UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En Chimie

Spécialité :

Chimie des matériaux

Préparé par :

YOUNGA Rabia Feth Ezher GADOURI Rezlane

Thème :

Conception et utilisation d'un matériau composite minéral à nanoparticules

Soutenue publiquement le : 28 /06/2025, Devant le jury composé de :

Mme. FARCH Sabrina	Garde : MCA	UDYFM	Présidente
Mme. GHARDAOUI Dhahbia	Grade : MCA	UDYFM	Examinatrice
Mme. TANDJAOUI Nassima	Grade : MCA	UDYFM	Encadreur

Année universitaire 2024 /2025

Résumé

Ce travail a pour objectif de développer un composite à base d'argile et de nanoparticules de fer, et d'explorer son utilisation pour la dégradation de polluants via un procédé d'oxydation avancée. La synthèse du composite repose sur l'utilisation d'une argile naturelle et la formation in situ des nanoparticules de fer par co-précipitation.

La caractérisation du composite, effectuée par spectroscopie infrarouge (FTIR), a confirmé l'intégration des nanoparticules dans les espaces interfoliaires de l'argile. Lors de l'évaluation de son efficacité, le composite a montré une capacité supérieure à dégrader le colorant organique modèle, le méthyle d'orange. L'optimisation des paramètres expérimentaux, tels que le pH, la concentration en H_2O_2 et la masse du composite, a permis d'atteindre une dégradation maximale d'environ 99 % du méthyle d'orange à une concentration de 2.5 mg/L en 30 minutes, sous un pH de 3, avec seulement 30 mg de composite et 0.01 M de H_2O_2.

Mots-clés : Argile, co-précipitation, composite argile/Fe_3O_4, Procédé d'oxydation avancée (POAs) ; colorant ; dégradation.

Abstract

This work aims to develop a composite material based on clay and iron nanoparticles and explore its use for organic pollutant degradation via an advanced oxidation process. The synthesis of composite material is based on the use of a raw clay and in situ formation of Fe_3O_4 nanoparticles by co-precipitation.

Composite characterization using infrared spectroscopy (FTIR), confirmed the integration of nanoparticles into the interlayer spaces of the clay. When evaluating its efficiency, the composite showed a superior ability to degrade the model organic dye, methyl orange. Optimization of experimental parameters, such as pH, H_2O_2 concentration, and composite mass, achieved a maximum degradation of approximately 99% of methyl orange at a concentration of 2.5 mg/L in 30 minutes, under pH 3, with only 30 mg of composite and 0.01 M of H_2O_2.

Keywords: clay, co-precipitation, clay/Fe_3O_4 composite, advanced oxidation process (AOP); dye; degradation;

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير مركب جسيمات نانوية من الطين والحديد واستكشاف استخدامه لتحلل الملوثات من خلال عملية أكسدة متقدمة. يعتمد تركيب المركب على استخدام الطين الطبيعي وتكوين جسيمات نانوية من الحديد في الموقع عن طريق الترسيب المشترك.

أكد توصيف المركب، الذي أجري باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، اندماج الجسيمات النانوية في الفراغات بين طبقات الطين. عند تقييم فعاليته، أظهر المركب قدرة فائقة على تحلل الصبغة العضوية النموذجية، البرتقالي الميثيلي، حقق تحسين المعلمات التجريبية، مثل الرقم الهيدروجيني وتركيز H_2O_2 وكتلة المركب، أقصى تحلل لحوالي 99٪ من البرتقالي الميثيلي بتركيز 2.5 ملغم/لتر في 30 دقيقة، تحت الاس الهيدروجيني 3، مع 30 ملغم فقط من المركب و 0.1مولار منH_2O_2.

الكلمات المفتاحية: مركب الطين/Fe_3O_4، عملية الأكسدة المتقدمة (AOP)؛ الصبغة؛ تحلل الملوثات؛ الترسيب المشترك

REMERCIMENT

Avant tout, nous remercions Dieu pour tous ses bienfaits, ainsi que pour la force et la santé qu'il nous a données pour mener ce travail à bien.

