

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

**PROCEDES D'ELIMINATION DU VERT MALACHITE ET
SON IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT**

Présenté par :

Mme RABIA Sabah

Encadré par :

Mme ATMANI Fatiha

Me KIBIR Mohamed

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant, de m'avoir donné le courage et la patience de mener ce modeste travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame ATMANI Fatiha maitre de recherche à l'Université de SAAD Dahleb à Blida, qui a accepté de m'encadrer et me diriger tout le long de l'élaboration du mémoire. Je la remercie également pour son soutien moral et sa grande disponibilité.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur KIBIR Mohamed, mon Co promoteur pour son aide, ses conseils et ses orientations afin d'élaborer ce travail.

Je remercie également Monsieur BACHARI Khaldoune, le Directeur et Monsieur HAMITOUCHE Deaa eddine, mon chef de département au sein du Centre de recherche d'analyses physico chimiques qui m'ont autorisé et encouragé pour me réinscrire à l'université afin de continuer mes études de Master.

Sans oublier mes collègues de travail qui m'ont aidé professionnellement et moralement je les remercie de tout mon coeur.

Je remercie les membres de jury qui nous ferons l'honneur de juger ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents

A mon frère, mes sœurs et ma belle sœur

A mon mari, mes enfants « Inés et Ibrahim »

A ma belle famille

A tous ceux qui me sont chers.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE VERT MALACHITE

1.1. Généralités sur les colorants.....	5
1.1.1. Origine des colorants.....	5
1.1.2. Classification des colorants.....	7
1.1.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle).....	7
1.1.2.2 Classification technique.....	7
1.1.2.3 Classification chimique des colorants.....	8
1.1.2.4. Classification tinctoriale des colorants.....	10
1.2. Colorant étudié : Vert malachite - Malachite green.....	12
1.2.1. Définition.....	12
1.2.2. Utilisation.....	12
1.2.3. Toxicité.....	12
1.2.4. Structure et propriétés.....	13

CHAPITRE 2

IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX ET SANITAIRES DES COLORANTS ET METHODES DE TRAITEMENT

2.1. Impacts environnementaux et sanitaires des colorants.....	16
2.1.1. Les dangers évidents.....	16
2.1.2. Les dangers à long terme.....	17
2.2. Méthodes de traitement des colorants.....	18
2.2.1. Traitement biologique.....	18
2.2.2. Traitements physico-chimiques.....	19
2.2.3. Procédés d'oxydation avancés (POA).....	20

CHAPITRE 3

SYNTHESE DES TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'ELIMINATION DU COLORANT VERT MALACHITE

3.1. Introduction.....	26
3.2. Les travaux antérieurs sur l'élimination du vert malachite.....	26
Conclusion générale.....	31
Références bibliographiques.....	34

Liste des tableaux :

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	6
Tableau 1.2 : Fiche d'identification du colorant vert malachite.....	13
Tableau 2.3 : Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancés.....	24

Liste des Figures :

Figure 1.1 : Structure chimique de quelques colorants.....	5
Figure 1.2 : Structure d'un colorant azoïque.....	8
Figure 1.3 : La molécule anthraquinone.....	8
Figure 1.4 : Structure de l'indigo.....	9
Figure 1.5 : Structure d'un colorant xanthène.....	9
Figure 1.6 : Structure des colorants triphénylméthanes.....	9
Figure 1.7 : Structure des colorants phtalocyanines.....	9
Figure 1.8 : Structure des colorants nitrés et nitrosés.....	10
Figure 1.9 : Colorant acide.....	10
Figure 1.10 : Colorant Bleu de Méthylène.....	10
Figure 1.11 : Colorant de cuve.....	11
Figure 1.12 : Colorant azoïque insoluble.....	11
Figure 1.13 : Colorant direct.....	12
Figure 1.14 : Colorant à mordant bleu.....	12
Figure 2.15 : Schéma illustrant le mécanisme réactionnel de la réaction de photo-dégradation de BPA en présence de TiO ₂ et sous irradiation de lumière visible.....	24

Résumé :

Les rejets industriels notamment les colorants représentent une source de pollution très importante et constituent d'une façon générale un problème environnemental et sanitaire majeur. Le vert malachite, un colorant cationique très utilisé dans l'industrie et l'aquaculture, mais aussi c'est un polluant récalcitrant et dangereux. Dans ce travail nous avons essayé de faire une approche entre notre recherche bibliographique et les travaux réalisés ces dernières années dont l'objet est d'élimination du vert malachite par les différentes techniques de traitement.

Abstract

Industrial discharges, in particular dyes, represent a very significant source of pollution and generally constitute a major environmental and health problem. Malachite green, a cationic dye widely used in industry and aquaculture, but also a recalcitrant and dangerous pollutant. In this work we have tried to make an approach between our bibliographical research and the work carried out in recent years whose object is to eliminate malachite green by the different treatment techniques.

ملخص

تمثل التصريفات الصناعية ، وخاصة الأصباغ ، مصدرًا مهمًا للغاية للتلوث وتشكل عمومًا مشكلة بيئية وصحية رئيسية. الأخضر مالا شيت ، صبغة كاتيونية تستخدم على نطاق واسع في الصناعة وتربية المائيات ، ولكنها أيضًا ملوثات متمرده وخطيرة. في هذا العمل ، حاولنا أن نجعل منهجًا بين بحثنا الببليوغرافي والعمل الذي تم في السنوات الأخيرة والذي يهدف إلى القضاء على أخضر مالا شيت من خلال تقنيات العلاج المختلفة

