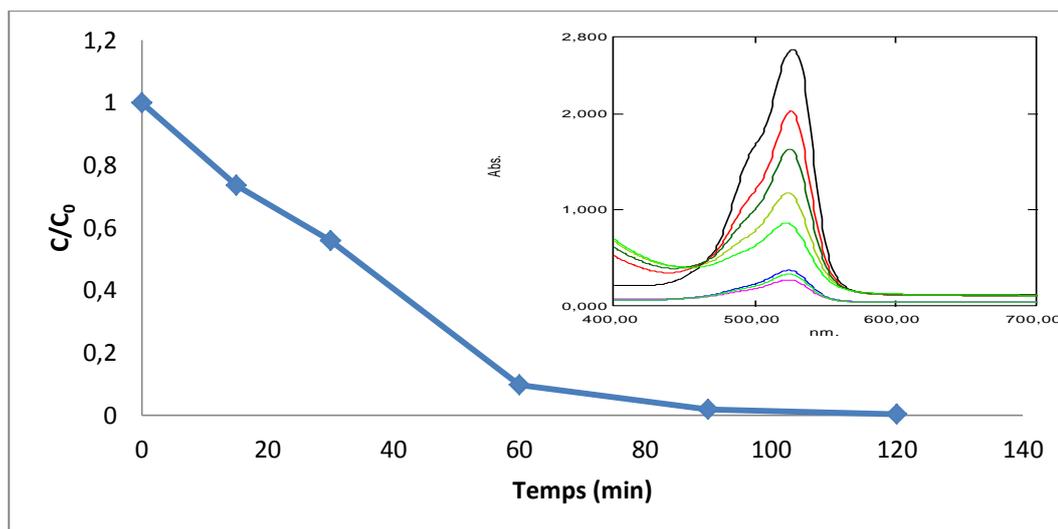
Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration du  $Fe^{2+}$  de 1 à 4 mM ne conduit pas à une dégradation plus efficace. Après 5min du traitement le taux de dégradation passe de (85%-78,6%-62,5%) pour les concentrations de (1-2-4) mM respectivement. En effet, l'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite entre  $OH^\cdot$  et  $Fe^{2+}$  [31].



Il est à noter aussi qu'un trop excès de concentration de fer devient un facteur limitant, le  $Fe^{2+}$  peut se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton [38]. L'excès du catalyseur augmente également l'opacité de la solution diminuant ainsi l'efficacité du rayonnement UV.

### V.4.4 Réaction photo-Fenton du R6G par le Système $Fe^{3+} / H_2O_2 / UV$

A la base la réaction de Fenton classique est catalysée par les ions  $Fe^{2+}$ . Toutefois, certains auteurs [1, 48,49] ont montré que les ions ferriques peuvent présenter une activité catalytique. Nous avons voulu observé le comportement de l'oxydation de notre colorant pour pouvoir comparer les deux systèmes. Les résultats obtenus sont représentés sur la (figureV.11).

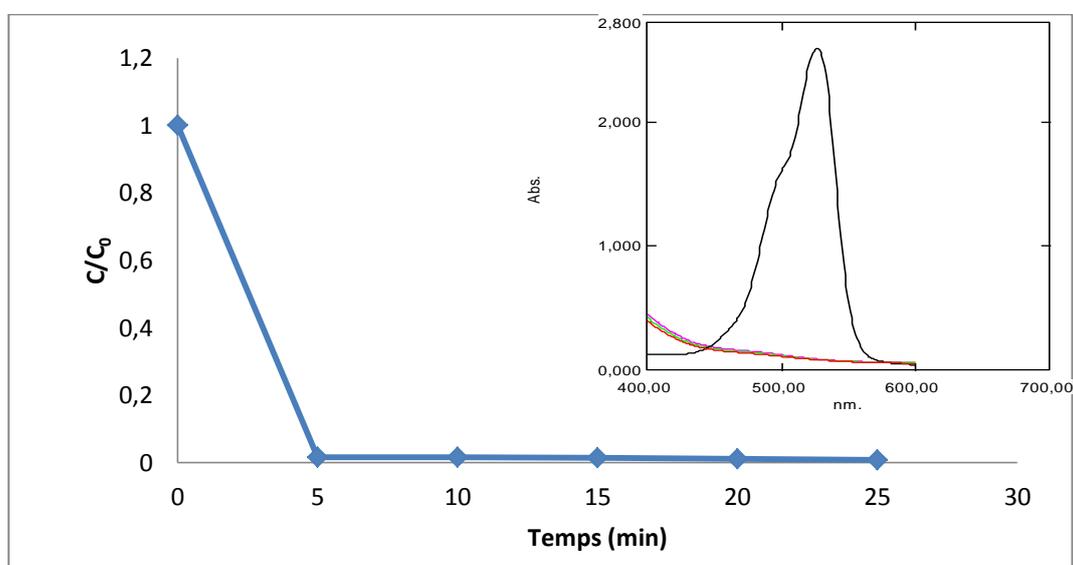


**Figure V.11 : Oxydation du R6G par photo-Fenton par le système  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$**   
 $[R6G]_0=20ppm$ ,  $[Fe^{3+}]_0= 2.10^{3-} M$ ,  $[H_2O_2]_0= 8.10^{3-} M$  à pH de la solution

La (figure V.11) montre que la dégradation du colorant R6G passe par deux étapes : pendant la première heure la vitesse de dégradation du R6G est rapide le taux de dégradation atteint 90%, tandis que pendant la deuxième heure les 10% restant sont transformé complètement. L'allure de cette courbe est semblable à celle obtenue dans l'étude menée par Pignatello [1, 49 51].