Nous tenons également à remercier chaleureusement notre encadreur, Madame ***TANDJAOUI Nassima****, pour ses conseils inestimables et son soutien constant. Ses orientations ont considérablement enrichi notre étude et ont été cruciales pour la qualité de notre travail.*

Enfin, nous remercions les honorables membres du jury, ***Mme FARCH*** *et* ***Mme GHERDAOUI****, pour avoir accepté d'évaluer notre travail. Leur expertise et leur retour nous sont très précieux, et nous leur témoignons un profond respect.*

Dédicace

Tout d'abord, je remercier Dieu Tout-Puissant, qui m'a donné la force nécessaire tout au long de ces années d'études, en me dotant de santé, de bien-être et de détermination.

Je suis également très reconnaissant envers mes parents pour leur soutien inconditionnel et leur motivation. Leur confiance en moi a toujours été une source d'inspiration. À mon frère et ma sœur, merci d'avoir partagé les défis de la vie à mes côtés et d'avoir toujours été présents pour moi.

Je souhaite exprimer ma gratitude à ma directrice de recherche, ***Dr. TANDJAOUI Nassima****, pour son encadrement et ses conseils précieux au cours de ce travail. Son expertise et son soutien m'ont permis d'aborder mes recherches avec sérénité.*

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma compagne ***Rabia****, dont l'aide et le soutien constants ont été essentiels à notre travail. Je ne saurais oublier mes amies* ***Khawla****,* ***Fatima*** *et* ***Faiza*** *pour leur soutien, leurs encouragements et leurs conseils inestimables.*

Rezlane

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Allah, qui m'a donné la force et la détermination nécessaires pour terminer mes études et atteindre mes objectifs

Je souhaite également remercier mes parents, ***Mohamed*** *et* ***Aïcha Bouderbela****, pour leur soutien inconditionnel. Leur foi en moi et leurs encouragements m'ont permis d'avancer dans ma vie académique et personnelle, et je leur en suis profondément reconnaissante.*

J'adresse mes remerciements à mes frères et sœurs, ***Nehza Yasmine*** *et* ***Noufel ouassim****, qui ont toujours été présents à mes côtés. Leur soutien moral et leurs conseils m'ont été précieux tout au long de mon parcours.*

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant ***Dr. TANDJAOUI Nassima*** *pour ses conseils précieux et son accompagnement tout au long de ce parcours. Votre expertise a été d'une grande aide.*

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mon binôme ***Ghizlane****, avec qui j'ai travaillé sur ce mémoire. Son aide précieuse et son soutien constant ont grandement facilité notre collaboration et contribué à la réussite de ce projet.*

Je n'oublie pas mes chères amies, ***khaoula*** *,* ***fatima*** *et* ***marwa*** *qui ont eu un impact significatif sur ma vie durant ces cinq dernières années. Leur amitié et leur bienveillance m'ont apporté réconfort et motivation dans les moments difficiles.*

À mon cher futur époux, gratitude infinie pour ta présence, ton soutien et ta précieuse patience.

Feth ezher

Sommaire

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des équations

Liste des abréviations.