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Les polluants émergents comme les pesticides et les colorants, sont parmi les polluants les plus dangereux en tenant compte de leur gravité sur la santé humaine et les organismes aquatiques. Ce type de polluants se caractérise par sa persistance, sa faible biodégradabilité et sa haute toxicité sur l'environnement. Les polluants émergents s'accumulent dans les tissus vivants et provoquent des maladies graves comme les tumeurs et les problèmes cardiovasculaires. A cet effet, les colorants occupent une grande partie de cette classe de polluants, notamment les colorants textiles. Ces derniers sont les plus fréquemment utilisés dans l'industrie parmi tous les autres colorants organiques. Malgré les avantages qu'ils apportent pour soigner les humains et les animaux et les maladies dont ils protègent, mais leur utilisation excessive a entraîné leur présence à des concentrations importantes dans les océans et le reste des eaux de surfaces, ce qui a causé d'autres maladies plus dangereuses. Les colorants, comme tous autres composés POP, sont très stables dans l'eau, persistants et bioaccumulables, et qui résistent aux simple procédés de traitements dans les stations d'épuration des eaux usées. Ils s'échappent dans les robinets et finir par être re-consommés par l'homme et les animaux.

Parmi les colorants qui nous intéressent dans ce travail, le vert malachite (MG), qui est un colorant largement utilisé pour teindre la soie, le cuir, le coton et la laine. Il est également employé comme bactéricide et fongicide en aquaculture. Cependant, le MG est persistant dans l'environnement et hautement toxique, représentant un risque grave pour la santé publique et un problème environnemental potentiel. Des études récentes ont montré que le vert malachite agit comme un poison respiratoire, endommageant la capacité de la cellule pour la production d'énergie vitale.

Il est vrai que l'eau polluée passe par des stations de purification avant d'être utilisée une autre fois pour divers usages quotidiens agricoles ou industriels, mais comme les colorants sont parmi les composés persistants difficiles à détruire et s'échappent facilement des simples stations de filtration, ce problème a incité les scientifiques à étudier de nouvelles techniques pour éliminer ce type de polluants. Dans ce document nous avons abordé les techniques les plus couramment rencontrées dans le traitement des eaux colorées à savoir le traitement biologique, traitement physico-chimique et les procédés d'oxydation avancés.

Ce travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants, leur différentes classes et l'identification du colorant étudié le vert malachite.

Le deuxième chapitre portera sur les impacts environnementaux et sanitaires des colorants ainsi que les différentes méthodes de leurs éliminations des eaux.

Enfin, le troisième et dernier chapitre consistera à présenter quelques travaux antérieurs réalisés dans ces dernières années sur l'élimination du vert malachite par les différentes méthodes de traitement.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans ce mémoire, ainsi que des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation de ce travail.

Chapitre 1 :
Généralités sur les
colorants et le vert
malachite

1.1. Généralités sur les colorants

1.1.1. Origine 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^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ocre étaient utilisés. 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 W. H. 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 apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La figure suivante représente quelques exemples de la structure des colorants.

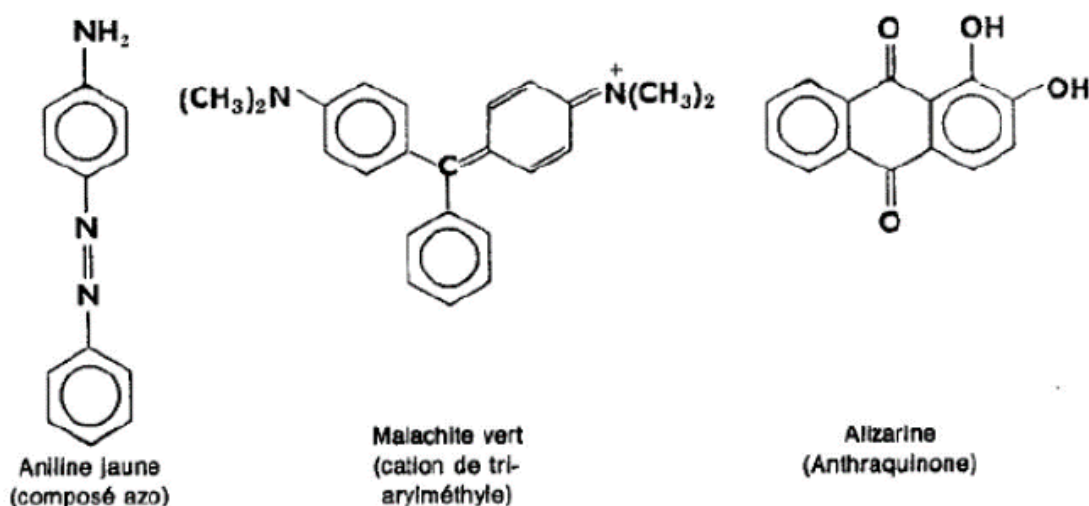


Figure 1.1 : Structure chimique de quelques colorants [2]

- **Les matières colorantes** sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Elle se caractérise par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm).

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le tableau I). [3, 15]

- **Les chromophores** sont des groupes non saturés présentant des électrons ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules des colorants possèdent souvent, des groupes dits **auxochromes** qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome qui participant au système conjugué, entraînent un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui déplace simultanément le maximum d'absorption vers le visible. [1, 15]

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

1.1.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles ; papier ; cuir ; matières plastiques ; etc.).

1.1.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application,
- La couleur,
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au « colore index ». [4, 10]

1.1.2.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ironiquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels.
- Colorants synthétiques.

a. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et les corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. [7,10]

b. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les

industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. [9]

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance par exemple : R=Red ; Y=Yellow ou G=Green ; B=Bleu ; 2B= more Bleu, etc.) ou une qualité (L=résistant à la lumière) [2, 10].