#### **V.4.5 Réaction photo- Fenton du R6G par le Système $Fe^{3+} - Fe^{2+}/ H_2O_2 /UV$**

Afin d'améliorer les conditions de dégradation des polluants organique, et s'il y a une synergie entre les  $Fe^{3+}$  et les  $Fe^{2+}$ , nous avons utilisé un mélange de ces deux ions catalyseurs [49]. Les résultats obtenus sont représentés sur la (figure V.12).



**Figure V.12 : Oxydation du R6G par photo-Fenton par le système  $Fe^{3+}-Fe^{2+}/H_2O_2/UV$**   
 $[R6G]_0=20ppm$ ,  $[Fe^{3+}]_0/[Fe^{2+}]_0= 2/1$ ,  $[H_2O_2]_0= 8.10^{3-} M$  à pH de la solution

Les équations qui représentent ce mécanisme sont proposées par certains auteurs [pignatello 1992, pignatello et al 1999] comme suit : [49, 51,52].

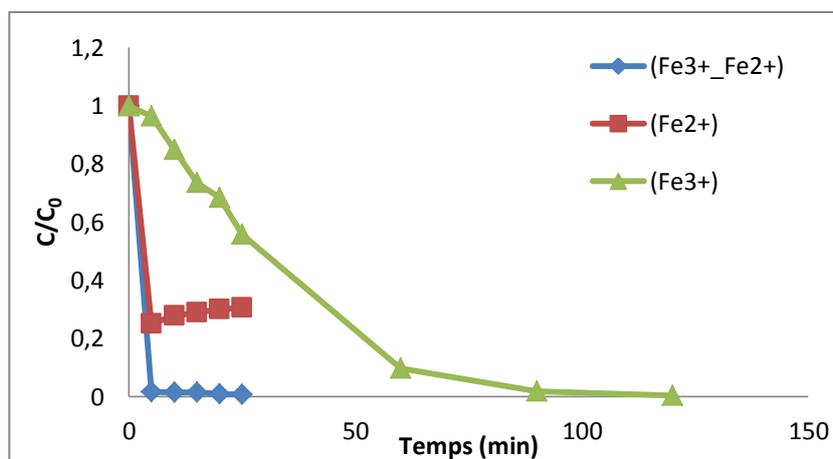


La (figure V.12) montre une dégradation rapide le taux de dégradation atteint 99.99%.

Ce système est très efficace car le  $\text{Fe}^{2+}$  est régénéré à partir du  $\text{Fe}^{3+}$  comme le montre les équations ci-dessus.

#### **V.4.6 Etude comparative des trois procédés**

La (figureV.13) permet de comparer les cinétiques de dégradation du R6G par les trois procédés photo-Fenton en phase homogène (système  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , système  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , système  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ). Pour comparer ces trois procédés, nous avons gardé les mêmes conditions expérimentales



**Figure V.13 : Etude comparative de l'Oxydation du R6G par photo-Fenton homogène**  $[\text{R6G}]_0=20\text{ppm}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2/1$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0= 8.10^{-3} \text{ M}$  à pH de la solution

La (figure V.13) montre l'effet positif de l'introduction du catalyseur sous forme d'une combinaison d'ions ferreux et ferrique sur la dégradation du R6G. Il apparaît clairement que cette combinaison des ions ferreux et ferrique a accéléré la dégradation du colorant R6G par rapport au procédé  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ . La disparition est totale après seulement 5mn avec le procédé  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  contre 90 mn avec  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ , et de même le taux de dégradation est de l'ordre de 99,9% contre 75% pour le procédé  $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ .

Nous pouvons conclure que la dégradation du R6G par le procédé  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  est plus rapide et plus efficace par rapport aux deux autres procédés.

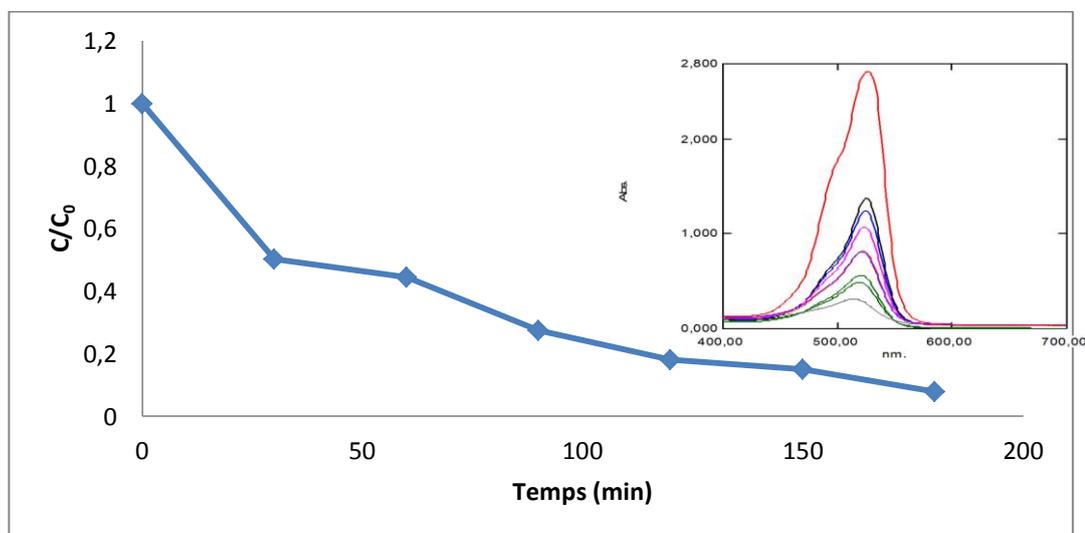
### V.5 REACTION PHOTO-FENTON DU R6G EN PHASE HETEROGENE