CHAPITRE I. Matériaux composites

I.1. Materiaux composites 3

I.1. 1.Introduction 3

I.1. 2.Définition 3

I.1. 3. Constituants des matériaux composites 3

I.1. 3. 1. Matrice 4

I.1. 3. 2. Renfort 4

I.1. 3. 3. Charge 4

I.1. 3.4. Additif 4

I.1. 4. Importance des matériaux composites 4

I.1. 5. Classification des matériaux composites 5

I.1. 5.1. Classification selon la matrice 5

I.1. 5.2. Classification selon le renfort 7

I.1. 6. Matériaux composites à base d'argile 8

I.2 Argile 9

I.2 .1. Généralités 9

I.2.2. Structure d'argile 9

I.2.2.1. La maille 10

I.2.2.2. Le feuillet 11

I.2.2.3. L'espace intefoliaire 11

I.2.3. Classification des argiles 11

I.2.3. 1. Les minéraux TO ou 1 :1 (à d =7 Å) 11

I.2.3. 2. Les minéraux TOT ou 2 :1(d=10 Å) 12

I.2.3. 3. Les minéraux TOTO' ou 2 :1 :1 (à d=14 Å) **13**

I.2.4. Les propriétés des argiles **13**

I.2.4.1. La surface spécifique **13**

I.2.4.2. Phénomène de gonflement **14**

I.2.4.3.Porosité **14**

I.2.4.4. Capacité d'échange cationique (CEC) **14**

I.3. Les nanoparticules **FE_3O_4** **15**

I.3.1. Généralités **15**

I.3.2. Structure cristalline **15**

I.3.3. Techniques de préparation des nanoparticules **16**

I.3.3.1. La Co-précipitation **16**

I.3.3.2. Méthode de décomposition thermique **17**

I.3.3.3. Méthode de micro émulsification **18**

I.3.4. Propriétés de la magnétite **18**

I.3.4.1. Propriétés physico-chimiques **18**

I.3.4.2. Propriétés magnétiques **19**

Conclusion **20**

CHAPITRE II. Les colorants organiques : pollution et méthodes de traitement

Introduction **22**

II.1 Colorants organiques **22**

I I.1.1. Historique **22**

I I.1.2. Définition **22**

II.1.3. Classification **23**

II.1.4. Impact sur l'environnement **26**

II.1.5. Différentes méthodes de traitement **27**

II.1.5.1. Méthodes biologiques **27**

II.1.5.2. Méthodes physiques **27**

II.1.5.3 Méthodes chimiques **28**

II.2. Procédés d'oxydation avancé **28**

II.2.1. Définition **28**

II.2.2. Radicaux hydroxyles **29**

II.2.3. Différents procédés d'oxydation **30**

II.2.3.1. Procédés photochimique homogène **30**

II.2.3.1.1. Peroxonation (H_2O_2/O_3) **30**

II.2.3.1.2. Procédés d'oxydation sonochimique **30**

II.2.3.1.3. Procédés d'oxydation électrochimique **31**

II.2.3.1.4. Procédés de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) **31**

II.2.3.2. Procédés photo catalytique en phase homogène Ou hétérogène (H2O2/UV, O3 /UV, et Ti O2/UV) **32**

II.2.4. Procédé Fenton en phase hétérogène **33**

Conclusion **33**

Chapitre III Matériels et méthodes

Introduction **34**

III.1 Produits et matériels utilisés **34**

III.1.1 L'échantillon argile **34**

III.1.2 Produits chimiques et matériel utilisés **35**

III.1.2 .1Produits chimiques **35**

III.1.2 .2 Matériel et verrerie **36**

III.1.3 Le substrat **36**

III.2. Caractérisation préliminaire de l'Argile **37**

III.3 Synthèse de composite (Argile/Fe_3O_4) **39**

III.3.1Traitement de l'argile **39**

III.3.2. Mode opératoire de préparation de composite **40**

III.3.3 Caractérisations des composites **42**

III.4. Evaluation de l'activité catalytique des composites 43

III.4.1. Préparation et Étalonnage de méthyle orange 44

III.4.2. Etude de l'élimination de méthyle orange par procédé Fenton en phase hétérogène 45

III.4.2.1. Étapes du processus de dégradation 46

III.4.2.2. Etude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de l'élimination 47

Conclusion 62

Chapitre IV Résultats et discussions

Introduction 49

IV.1. Caractérisation préliminaire d'argile 49

IV.1.1 Caractérisation physico-chimique 49

IV.1.2 Analyse granulométrique 50

IV.1.3Analyse infrarouge (FTIR) 51

IV.2 Synthèse et Caractérisation de composite Fe_3O_4@argile 53

IV.2.1 Examen macroscopique 53

IV.2.2 Caractérisation de composite Fe3O4/argile 54

IV.2.2.1 Analyse infrarouge (FTIR) de composite argile / Fe3O4 ..... Erreur ! Signet non défini.