1.1.2.3 Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe **chromophore**.

a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. La figure suivante représente un exemple d'un colorant azoïque. [3, 8]

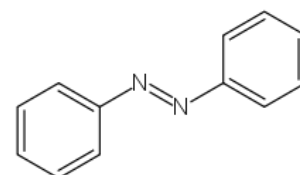


Figure 1.2 : Colorant azoïque

b. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de Cellulose. [4, 11]

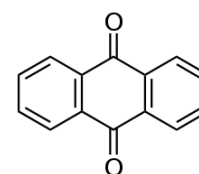


Figure 1.3 : La molécule anthraquinone

c. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [1, 9]

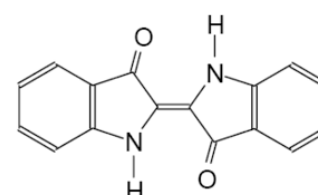


Figure 1.4 : Structure de l'indigo

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [5]

d. Les colorants xanthènes,

dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [5, 8].

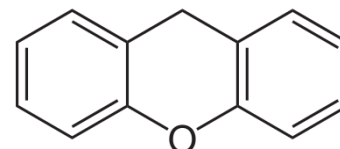


Figure 1.5 : Structure d'un colorant xanthène

e. Les colorants triphénylméthanés :

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. [2, 12]

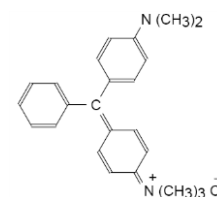


Figure 1.6: Structure des colorants triphénylméthanés

f. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). La figure donne la structure d'un colorant phtalocyanine. [4].

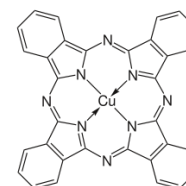


Figure 1.7 : Structure des colorants phtalocyanines

g. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la

présence d'un groupe nitro (- NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [2, 13]

Figure 1.8: Structure des colorants nitrés et nitrosés



1.1.2.4. Classification tinctoriale des colorants

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 types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les **auxochromes**. [3,10]

a. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. [12]

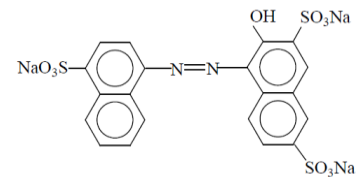


Figure 1.9 : colorant acide.

b. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [2, 11]

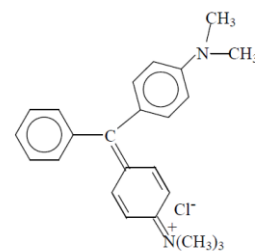


Figure 1.10 : colorant Bleu de Méthylène

c. Les colorants de cuve

sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim. [6, 13]

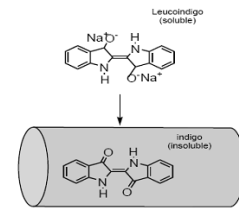


Figure 1.11 : colorant de cuve

d. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. [1, 7]

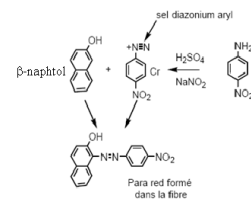


Figure 1.12 : colorant azoïque insoluble

e. Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité

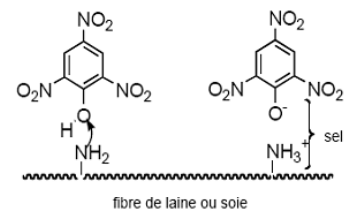


Figure 1.13 : colorant direct

pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. [1, 14]

f. Les colorants à mordants

contiennent généralement 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. [3,12]

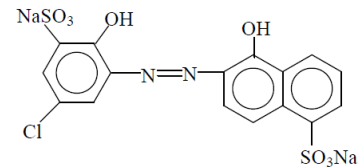


Figure 1.14 : colorant à mordant bleu

1.2. Colorant étudié : Vert malachite - Malachite green

1.2.1. Définition

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Celui-ci est commercialisé dans un flacon en verre de 25g sous forme solide avec une masse molaire de 927,02 g/mol. [2,17]

1.2.2. Utilisation

Vert malachite est un composé organique qui est utilisé en tant que matière colorante pour des matériaux tels que la soie, le cuir, la laine, le jute, le coton et le papier, il est également utilisé comme colorant alimentaire, additif, désinfectant médical et anthelminthique et controversée en tant qu'agent antimicrobien dans l'aquaculture en raison des risques qu'il présente pour les consommateurs de poisson traité. [18]

1.2.3. Toxicité

Le vert malachite est maintenant devenu un composé très controversé en raison des risques qu'il présente pour les consommateurs de poisson traité, y compris ses effets sur le système immunitaire et le système reproducteur et ses génotoxiques et propriétés cancérigènes. Bien que l'utilisation de ce colorant ait été interdite dans plusieurs pays et n'est pas approuvée par US Food and Drug Administration, il est encore utilisé dans certains pays en raison de son faible coût, de sa disponibilité immédiate et de son efficacité.

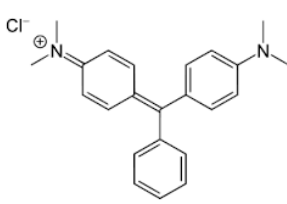

Beaucoup de recherches sont consacrées à ses effets biologiques qu'il exerce sur différents animaux et sur l'humanité. [18,21]

1.2.4. Structure et propriétés

Vert malachite est classé dans l'industrie des colorants comme colorant triphénylméthane et utilisé également dans l'industrie des pigments.

Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert malachite. [33]

Tableau 1.1 : Tableau d'identification du colorant vert malachite

Vert malachite	
Identification	
Structure	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>
Appellation chimique	4 - {[4- (diméthylamino) phényl] (phényl) méthylidène} - N , N chlorure -diméthylcyclohexa-2,5-diène-1-iminium
Autres noms	vert Aniline; vert de base 4; B vert diamant; B vert Victoria
Apparence	Cristaux vert foncé, inodore
Couleur	Bleu-vert
Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Masse Molaire (g /mol)	927,02
Solubilité	110 g/l H ₂ O (24 °C forme oxalate)
Point de fusion	112,00°C
Dangers	
Principaux dangers	Modérément toxique, très irritant

Classification selon UE

- Toxicité aiguë - orale
- danger pour la santé



Chapitre 2:
Impacts
environnementaux et
sanitaires des colorants et
méthodes de traitement

2.1. Impacts environnementaux et sanitaires des colorants

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [3,12]

2.1.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation:**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. [3, 14]

- **Sous-oxygénation:**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [12]

- **Couleur, turbidité, odeur:**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [5, 17]

2.1.2. Les dangers à long terme

✓ **La persistance:**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles. [12]

✓ **Bioaccumulation:**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. [4, 16]

✓ **Cancer :**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes. [14]

✓ **Sous-produits de chloration (SPC):**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [5, 10]

2.2. Méthodes de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existantes et opérationnelles à l'échelle de laboratoire et industriel incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie), ainsi que les procédés d'oxydation avancés. Dans les paragraphes suivants, seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants. [4, 11]

2.2.1. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau, sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène. [15]

a. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation. [16]

b. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature (**Cunningham 1994 ; Meng, 2002**). **Xu et al, 2000** ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques. [5, 11]

2.2.2. Traitements physico-chimiques

a. Coagulation/floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des coagulants/floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. [1, 15]

b. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Le charbon actif, est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée) [1], mais ce procédé n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs). Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne

fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps. [3, 31]

c. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semipermeable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques. D'après **Taylor et Jacobs, 1996**, parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais selon **Calabro 1990**, l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause du prix des matériaux utilisés et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel. [3, 11]

II.2.3. Procédés d'oxydation avancés (POA)

Il fallait développer différentes méthodes de traitements des eaux ; c'est ainsi qu'apparurent les procédés d'oxydation avancée (les POA). Ils existent depuis des décennies et ont été défini par Glaze en 1987 comme étant des procédés de traitement d'eau fonctionnant à température ambiante pour former des oxydants puissants, tels que les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}). Jusqu'à maintenant cette technique ne cesse de nous prouver sa forte efficacité car, elle est un moyen de traitement non-couteux qui peut éliminer des polluants dont le traitement est assez difficile tel que les polluants récalcitrants ou réfractaires. Ce processus a été développé dans le domaine d'application des effluents

gazeux et aqueux. Ce type de procédé est une alternative très intéressante qui consiste à faire appel à des radicaux libres tels que les O_2^{\bullet} , les HO_2^{\bullet} et plus particulièrement les radicaux hydroxyles qui sont des radicaux très puissants, très efficaces dans la dépollution de l'eau vu les nombreuses avantages qu'ils représentent, ils sont non-sélectifs, les HO^{\bullet} ont un potentiel d'oxydation très élevé, ils n'introduisent pas de pollution secondaires, ne sont pas toxiques, simples à manipuler, ils ne sont pas corrosifs pour les équipements et sont rentables. Les OH^{\bullet} sont très actifs et agissent rapidement sur les polluants [6, 19].

Les procédés d'oxydation avancée sont classés en cinq catégories :

a. Réactif de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

Fenton avait décrit à la fin du XIXe siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} , nommée « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment les phénols, les pesticides, les aromatiques polycycliques et des colorants, en particulier les azoïques. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le $Fe(II)$ augmente lorsque le pH augmente (≤ 5) car, dans cette gamme de pH, la forme prédominante $Fe(OH)^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} . Les micropolluants organiques, notamment les colorants synthétiques, sont ensuite oxydés par le radical hydroxyle selon une cascade réactionnelle complexe. Les principaux paramètres déterminant la réaction d'élimination d'un micropolluant sont bien connus : temps de contact, température, concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer et le pH. L'étude de dépollution des effluents textiles colorés par le procédé Fenton (système Fe^{2+}/H_2O_2) a été révélée très efficace et plusieurs études ont montré que le taux de minéralisation des colorants synthétiques augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et du temps de réaction. Le rapport des réactifs $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ et le rapport $[Fe^{2+}]/[colorant]$ jouent aussi un rôle important sur la vitesse de dégradation de colorants de départ et sur le taux de minéralisation.

Le procédé Fenton est considéré aujourd'hui comme le procédé le plus utilisé dans le monde pour le traitement d'effluents industriels textiles, mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui nécessite généralement un apport constant en réactifs et qui contraint de ce fait à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène coûteux. [1, 15]

b. L'ozonation (O₃)

L'ozone, oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique et doit être produit impérativement « *in situ* » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Bien que le pouvoir oxydant de l'ozone soit élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à la maintenance, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité d'O₃ dans l'eau. [3, 8]

c. Peroxonation(O₃/H₂O₂)

Les radicaux hydroxyles, principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation pour de nombreux substrats organiques, notamment pour les colorants, son efficacité reste limitée par la vitesse de la réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent. [5, 13]

d. Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂)

Sous irradiation ultraviolette, la molécule de peroxyde d'hydrogène subit une coupure homolytique pour conduire à deux radicaux hydroxyles :



La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et la peroxonation et son application est moins complexe, mais son efficacité est moindre en raison du faible coefficient d'extinction de H₂O₂ dans l'UV. Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux. Selon Shu et Huang (1995), les colorants acides se dégradent plus facilement selon ce type de procédé mais l'efficacité diminue avec l'augmentation du nombre de liaisons azoïques. [1, 20]

e. Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde. La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. Le principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ. [6, 22]