Le deuxième volet de ce travail a été consacré à l'étude de l'oxydation du colorant R6G en utilisant les trois catalyseurs synthétisés. Ceci nous permettra d'évaluer les performances photocatalytiques de ces catalyseurs.

Pour pouvoir comparer le système homogène et l'hétérogène nous avons gardé les mêmes conditions opératoires. Dans ce cas le fer étant fixé sur le support argileux. Il est nécessaire de connaître sa teneur. Une étude ultérieure [48] a montré que le taux de fer est de 20%. Ceci nous permettra de déterminer la quantité exacte de catalyseur pour pouvoir se mettre dans les mêmes conditions par rapport au système homogène.

#### V.5.1 Réaction photo-Fenton du R6G catalysée par Mont- $\text{Fe}^{3+}$

Les résultats obtenus sont représentés dans la (figure V.14).

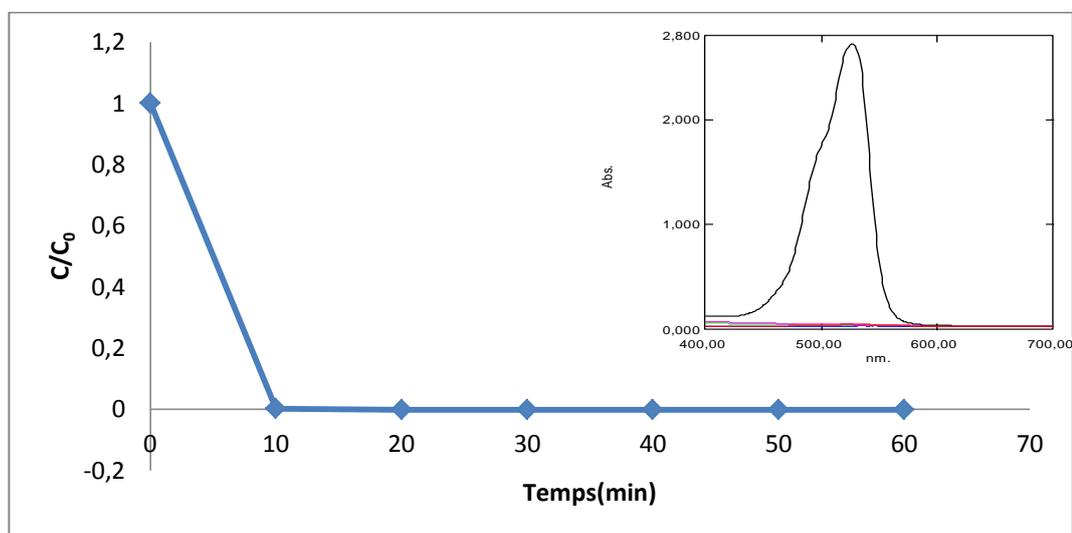


**Figure V.14 : Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont- $\text{Fe}^{3+}$**   
[R6G]<sub>0</sub>=20ppm, [Mont- $\text{Fe}^{3+}$ ]<sub>0</sub> =  $2 \cdot 10^{-3}$  M, [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]<sub>0</sub> =  $8 \cdot 10^{-3}$  M à pH du milieu.

Les résultats montrent que le catalyseur préparé a présenté une activité catalytique appréciable car le taux de dégradation obtenu en trois heures d'irradiation est de 92,11 %.

### V.5.2 Réaction photo-Fenton du R6G catalysée par Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>

La (figure V.15) représente la cinétique de l'oxydation du colorant R6G en utilisant le catalyseur préparé à base d'un pontage mixte des ions ferreux et ferrique.