IV.3 Etude de l'élimination de méthyle d'orange par procédé Fenton en phase hétérogène 56

IV.3.1. Effet de PH 56

IV.3.2 Cinétique et ordre de la réaction 57

IV.3.3 Effet de concentration 59

IV.3.4 Effet de concentration de H2O2 60

IV.3.5 Effet de la masse de composite 61

Conclusion générale 63

Liste des figures

Figure I. 1 : Schéma de matériau composite 3
Figure I. 2 : Types de matrice 6
Figure I. 3 : Types de renfort 7
Figure I. 4: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile 9
Figure I. 5 : Couches tétraédriques 10
Figure I. 6 : Couches octaédrique 10
Figure I. 7: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO 12
Figure I. 8: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT 12
Figure I. 9: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO 13
Figure I. 10: Structure cristalline des spinelles 16
Figure I. 11: Formation des nanocristaux de Fe3O4 par la méthode de coprécipitation 17
Figure I. 12: Formation de Fe3O4 par décomposition thermique 17
Figure I. 13: Formation des nanocristaux de Fe3O4 par micro émulsification 18
Figure I. 14: Maille élémentaire de la magnétite 20

Figure II. 1: Exemple de colorant Azoique 24
Figure II. 2: Structure de colorant triphénylméthanes 24
Figure II. 3: Structure d'un colorant indigides 24
Figure II. 4: Exemple de colorant xanthène 25
Figure II. 5: Exemple de colorant anthraquinonique 25
Figure II. 6: Exemple de colorant phtalocyanine de cuivre (II) 26

Figure III. 1: Localisation de la région Boughezoul 34
Figure III. 2:les échantillons argileux bruts 34
Figure III. 3: Méthyle d'orange et en solution aqueuse 36

Figure III. 4: Tamiseuse 39
Figure III. 5: préparation de différents composites Argile/Fe3O4 42
Figure III. 6: Appareillage d'infrarouge 43
Figure III. 7: Schéma d'appareillage d'infrarouge 43
Figure III. 8: La série des solutions à différentes concentration à pH neutre 44
Figure III. 9: Spectrophotomètre UV-visible utilise 44
Figure III. 10: courbe d'étalonnage de méthyle d'orange à pH optimal. 45
Figure III. 11: Mode opératoire de la réaction 47

Figure IV. 1: Distributions granulométriques de l'argile 50
Figure IV. 2: spectre infrarouge des deux argiles : brute et traitée 51
Figure IV. 3: Représentation schématique de la couche interfoliaire avant et après traitement 52
Figure IV. 4: Les différents composites attirés par un aimant 54
Figure IV. 5: Spectre infrarouge de Fe_3O_4 et des composites 1, 2,3. 55
Figure IV. 6: Effet de pH de milieu 56
Figure IV. 7: Modèle cinétiques de premier ordre. 58
Figure IV. 8: Modèle cinétiques de deuxième ordre. 58
Figure IV. 9: Effet de concentration de MO 59
Figure IV. 10: Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du MO 60
Figure IV. 11: Effet de catalyseur sur la dégradation du MO par le procédé Fenton 61
Figure IV. 12: Le rendement en fonction des différentes masses de catalyseur à 30min 61

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Les valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileuses..... 14
Tableau I. 2: Les propriétés physiques et chimiques 19

Tableau II. 1 :Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante ... 23

Tableau III. 1: produits chimiques utilisés..... 35
Tableau III. 2: Appareillage électrique utilisés..... 36
Tableau III. 3: propriétés physicochimiques de MO 37
Tableau III. 4: Les différents composites préparés..... 41

Tableau IV. 1: Les paramètres de caractérisation préliminaire d'argile 49

Liste des équations

Eq (1) **16**
Eq (2) 29
Eq (3) 29
Eq (4) 29
Eq (5) 29
Eq (6) 30
Eq (7) 31
Eq (8) 31
Eq (9) 31
Eq (10) 31
Eq (11) 31
Eq (12) 32
Eq (13) 32
Eq (14) 32
Eq (15) 32
Eq (16) 32
Eq (17) 32
Eq (18) 38
Eq (19) 38
Eq (20) 57

Liste Des Abréviations

C : Concentrions

C_0 : Concentration initiale

CEC : Capacité d'échange cationique

DO (final): Densité optique finale

DO (initial): Densité optique initial

Fe_2O_3 : Oxyde de fer (III) l'hématite

Fe_3O_4 : magnétite

FTIR : spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène

KBr : bromure de potassium

MC : matériaux composites

MO : méthyle d'orange

O : octaédrique

·**OH:** Radicaux hydroxyles

R : Rendement (%)

rpm : Rond par minute

SP : surface spécifique

T : tétraédrique

t : Temps (heure, minute)

TiO_2 : dioxyde de titane

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau par des contaminants organiques est un problème environnemental croissant qui soulève des inquiétudes majeures. Ces substances, largement utilisées dans les diverses industries sont directement responsables de la dégradation de la qualité des eaux de surface [1].