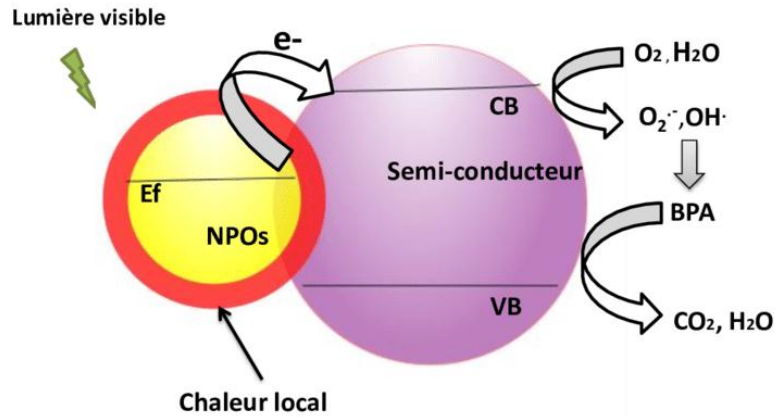


Figure 15 : Schéma illustrant le mécanisme réactionnel de la réaction de photodégradation de BPA en présence de TiO₂ et sous irradiation de lumière visible.

Ces techniques présentent beaucoup d'avantages notamment certains inconvénients qui sont cités dans le tableau ci-dessous. [6]

Tableau 2.3 : Avantages et inconvénients des procédés d'oxydation avancés.

Avantage	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> ▪ La production d'un grand nombre de radicaux libres, très réactifs. ▪ Permettre de transformer les polluants réfractaires en polluants biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes biologiques moins coûteuses. ▪ Pas ou peu de produits chimiques utilisés. ▪ Une minéralisation complète des polluants organiques, en CO₂ et H₂O. ▪ Besoin en énergie assez faible par rapport à d'autres méthodes. ▪ Pas de production de boues. ▪ on évite l'emploi d'oxydant puissant qui peut avoir des effets néfastes. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Procédés parfois coûteux. ▪ La production d'intermédiaires qui sont parfois toxiques. ▪ L'efficacité dans certains procédés dépend du pH. ▪ Contraintes techniques.

Chapitre 3
Synthèse des travaux
antérieurs sur l'élimination
du colorant vert malachite

3.1. Introduction

Les colorants, plus particulièrement industriels, sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies des traitements appropriés tel que les traitements biologiques, physico-chimiques ou par les procédés d'oxydation avancés.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux études réalisés ces dernières années sur le colorant vert malachite et son élimination par les différents procédés. [1]

3.2. Les travaux antérieurs sur l'élimination du vert malachite

Chandra Roy et al. (2020) ont identifié et utilisé deux souches bactériennes pour la dégradation du colorant vert malachite (MG) des effluents textiles à savoir : *Enterobacter spp.* CV-S1 et *Enterobacter spp.* CM-S1, pour cela différents paramètres de croissance et de culture tels que la température, le pH et la concentration de colorant ont été optimisés pour effectuer le test de dégradation du colorant, en utilisant différentes concentrations de colorant MG dans le milieu. Un colorimètre photoélectrique a été utilisé pour mesurer l'activité de décoloration des bactéries à différents intervalles de temps après incubation aérobie. Ces deux souches bactériennes potentielles ont pu décolorer complètement le colorant MG jusqu'à 15 mg /l sous agitation sans aucun supplément de source de carbone. Ainsi, ces deux bactéries ont la puissance nécessaire pour être utilisé dans l'usine de traitement des eaux usées textiles. [27]

Verma et al. (2020) ont fabriqué l'hydrogel hybride poreux à base d'alginate de sodium / graphite et l'ont utilisé comme adsorbant pour éliminer le colorant vert malachite (MG) à partir d'une solution aqueuse. Le composite hydrogel NaA-cl-AAc / GP a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, analyse thermo-gravimétrique, balayage microscopie électronique, spectroscopie photoélectronique aux rayons X et diffraction des rayons X. Dans des conditions expérimentales optimisées, une capacité d'adsorption maximale de 628,93 mg g⁻¹ a été atteinte pour le colorant vert malachite. De plus, Le composite d'hydrogel a également montré une adsorption de 91%

après trois cycles consécutifs de désorption par adsorption de colorant. Par conséquent, le composite hydrogel NaA-cl-AAc / GP est un matériau potentiellement favorable pour l'élimination des colorants grâce à son meilleur taux de gonflement, respect de l'environnement, potentiel d'adsorption élevé et capacité de régénération. [29]

A. Adebayo et al. (2020) ont étudié l'efficacité d'un composite préparé à partir de bentonite et de pépins de pomme ackee (CBAAS) pour éliminer le rouge Congo et le vert malachite des solutions aqueuses. Le CBAAS a été caractérisé en utilisant un balayage électronique Microscopie, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X et techniques de porosimétrie. La méthode d'adsorption par lot a été utilisée pour évaluer les variations de pH du milieu, le temps de contact, la température et la concentrations du rouge Congo et du vert malachite. Les données cinétiques et d'équilibre ont été correctement décrits par ordre général cinétique et modèle de Liu, respectivement. Les capacités d'adsorption maximales obtenues du modèle de Liu sont respectivement **1439,9 mg g⁻¹** et **706,72 mg g⁻¹** pour le rouge Congo et le vert malachite. L'adsorption des deux colorants était spontanée et exothermique. L'acétone a pu désorber les deux colorants de la surface du CBAAS. Ce dernier pourrait servir d'adsorbant alternatif pour le traitement des eaux contaminées contenant du rouge Congo et vert malachite. [30]