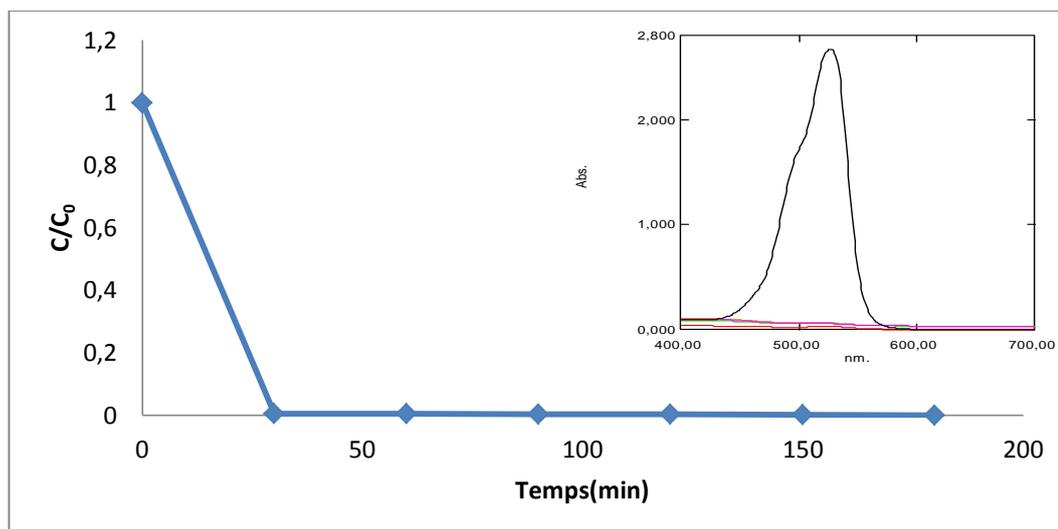


**Figure V.15 : Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>**  
[R6G]<sub>0</sub>=20ppm, [Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 2.10<sup>3</sup>M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 8.10<sup>3</sup>- M à pH de la solution

Cette figure montre que la disparition est totale après seulement 10 min. On remarque que le comportement de cette réaction est presque identique à la réaction en phase homogène. Dans ce cas aussi, les ions Fe<sup>3+</sup> régénèrent les ions Fe<sup>2+</sup>.

### V.5.3 Réaction photo-Fenton du R6G catalysée par Mont-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La (figure V.16) représente la cinétique de disparition du colorant R6G en utilisant le catalyseur Mont-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



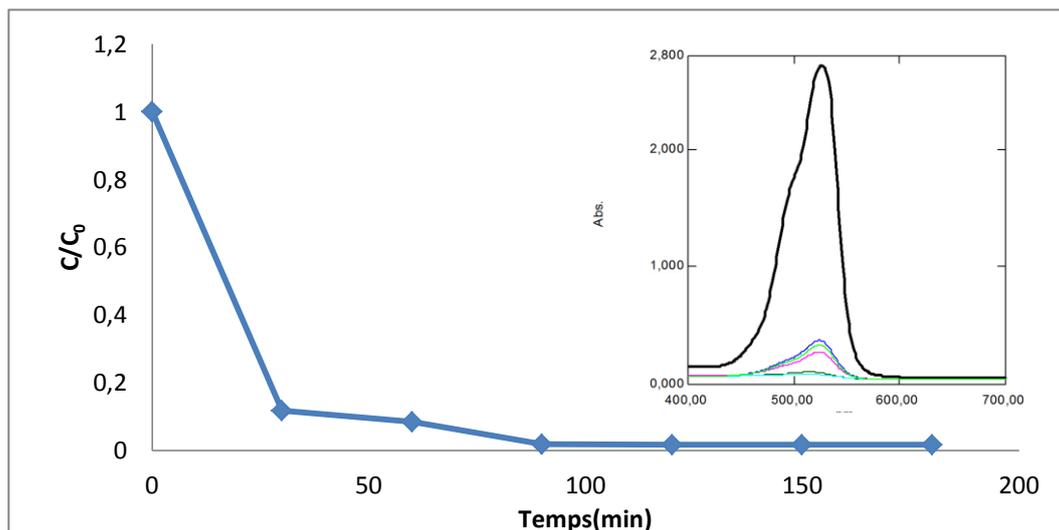
**Figure V.16 : Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**  
 [R6G]<sub>0</sub>=20ppm, [Mont-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 2.10<sup>3</sup>-M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 8.10<sup>3</sup>- M à pH de la solution

Les résultats montrent que la disparition totale du colorant est atteinte après 30 min. Dans ce cas aussi la combinaison des ions ferreux et ferriques à améliorer l'activité photocatalytique.

#### **V.5.4 Effet d'ajout de Zinc sur la photo-dégradation du R6G catalysé par le Mont-Fe<sup>3+</sup>**

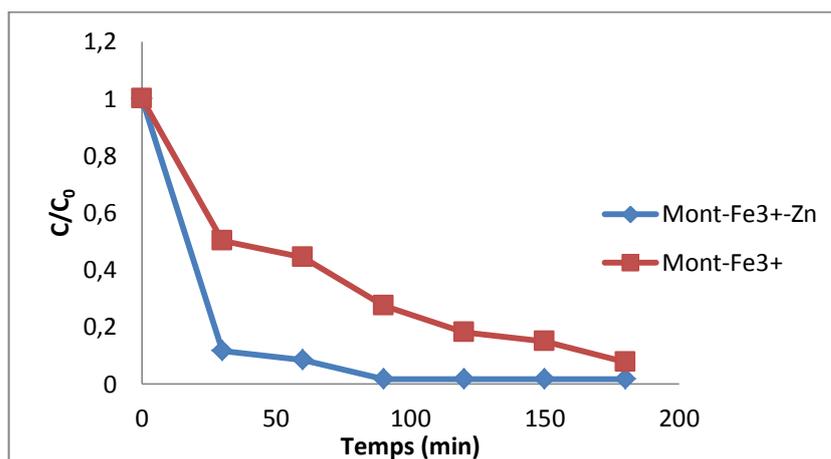
Le catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup> n'ayant pas présenté une bonne activité catalytique. Nous l'avons dopé par 5% du Zinc.