Les colorants synthétiques forment un vaste ensemble des contaminants organiques que l'on retrouve dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne. Ils sont maintenant classés comme des micropolluants émergents car même à des très faibles concentrations ils sont résistants à la biodégradation et posent des risques pour la santé humaine et la qualité de l'environnement [2].

Les avancées technologiques ont contribué dans le développement de nombreuses méthodes de traitement pour limiter ou réduire les nuisances causées par les colorants. Néanmoins, ces micropolluants sont souvent résistants à la majorité des techniques physico-chimiques conventionnelles de traitement. Cependant, l'émergence de nouveaux matériaux plus performants et respectueux à l'environnement, a suscité un intérêt marqué [3] [4]

Ces dernières années, les chercheurs se sont intéressés à l'intégration des matériaux composites, dans les procédés de traitement de l'air ou des eaux. Les matériaux composites résultent de la combinaison de deux matériaux de natures différentes et présentent des propriétés supérieures. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles et ont démontré une efficacité remarquable dans les processus d'oxydation avancée, tels que la catalyse en phase hétérogène [5]. La synthèse des matériaux composites à base de nanoparticules d'oxyde métallique représente une approche prometteuse dans le traitement des eaux, en raison de leur forte affinité pour les polluants organiques et inorganiques grâce à leurs propriétés para magnétiques. [6]

L'objectif de cette étude est de synthétiser et caractériser un matériau composite à base d'une matrice minérale « argile locale » et les nanoparticules de fer « la magnétite » qui sont également utilisés dans diverses applications scientifiques et technologiques en tant que catalyseur et dans les nanotechnologies.

Le matériau composite serait après utilisé dans le traitement d'un colorant organique. Le travail est organisé en quatre chapitres :

Les deux premiers chapitres constituent la partie théorique. Le premier chapitre traite les matériaux composites, l'argile et la magnétite, tandis que le second aborde les colorants organiques, en soulignant le traitement de la pollution qu'ils provoquent.

Les deux derniers chapitres concernent la partie expérimentale : le troisième chapitre décrit le matériel et méthodes utilisées, et le quatrième présente les résultats obtenus ainsi qu'une discussion sur leur signification.

Nous terminerons par une conclusion générale qui résumera les résultats de notre travail.

Chapitre I

Les matériaux composites

I.1. Matériaux composites

I.1. 1.Introduction

Ces dernières années, le besoin industriel permanent en nouveau matériaux a abouti à la création de ce que l'on appelle les matériaux composites. Ces derniers ont gagné une place importante dans divers secteurs industriels grâce à leurs propriétés exceptionnelles. Actuellement, on les retrouve dans de nombreux domaines, tels que l'aérospatiale, l'automobile, la marine, les communications, l'électronique et les équipements de sécurité. En réalité, plutôt que découvrir de nouveaux matériaux, nous nous concentrons sur la création de nouvelles associations. [7]

I.1. 2.Définition

Un matériau composite est formé par l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes. Ces matériaux se complètent pour créer un matériau dont les performances globales sont nettement supérieures à celles des composants pris individuellement. [8]

I.1. 3. Constituants des matériaux composites

Un matériau composite est constitué d'une ou de plusieurs phases discontinues, appelées renfort ainsi qu'une phase continue, appelée « matrice » (Figure I.1). Cette dernière supporte la majorité des efforts mécaniques, tandis que le renfort présente des caractéristiques supérieures à celles de la matrice. Son rôle principal est d'assurer la rigidité et la résistance au matériau composite et dans certaines applications, il rajoute une activité précise au matériau. [9]