Ali et al. (2020) ont étudié l'élimination du vert malachite (MG) par adsorption sur du charbon actif (AC) à partir des solutions aqueuses. Divers paramètres ont été systématiquement observés tels que la capacité d'adsorption, l'influence du pH, le temps d'équilibre et la concentration initiale du colorant. Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption maximale du colorant sur le sorbant était de **27 mg g⁻¹** et l'équilibre a été atteint en **45 min** environ. L'adsorption du MG par AC est fortement favorisée dans un environnement acide. Une diminution brutale de l'adsorption a été observée pour des valeurs de pH supérieures à 5. Différentes isothermes d'adsorption dont Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R) ont été testées et validées les données de sorption. La cinétique révèle que l'adsorption de MG sur AC était un processus cinétique du second ordre. Le taux de diffusion intra-particulaire, K_{id} , était de $1,82 \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$. Des études thermodynamiques ont montré que l'adsorption de MG sur AC était exothermique et spontanée. En bref, le charbon actif en poudre peut être utilisé comme adsorbant potentiel pour l'élimination de divers effluents en particulier les colorants drainés les systèmes d'eau. [31]

Magdy Saad et al. [2019] ont fabriqué deux types de composites à base de chitosane (composites chitosane / ZnO et chitosane / Ce – ZnO) et synthétisés sous irradiation micro-ondes et caractérisés comme catalyseurs avancés d'activité photocatalytique améliorée sous la lumière visible. Ces composites présentent une activité photocatalytique efficace dans la dégradation du colorant vert malachite sous lumière visible. 5 mg /l de colorant était complètement éliminé après 270 min et 90 min en utilisant 0,02 g et 0,05 g de CH / ZnO respectivement, tandis que l'utilisation de 0,02 g et 0,03 g de CH / Ce – ZnO a donné l'élimination complète de 5 mg /l de colorant après 90 min et 60 min, respectivement.

Le CH / ZnO et le CH / Ce – ZnO synthétiques ont montré une amélioration d'élimination photocatalytique de M.G de 54% et 87%, respectivement par rapport au ZnO pur. [25]

Sharma et al. [2018] ont étudié le nanocomposite trimétallique renforcé de biochar algal comme adsorbant / photocatalyseur pour la dépollution du vert malachite à partir d'un milieu aqueux sous la lumière solaire. Par la technique de micro-ondes simpliste ils ont préparé du nanocomposites trimétalliques sur support d'algues biochar (AlBc @ La / Cu / Zr TNC) avec un diamètre de particule compris entre 30 et 80 nm. AlBcTNC a été exploré comme un adsorbant / photocatalyseur prometteur conçu pour l'exclusion de vert malachite (MG). L'AlBcTNC préparé a été examiné par les différentes techniques de caractérisation (XPS, SEM, XRD, TEM, FTIR). L'AlBc @ La / Cu / Zr TNC était examiné pour la décontamination du MG du milieu aqueux et le pourcentage de dégradation était de 94%. Cet article propose une technique alternative de fabrication de nanocomposite trimétallique à base d'algues biochar aux propriétés souhaitables. [24]

Mohamed et al. (2018) ont étudié la dégradation photocatalytique du colorant vert malachite (MG) par des nanofibres de polyacrylonitrile modifiées / des composites de silice biogénique. Ce photo-catalyseur était basé sur les nanofibres de polyacrylonitrile (PAN) fabriquées selon la technique d'électrofilage, puis réticulées avec deux types de silice biogénique, de **diatomite** et de nanosilice **de balle de riz**. Les activités photocatalytiques du colorant MG étaient comparé pour les deux silice biogénique. Les membranes préparées ont été analysées en utilisant SEM, TEM, EDAX, FTIR et techniques XRD. Les enquêtes sur les performances de la photocatalyse du vert malachite ont été réalisées sous éclairage en lumière visible dans des solutions aqueuses. De plus,

plusieurs facteurs affectant la dégradation ont été étudiés comprenant; la concentration du colorant, le pH de la solution et la durée d'irradiation. Dans les conditions optimales, **98%** de dégradation de MG a été réalisé en moins de **10 min** (à PH=7), ces résultats ont indiqué que les nanofibres composites ont d'excellentes performances pour la photodégradation du vert malachite, et c'est un processus relativement très rapide. [23]

Yong et al. (2014) ont étudié la photodégradation du vert malachite sous irradiation simulé et naturel dans le but d'évaluer le potentiel de la photolyse comme mécanisme d'élimination dans un véritable milieu aquatique. Les facteurs influençant le processus de photodégradation ont été déterminés, notamment pH, acide humique, Fe^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- et NO_3^- , dont les conditions favorables ont été optimisées par la conception d'un photo-réacteur sous irradiation solaire simulée en présence d'oxygène dissous, l'élimination maximale du MG a atteint **95,62%**, tandis que sous l'irradiation solaire, l'efficacité de décoloration de la plupart des tests ont atteint presque **100%**, et une minéralisation relativement complète a pu être observée. **Quarante** (40) produits de dégradation ont été détectés par chromatographie liquide-spectrométrie de masse, et **treize** (13) petits produits moléculaires ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse.