Les résultats obtenus sont résumés sur la (figureV.17).



**Figure V.17 : l'Oxydation du R6G par photo-Fenton catalysée par Mont-Fe<sup>3+</sup>-Zn**  
 [R6G]<sub>0</sub>=20ppm, [Mont-Fe<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>= 2.10<sup>3</sup>-M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 8.10<sup>3</sup>- M, Zn=5 à pH de la solution

Nous constatons de la (figure V.18) que l'utilisation de catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup> dopé à 5% du Zinc est plus efficace que le catalyseur Mont-Fe<sup>3+</sup>. Pendant les trente premières minute, le taux de dégradation passe de 49% à 88%.

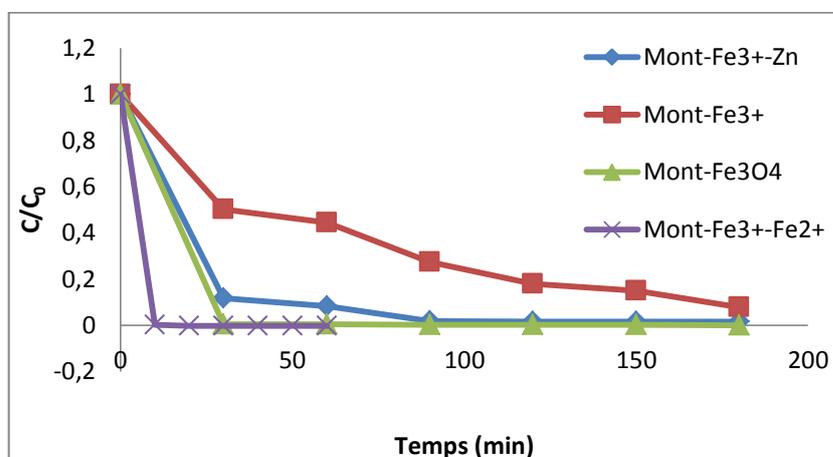


**Figure V.18 : Etude comparative de l'Oxydation du R6G par photo-Fenton à base de Mont-Fe<sup>3+</sup> et Mont-Fe<sup>3+</sup>-Zn**

[R6G]<sub>0</sub>=20ppm, [Mont-Fe<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>= 2.10<sup>3</sup>-M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 8.10<sup>3</sup>- M, Zn=5 à pH de la solution

**V.5.5 Etude comparative de la réaction photo-Fenton en phase hétérogène.**

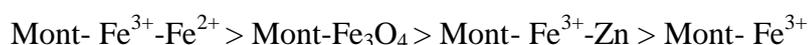
La (figure V.19) illustre l'évolution de la concentration du colorant R6G au cours de traitement photo-Fenton en phase hétérogène par les quatre procédés : (Mont- Fe<sup>3+</sup>, Mont- Fe<sup>3+</sup>-Zn, Mont- Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>, Mont-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



**Figure V.19 : Etude comparative de l'Oxydation du R6G par photo-Fenton par :  
Mont-Fe<sup>3+</sup>, Mont-Fe<sup>3+</sup>-Zn, Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>, Mont-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

[R6G]<sub>0</sub>=20ppm, [catalyseur]<sub>0</sub> = 2.10<sup>-3</sup>M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 8.10<sup>-3</sup> M, Zn=5 à pH de la solution

Cette étude comparative, montre que la disparition du colorant R6G se fait plus rapidement avec le catalyseur Mont- Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup> et dans l'ordre suivant :



Le (tableau V.1) résume les résultats obtenus.

**Tableau V.1 : Etude comparative des quatre catalyseurs préparés au cours du traitement photo-Fenton du R6G.**

Système	Mont- Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>2+</sup>	Mont-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mont- Fe <sup>3+</sup> -Zn	Mont- Fe <sup>3+</sup>
Taux de dégradation (%)	99,9	99,9	98,24	92,11
Temps d'irradiation (min)	10	30	90	180

## Conclusion générale

---

Le premier volet de ce travail a consisté en l'étude de la photodégradation du colorant Rhodamine R6G par la réaction de photo-Fenton en phase homogène.

Les tests préliminaires effectués au début de ce travail montrent que la Rhodamine 6G ne se dégrade pas en utilisant un rayonnement UV seul et en utilisant un oxydant fort seul. Aussi il est nécessaire de faire intervenir la réaction de Fenton et on s'attend à améliorer le procédé en lui ajoutant une source de rayonnement UV.

Les résultats obtenus au cours de ce travail, montrent que le procédé de photo-Fenton classique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) est limité. On n'atteint que 75% de dégradation malgré le fait que nous avons optimisé tous les paramètres influençant la réaction (Le pH du milieu et la concentration du réactif de Fenton). Aussi nous avons voulu lui apporté des améliorations.

Le premier système consiste à remplacer les ions ferreux par les ions ferriques. Ce procédé a présenté une plus faible vitesse de dégradation mais il y a eu l'avantage d'éliminer complètement le colorant.