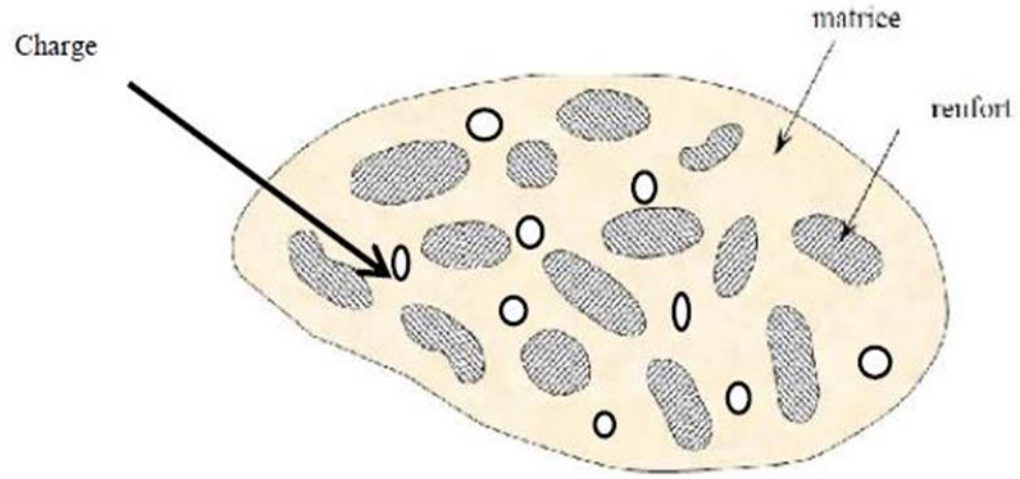


Figure I. 1 : Schéma d'un matériau composite [10]

I.1. 3. 1. Matrice

Une matrice est un matériau qui sert de liant et permet de maintenir en place les renforts (comme des fibres ou des particules), tout en assurant leur cohésion et leur protection. Elle joue un rôle crucial en transférant les efforts mécaniques vers les renforts, qui sont généralement plus rigides et plus résistants que la matrice elle-même. [9]

I.1. 3. 2. Renfort

Le renfort est un composant clé qui garantit la majorité des propriétés mécaniques de ce matériau. Il est habituellement constitué d'un matériau plus résistant que la matrice et peut se présenter sous diverses formes comme des fibres (qu'elles soient continuées ou discontinues) ou des particules (comme le sable, les billes de verre, les nanoparticules) [11].

I.1. 3. 3. Charge

Les charges utilisées dans les composites se composent de particules, de fibres ou d'autres matériaux intégrés dans une matrice pour optimiser certaines caractéristiques du MC. En ajoutant ces charges, on peut renforcer la résistance mécanique et accroître la rigidité du composite. De plus, elles contribuent à réduire la contraction et peuvent améliorer la conductivité thermique [12][13].

I.1. 3.4. Additif

Parmi les additifs essentiels, l'agent d'interface joue un rôle crucial en garantissant la cohésion et l'adhérence entre les divers composants. Généralement appliqué sur les fibres de renfort ou les charges, cet agent renforce la résistance et la rigidité du composite, tout en aidant à diminuer la contraction et l'expansion du matériau, et en améliorant sa résistance à l'abrasion [14][15].

I.1. 4. Importance des matériaux composites

Les (MC) jouent un rôle important dans divers secteurs industriels et civils grâce à leurs propriétés uniques, on peut citer :

- **Rapport poids/résistance :**

  Les composites sont légers tout en offrant une résistance et une rigidité exceptionnelles, ce qui est essentiel dans les industries où la réduction du poids est une priorité, comme l'aérospatiale et l'automobile.

- **Flexibilité de conception :**

  Les composites peuvent être façonnés en formes complexes, offrant aux ingénieurs et aux concepteurs une grande liberté pour créer des composants optimisés.

- **Résistance à la corrosion :**

  Les composites résistent à la corrosion, ce qui les rend idéaux pour les applications dans des environnements agressifs ou humides.

- **Durabilité :**

  Les composites ont une longue durée de vie grâce à leur structure qui leur permet de se contracter sans compromettre leur intégrité.

- **Isolation thermique et électrique :**

  Les composites peuvent être conçus pour offrir une isolation électrique et thermique, ce qui les rend utiles dans diverses applications industrielles.

- **Résistance aux chocs :**

  Les composites sont capables de supporter et de dissiper les forces d'impact sans être endommagés, ce qui est important pour les structures anti-collision.