Basé sur les analyses des produits de dégradation et du calcul de la densité électronique frontière, les voies ont été proposées: décomposition de la structure conjuguée, réactions de N-déméthylation, réactions d'addition d'hydroxyle, l'élimination du cycle benzénique et la réaction d'ouverture du cycle. Cette étude a fourni une référence, à la fois pour la photodégradation du vert malachite et applications de sécurité futures et prévisions de décontamination de colorants triphénylméthane apparentés dans des conditions réelles. [32]

Guenfoud et al. (2014) ont étudié la dégradation électrochimique du colorant vert malachite (MG) dans un réacteur discontinu à un compartiment utilisant un diamant dopé au bore (BDD) comme anode et un acier inoxydable comme cathode. Les effets de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que la densité du courant, le pH initial et l'électrolyte de soutien ont été étudiés. Les conditions optimales ont été déterminées telles qu'une intensité de courant de 32 mA cm^{-2} , un pH fortement acide (pH = 3) et du Na_2SO_4 comme bon électrolyte de support. Dans ces conditions, une efficacité de dégradation de

98% a été obtenue après 60 min d'électrolyse et 91% de l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) après 180 min d'électrolyse. [28]

Pérez-alvarez et al. (2014) ont utilisés la technique du dépôt par laser avec succès pour préparer des couches minces de TiO_2 dopé au cobalt avec différentes concentration. Ces couches minces ont été appliqués pour la photodégradation du colorant vert malachite, ainsi que des rejets pharmaceutiques réel contenant analgésiques : le diclofénac (DFC) et le naproxène (NP). Les résultats obtenus ont montré que le dopage au cobalt a amélioré l'activité photocatalytique comparativement au TiO_2 non dopé. Le taux d'élimination après deux heures d'irradiation sous lumière visible, était respectivement 70, 35, 15% pour le vert malachite, DFC et NO.[26]

Conclusion générale

Conclusion générale

L'opinion publique est devenue assez sensible ces dernières décennies à la pollution de l'environnement et à la problématique de dépollution et décontamination des eaux. Il ne faut pas oublier que le seul espace vitale de l'homme est le milieu naturel et pour cela nous ne devons pas permettre la dégradation permanente de notre environnement naturel. La présence de colorants en tant que polluants organiques dans les eaux superficielles et souterraines constitue un problème récurrent dans le monde. Le traitement de ces eaux polluées par les colorants est devenu une priorité dans tous les pays par la mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux.

Dans ce contexte, nous avons choisi le vert malachite, un colorant cationique très utilisé dans l'industrie et l'aquaculture, mais aussi c'est un polluant récalcitrant et dangereux.

Notre objectif dans ce travail est de faire une approche entre les résultats obtenus dans les articles cités ci-dessus abordant d'élimination du vert malachite par les différentes méthodes et notre recherche bibliographie, on peut conclure comme suit :

- Le traitement biologique par les souches bactériennes a pu décolorer complètement le MG de la solution, cependant que d'autres colorants restent persistants à ce mode de traitement, c'est une technique moins polluante, efficace et moins coûteuse.
- L'élimination du MG par adsorption sur charbon actif ou les deux composite hydrogel NaA-cl-AAc/ graphite et bentonite avec des pépins de pomme (CBAAS) ont donné de bons résultats, sauf que cette technique non destructive à grande échelle requiert des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses.
- La technique de dégradation photocatalytique du MG en présence des différents photo-catalyseurs sous la lumière visible ou solaire, est très rapide et le pourcentage de dégradation du MG varie entre 70 jusqu'à 98% (pour les cinq articles), un nombre considérable de colorants sont traités par cette technique, son principal inconvénient est le manque de connaissance des produits de dégradation générés, les produits finaux pouvant être plus toxiques que les colorants de départ.

L'ensemble de méthodes présentées dans ce travail n'est certes pas exhaustif mais a pour objectif premier de montrer la diversité des techniques utilisées pour l'élimination des

colorants dans les eaux industrielles polluées. La mise au point de nouvelles méthodes de traitement est un sujet de recherche d'actualité, comme le montre les nombreuses publications qui paraissent chaque année. La préservation de l'environnement, en particulier le problème de la pollution de l'eau, est une préoccupation majeure, partagée par tous, public, industriels, scientifiques, chercheurs et décideurs (aux niveaux national et international). Il est clair qu'il n'existe pas encore de procédé unique d'épuration et que, dans l'arsenal des méthodes envisageables, une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est souvent indispensable pour des raisons liées à la nature différente des polluants et à des besoins spécifiques (rejet, réutilisation ou valorisation de l'effluent). Au cours de ces vingt dernières années, il y a eu un développement important de systèmes innovants utilisés dans les traitements d'épuration, aussi bien dans les procédés que dans les infrastructures. En particulier l'arrivée des biotechnologies a été un réel bouleversement, à tel point que la biodégradation est devenue la méthode de choix à l'échelle industrielle pour la dépollution des eaux usées en traitement des eaux.

Références bibliographiques

- [1] N. NAIT MERZOUG, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques », mémoire de magistère, Université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras, 2014
- [2] L. DJELLOUL et A. SMAHI, « Elimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée », Master en Chimie, Université Dr moulay tahar, saïda, 2018.
- [3] H. BEN MANSOUR, O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER, L. CHEKIR, GHEDIRA ET R. MOSRATI, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement textiles. », revue des sciences de l'eau, Volume 24, numéro 3, pp. 210-231, 2011.
- [4] S. HAMMAMI, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, Université Paris- Est, Université Tunis El Manar, 2008.
- [5] L. NAIDJA, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de magistère, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [6] A. CHAOUCH RAMDANE, C. BELMIR, « Préparation et caractérisations de nouveaux matériaux par voie sol-gel pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau », Master en Chimie, Université de Tlemcen, 2019.
- [7] H. DJELAL, M. RIGAIL, L. BOYER, « Les effluents industriels et leur traitement », revue CAIRN. INFO, numéro 20, 2008, 275-288.
- [8] D. SALMI, K. SLIMANI, « Application d'électroflottation- électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant textile Cas du Bleu d'indanthrène RS », mémoire de master, Université A.Mira, Bejaia, 2014.
- [9] B. KHENNAOUI, « Elimination de deux polluants organiques par photo induction en phase homogène et hétérogène et par adsorption sur des supports inorganiques locaux », thèse de doctorat, Université frères Mentouri - Constantine 1, 2018.
- [10] A. ARZOUR, K. BELBACHA, « Le risque toxicologique des colorants alimentaires », mémoire de master, Université des Frères Mentouri, Constantine, 2015.