Le deuxième système consiste à combiner les ions ferreux avec les ions ferriques. Ce procédé a présenté la vitesse de dégradation la plus élevée et le taux le plus important.

Dans le deuxième volet de ce travail, nous avons étudié la photodégradation du colorant R6G par la réaction de photo-Fenton en phase hétérogène. Pour cela nous avons synthétisé trois catalyseurs à base d'argile : Mont- $\text{Fe}^{3+}$ , Mont- $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ , Mont/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Ces catalyseurs ont été caractérisés par une analyse au rayon X. Cette analyse nous a permis de vérifier qu'il y a eu insertion des oxydes métalliques.

L'ensemble des catalyseurs synthétisés ont présenté une activité catalytique. Comme dans le cas de la réaction en phase homogène, la combinaison des oxydes ferreux et ferriques a montré une meilleur activité et dans l'ordre suivant : Mont- $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$  > Mont- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  > Mont- $\text{Fe}^{3+}$ .

Le catalyseur Mont- $\text{Fe}^{3+}$  n'ayant pas présenté une bonne activité catalytique. Nous l'avons dopé par du Zinc à 5%. On a pu aussi améliorer son activité.

Dans l'avenir, on compte à améliorer l'analyse en évaluant le taux de dégradation de notre colorant par la détermination du carbone organique total C.O.T.

D'autre part, nous comptons à identifier les intermédiaires réactionnels formés lors de la dégradation par analyse HPLC. Cette étape va nous permettre de prévoir le ou les mécanismes réactionnels.

Nous comptons également à améliorer la synthèse des photo-catalyseurs pour les rendre plus actifs dans le domaine du visible.

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

<b>A</b>	: Absorbance
<b><math>I_0</math></b>	: intensité du faisceau incident
<b><math>I</math></b>	: intensité du faisceau transmis
<b>C.E.C</b>	: Capacité d'échange cationique (meq/100 g)
<b><math>\sigma</math></b>	: La densité de charge spécifique (meq/m <sup>2</sup> )
<b>OC</b>	: Octaédrique
<b>UV</b>	: Ultra-violet
<b><math>d_{001}</math></b>	: Distance basale (Å)
<b>ENOF</b>	: Entreprise nationale des Produits Miniers non Ferreux et des substances Utiles
<b>Mont-Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup></b>	: Montmorillonite pontée par les ions ferriques et ferreux
<b>Mont/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	: Montmorillonite imprégné dans les ions ferriques et ferreux
<b>R6G</b>	: Rhodamine 6G
<b>[R6G]<sub>0</sub></b>	: Concentration de la Rhodamine 6G initiale
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub></b>	: Concentration de Peroxyde d'hydrogène initiale
<b>[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub></b>	: Concentration des ions ferreux initiale

## Références bibliographiques

- [1] Hammami Samiha, « Etude de la dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » Thèse doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar (2010).
- [2] Hemsas Sabrina, "Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique" Thèse de magister à l'université M'hamed Bougara Boumerdés (2008).
- [3] Colour Index, the Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, (1975).
- [4] *Bousnoubra* Ibtissem « Etude comparative de la photodegradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux » Thèse de magister université Mentouri-constantine faculté des sciences exactes département de chimie, (2010).
- [5] Slimane Merouani « Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogencarbonates et carbonates et des matrices complexes » thèse de magister université Badji mokhtar-annaba (2010).
- [6] Journal officiel N°26 decret 06- 141 sur les rejets d'effluent textile.
- [7] Zakaria R.S « Elimination d'un polluant organique par photodegradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène »Thèse de magister en chimie analytique et physique, Université de Mentouri-constantine, (2010).
- [8]. Glaze W.H., Kang J.W., Aieta E.M., Ozone–Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies, in: Proc. 2nd Int. Conf. on the Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment. Tek Tran
- [9] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999), pp. 51 -59.
- [10] Lopez Jorge L., Garcia Einschlag Fernando S., González Mónica C., Capparelli Alberto L., Oliveros Esther, Hashem Tarek M., Braun André M., Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137 (2000), pp. 177-184
- [11] Oppenländer T., *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VCH, (2003).
- [12] Shu H.Y., Chang M.C., Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Dyes and Pigments*, 65 (2005), pp. 25-31.

- [13] Augugliaro V., Baiocchi C., Prevot A. B., Garcia-Lopez E., Loddo V., Malato S., Giuseppe M., Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E., Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation, *Chemosphere*, 49 (2002), pp. 1223-1230
- [14] Styliidi M., Kondarides Dimitris I., Verykios Xenophon E., Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003), pp. 271 - 286.
- [15] Oller I., Malato S., Sanchez-Perez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Perez-Estrada L.A., Pulgarin C., A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale, *Catalysis Today* 122 (2007), pp. 150-159.
- [16] Mosteo R., Sarasa J., Ormad Maria P., Ovelleiro J. L., Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters, *J. Agric. Food Chem.*, 56 (2008), pp. 7333 -7338.
- [17] Vinodgopal K., Wynkoop, D.E., Kamat, P.V., Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO<sub>2</sub> particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), pp. 1660-1666.
- [18] Bauer C., Jacques P., Kalt A., Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140(2001), pp.87-92.
- [19] Bauer C., Jacques P., Kalt A., Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye AO7/and a TiO<sub>2</sub> surface, *Chemical Physics Letters* 307 (1999), pp. 397-406.
- [20] Benlemmane Widad « L'application du procédé photo-Fenton hétérogène a la dégradation des composés organiques dans l'eau » Thèse de magister à l'université de Blida,(2005).
- [21] Mohamed Chakib EDELAHI « Contribution `à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurees » Thèse de doctorat de l'Université de Marne-La-Vallée, (2004)
- [22] Hoigne J., Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. and Technol.*, 35 (4) (1997), pp.1 -8