- **Réduction des coûts :**

  Bien que cela puisse varier, les composites peuvent être plus économiques que les matériaux traditionnels dans certaines applications, en réduisant les coûts de production et les déchets.

- **Stabilité thermique :**

  Ils peuvent résister à la déformation dans des conditions de températures élevées, ce qui est important pour les applications exposées à des températures extrêmes.

- **Respect de l'environnement :**

  Les composites peuvent être plus respectueux à l'environnement, car ils produisent moins de déchets et peuvent être fabriqués à partir de matériaux biosourcés ou recyclés. [16]

I.1. 5. Classification des matériaux composites

Les MC peuvent être classifiés selon divers critères, notamment leurs constituants, leur structure ou leur utilisation. Voici les principales catégories de matériaux composites :

I.1. 5.1. Classification selon la matrice

La matrice d'un composite est l'élément qui garantit la cohésion de l'ensemble. Les matrices sont classifiées comme suivant (Figure I.2).

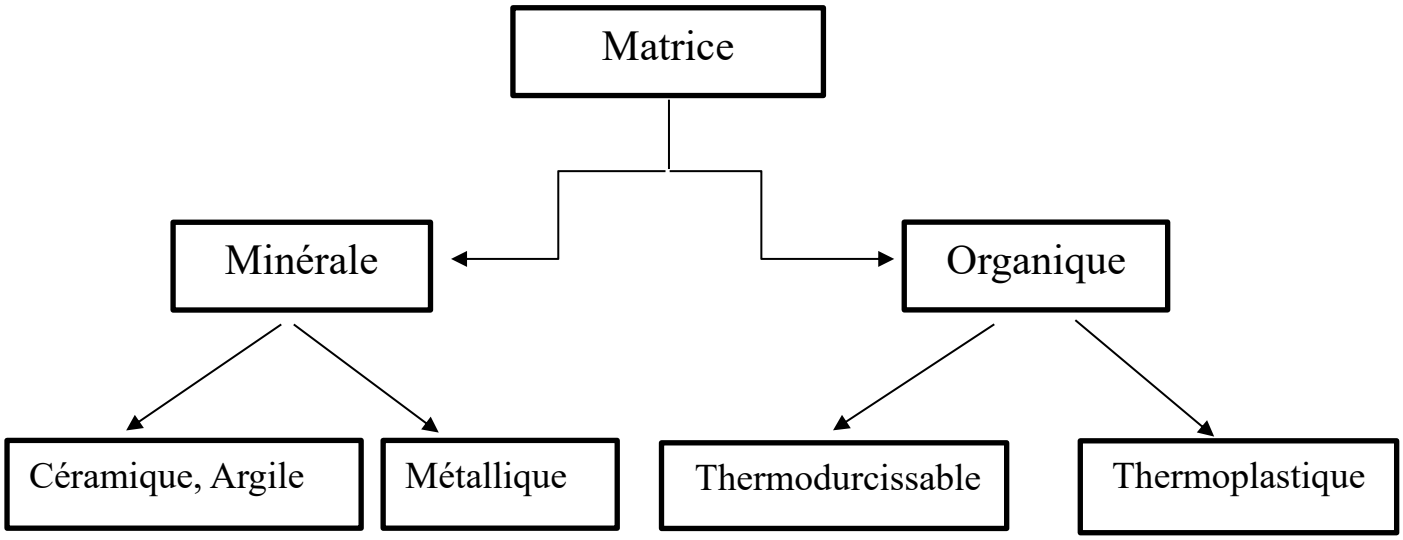


Figure I. 2 : Types de matrice

a) Matrice organique :

Les matrices organiques sont des polymères, pouvant être soit thermoplastiques, soit thermodurcissables. [17]

- **Thermoplastique :**

Un thermoplastique est un polymère qui devient malléable sous l'effet de la chaleur et se solidifie en refroidissant, ce qui permet de le mouler plusieurs fois. Les polymères thermoplastiques peuvent être de nature amorphe ou cristalline, cette dernière structure confère des meilleures propriétés mécaniques et thermiques. [18]