- [11] N. BELAREF, I. ZAROUD, « Adsorption de rouge congo sur la silice activée », mémoire de master, Université Akâli Mohan OULHADJ, Bouira, 2017.
- [12] H. KABOURI, « Etude de l'élimination d'un colorant cationique sur une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) », mémoire de master, Université Abdelhamid Ben Badis, Mostaganem, 2016.
- [13] S. ALIOUCHE, « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », mémoire de magistère en chimie, Université Mentouri, Constantine, 2007.
- [14] H. RASMAL, Z. KERMANE, « Etude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite », mémoire de licence en chimie, Université Dr. Moulay Tahar, Saida, 2015.
- [15] F.LARBI, « Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par les argiles naturelles », mémoire de magistère, Université Es-senia, Oran, 2008.
- [16] N. BOUCHERIT, « Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme », thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2016.
- [17] N. ARSALANI, S. BAZAZI, M. ABUALI, S. JODEYRI, « A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light », Elsevier, University of Tabriz, Iran, 2019.
- [18] C.C. CHEN, C.S. LU, Y.C. CHUNG, J.L. JAN, « UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles », Elsevier, China Institute of Technology, Taipei 115, Taiwan, pp. 520-528, 2006.
- [19] A. ALHARBI, A. ABDELRAHMAN, « Efficient photocatalytic degradation of malachite green dye using facilely synthesized hematite nanoparticles from Egyptian insecticide cans », Elsevier, Umm Al-Qura University, Saudi Arabia, 2019.
- [20] A.R. FISCHER, P. WERNER, K. GOSS, « Photodegradation of malachite green and malachite green carbinol under irradiation with different wavelength ranges A.R. », Elsevier, Université de Bayreuth, Germany, pp. 210-214, 2010.
- [21] C.G. LIU, T. ZHENG, S. LIU, H.Y. ZHANG, « Photodegradation of malachite green dye catalyzed by Keggin-type polyoxometalates under visible-light irradiation:

Transition metal substituted effects », Elsevier, Northeast Dianli University, PR China, pp. 44-52, 2016.

[22] Y. JU, J. QIAO, X. PENG, Z. XU, J. FANG, S. YANG , C. SUN, « Photodegradation of malachite green using UV–vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL-2): Further investigation on products, dominant routes and mechanism », Elsevier, Nanjing University, Nanjing 210093, PR China, pp. 353–362, 2012.

[23] A. MOHAMED, M. M. GHOBARA, M. K. ABDELMAKSOU, G. G. MOHAMED, « A novel and highly efficient photocatalytic degradation of malachite green dye via surface modified polyacrylonitrile nanofibers/biogenic silica composite nanofibers », Elsevier , Cairo University, Egypt, pp. 935-942, 2018.

[24] G. SHARMA, S. BHOGAL, V. K. GUPTA, S. AGARWAL, A. KUMAR, D. PATHANIA, G. T. MOLA, F. J. STADLER, « Algal biochar reinforced trimetallic nanocomposite as adsorptional/ photocatalyst for remediation of malachite green from aqueous medium », Elsevier, Shenzhen University, PR China, pp. 499-509, 2018.

[25] A. M. SAAD , M. R. ABUKHADRA, S. A. AHMED, A. M. ELZANATY, A. H. MADY, M. A. BETIHA, J. J. SHIM, A. M. RABIE, « Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce-ZnO nano-flowers under visible light », Elsevier, Beni-Suef University, Egypt, 2019.

[26] J. PÉREZ-ALVAREZ1, D. A. SOLÍS-CASADOS, S. ROMERO1, L. ESCOBAR-ALARCÓN, « Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye and Pharmaceuticals Using Co:TiO₂ Thin Films », University of Massachusetts Library, USA, Vol. 976, pp. 212-216, 2014.

[27] D. CHANDRA ROY, S. KUMAR BISWAS , M. M. SHEAM, M. R. HASAN, A. K. SAHA, A. K. ROY, M. E. HAQUE, M. M. RAHMAN, S. S. TANG, « Bioremediation of malachite green dye by two bacterial strains isolated from textile effluents », Elsevier, Islamic University, Bangladesh, pp. 1-7, 2020.

[28] F. GUENFOUD, M. MOKHTARI, H. AKROUT, « Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters », University of Tlemcen, Algeria, Diamond & Related Materials, pp. 8-14, n°. 46, 2014.

[29] A. VERMA, S. THAKUR, G. MAMBA, PRATEEKD, R. K. GUPTA, P. THAKUR, V. K. THAKUR, « Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye », Biological Macromolecules, Shoolini University, India, pp. 1130-1139, 2020.

[30] M.A. ADEBAYO, J. I. ADEBOMI, T. O. ABE, F. I. AREO, «Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite », Colloid and Interface Science Communications, The Federal University of Technology, Nigeria, 2020.

[31] F. ALI, S. BIBI, N. ALI, Z. ALI, A. SAID, Z. WAHAB, M. BILAL, HAFIZ M. N. IQBAL, « Sorptive Removal of Malachite Green Dye by Activated Charcoal: Process Optimization, Kinetic, and Thermodynamic Evaluation», Chemical and Environmental Engineering, Hazara University Mansehra, Pakistan, 2020.

[32] L. YONGA, G. ZHANQIB, J. YUEFEIA, H. XIAOBINC, S. CHENGA, Y. SHAOGUIA, W. LIANHONGA, W. QINGENGA, F. DIEA, « Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: Kinetics, products, and pathways », Hazardous Materials, Nanjing University, China, pp. 127-136, 2014.

[33] https://fr.qwe.wiki/wiki/Malachite_green#Uses