- [23] Dutta, K ; Mukhopadhyay, S ; Bhattacharjee, S et Chaudhuri, B. « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction », journal of hazardous materials, B84, (2001), 57-71 .
- [24] Wink, D.A., wink, C.B., Nims, R.W. et ford, P.C., “Oxidizing intermediates generated in the Fenton Reagent: kinetic arguments Against the intermediacy of the hydroxyl radical” ,Environmental Health Perspectives, V.102,(1994), 11-15.
- [25] Rodriguez,M.L.,Timokhin, V.I.,Contreras, S.,Chamarro,E.,Esplugas,S., “Rate equation for the degradation of nittrobenzene by ‘Fenton-like’ reagent”. Advances in Environmental Research, V.7,(2003), 583-595 .
- [26] Chebli Derradji « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d’oxydation avancée et un traitement biologique » thèse doctorat en sciences Option: Génie chimique universite FERHAT ABBAS, (2012).
- [27] Durr-E-Shahwar, Abdullah Yasar, Sumaira Yousaf “ Solar assisted photo Fenton for cost effective degradation of textile effluents in comparaison to AOPS” Global NestJournal,vol14,N°4,pp477-486,(2012).
- [28] Chen, G., Hoage, G.E., Chedda , P.,Nadim., F., Woody, B.A., Dobbs, G.M., “The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton’s reagent” , Journal of Hazardous Materials,B87,(2001), 171-186.
- [29] Gallard,H., De laat ,J .,“ Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe (II) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III )/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe (II) or Fe (III)”, Chemosphere, V.42, pp 405-413, (2001).
- [30] Marco, A., Romero, D. et Esplugas,S,“Combination of Fenton reagent and biotreatment for treatment of toxic wastewater .Example of 4chlorophenol”,université de Barcelone.
- [31] Chergui S, Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancées basée sur la réaction de Fenton Application à la dépollution des rejets industrielles, mémoire de doctorat, Génie des procédés, Université Saad Dahlab, Blida et université Paris Est , (Octobre 2010).
- [32] Menana Hadou « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse » Thèse doctorat de Toulouse, France (2010).
- [33] Sabhi, S. et Kiwi, J ., “ Degradation of 2.4 dichlorophenol by immobilized iron catalysts”, wat. Res., V. 35, n°8 , (2001), 1994-2002

[34] Rodriguez, M., Ben Abderrazik , N., Contreras, S., Chamarro , E., Gimenez , J., Esplugas, S., “Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions”, *Applied Catalysis B : Environmental*, V.37, pp 131-137, (2002).

[35] Lu, M.C., “Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite” *Chemosphere* , V.40, (2000) , 125-130.

[36] Nadjia K, Hocine B, Hussein K, Nihal O et Mehmet A. Oturanb “Electrochemical Oxidation of the Xanthene Dye Rhodamine 6G by Electrochemical Advanced Oxidation Using Pt and BDD Anodes” *Current Organic Chemistry*, (2012), 16, pp 2083-2090

[37] Issaadi , R., “Comportement catalytique du Palladium associé à des supports acides : Utilisation de la montmorillonite pontée à l’aluminium et au zirconium comme supports ”, Thèse de doctorat d’état , (2001) , Département de génie chimique , Ecole National Polytechnique

[38] Bouchenefa, N., “ Argile intercalée au Zirconium: preparation , caractérisation et application catalytique dans la réaction d’hydroisomérisation des n-alcanes légers ” , thèse de magister ,(1998) , Université Saad dahleb (Blida) .

[39] Bentaiba, F., “Optimisation des paramètres opératoires dans l’oxydation photocatalytique de certains colorants synthétiques dans l’eau”, mémoire de magister, Génie des procédés, Université Saad Dahlab, Blida, Alger, (Novembre 2008).

[40] Rezala .H ‘Etude de l’oxydation des alkylaromatiques sur des argiles montmorillonitiques pontées par le  $TiO_2$  photoirradié’ thèse doctorat, université de Blida (2009).

[41] Bouras, O., Houari, M., et Khalaf, H., “Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream”, *Environmental Technology*, V.22, (2001), pp 69 -74

[42] Khalaf, H., Bouras , O., Perrichon, V., “Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite ” , *Microporous Materials*, V.8, (1997) , pp 141-150

[43] Bouras. O ‘Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation’ thèse doctorat 2003, université de Limoges (France).

[44] Bouras O., “ Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées a base de bentonites algériennes ” , thèse de magister , (1992) , Département de chimie industrielle , Université Saad Dahleb (Blida)

[45] Lahodny- Sarc , O., Khalaf , H., “Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-Pillared clays ”, *Applied Clay Science*, V.8, (1994) , pp 405-415 .

[46] Benazzouk, S., "Formulation , etude et modélisation des paramètres rhéologique de boues de forage à base de bentonite algérienne modifiée : application de la method des plants d'expériences " , thèse de Magister , Université Blida1, (2004)

[47] Katayon Kalantani, Mansor bin ahmad, Kamvar shameli, Roshank khandalou "Synthesis of talc/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magneticnanocomposites using chemical co-precipitation method" Dovepress-Internationl journal of nanomedicine 2013;8:1817-1823

[48] Bouabibsa N, Zahouine O "Nouvelle approche du catalyse hétéroene type photo-Fenton" thèse de l'ingénieur, Université Saad Dahleb (Blida), (2001).

[49] Antonio Eduardo Da hora Machado, Thiago Padovani Xavier, Danilo Rodrigurs de Souza "Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water" Solar Energy,.N° de page 7 (2004).

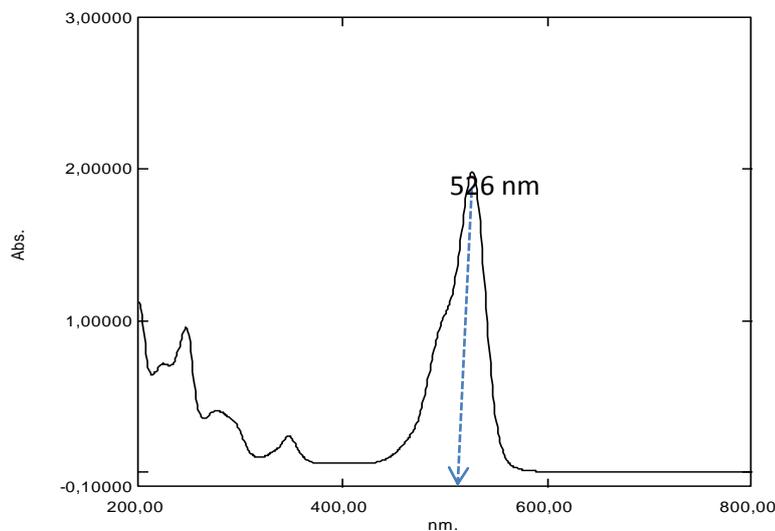
[50] Youssef Samet, Emna Hmani et Ridha Abdelhedi "Fenton and solar photo-Fenton processes for the removal of chlorpyrifos insecticidein wastewater" Water SA Vol 38 N° 4, 537-542, (2012).

[51] Pignatello, J.J., 'Dark et photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide'. Environ. Sci. Technol. 26, 944-951, (1992).

[52] Pignatello, J.J, Liu, D, Huston, P.'Evidence for as additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction'. Environ. Sci. Technol. 33, 1832-1839 (1992).

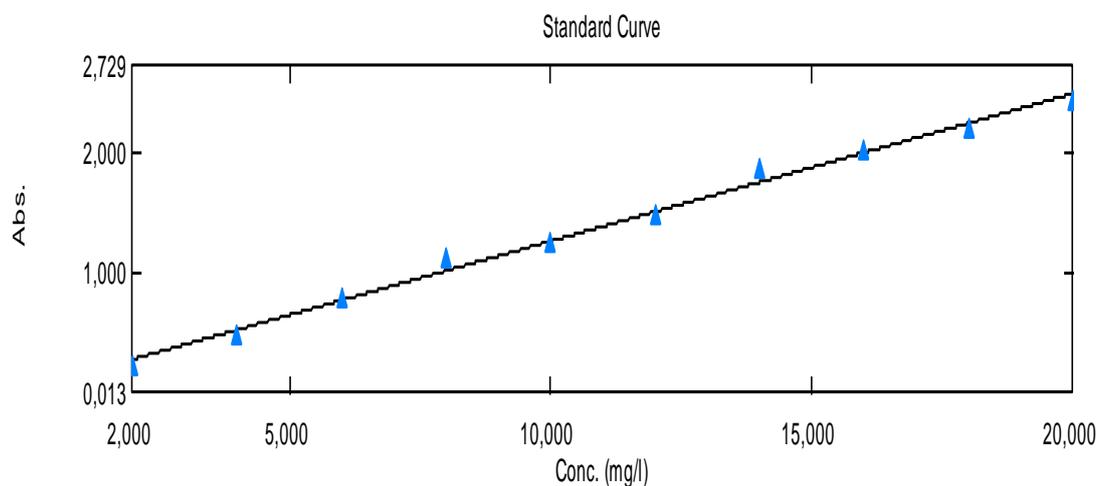
## I DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Le balayage du colorants Rhodamine 6G de 200 à 800 nm à une concentration de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  nous a permis de fixer sa longueur d'onde maximale d'absorption à 526 nm.



**Figure I : Spectre UV-Visible du Rhodamine 6G.**

La courbe d'étalonnage obtenue en mesurant les absorbances des différentes solutions de concentrations connues ( $\text{Abs}=\text{f}(\text{C})$ ).



$$y = 0,12272 x + 0,05059$$

Correlation Coefficient  $r^2 = 0,99316$

**Figure II: Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G**