- **Thermodurcissable :**

Un thermodurcissable est un polymère qui se solidifie de façon irréversible lorsqu'il est chauffé. Une fois la polymérisation terminée, il devient infusible et insoluble. Un objet en plastique thermodurcissable maintient sa forme, même lorsqu'il est exposé à la chaleur et à la pression. [19]

b) Matrice minérale (inorganique) :

Une matrice minérale dans un composite est constituée de matériaux inorganiques, tels que le ciment, la céramique ou l'argile. Les composites à matrice minérale sont fréquemment utilisés dans des applications exigeant une résistance à haute température. [20]

- **Matrice métallique**

Elle est généralement fabriquée à partir de métaux légers comme l'aluminium, le magnésium ou le zinc. Les matrices métalliques sont souvent employées dans des domaines nécessitant des propriétés spécifiques, comme une excellente résistance à la chaleur et une haute résistance mécanique. [21]

- **Matrice céramique**

La matrice céramique utilisée dans les (MC) se caractérise par sa résistance élevée à la compression, sa rigidité et sa ténacité. Elle résiste également aux températures élevées et à la corrosion. Cette matrice, renforcée par des fibres telles que la fibre de carbone, est utilisée dans les applications nécessitant des matériaux résistants aux conditions difficiles. [21]

I.1. 5.2. Classification selon le renfort

La classification des composites selon le type de renfort peut être réalisée en fonction de la forme du matériau utilisé pour renforcer la matrice. Voici les principales catégories (Figure I.3).

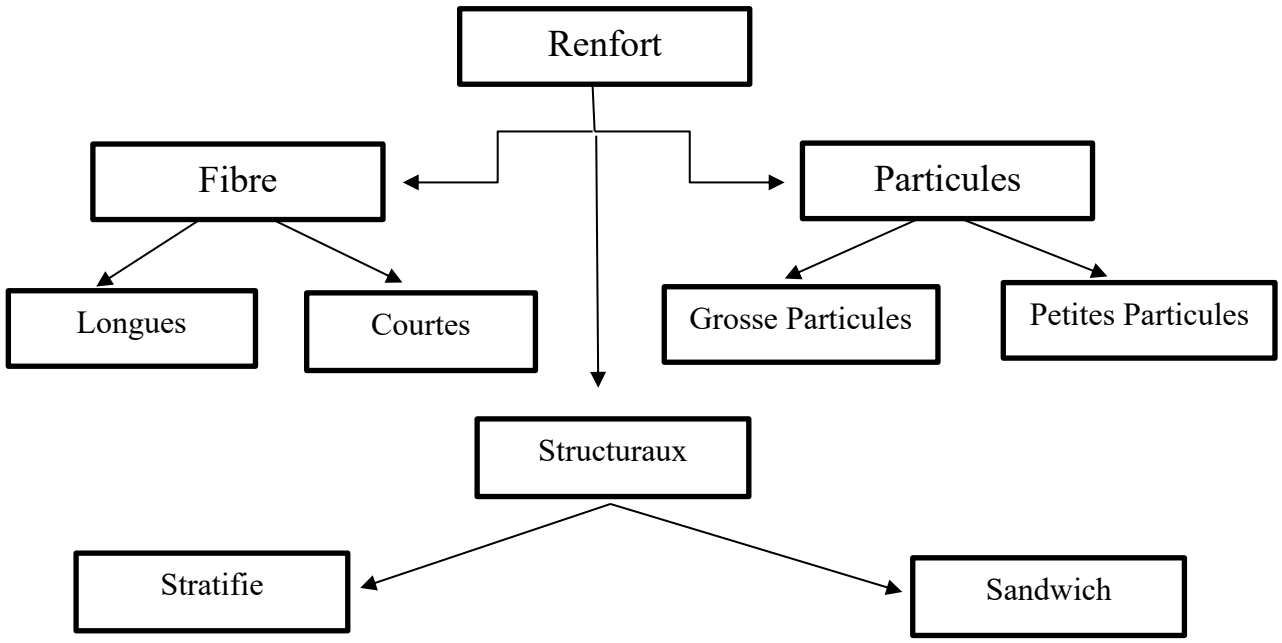


Figure I. 3 : Types de renfort

a) Composites renforcés par des fibres

Un matériau composite à fibres est un type de matériau composite où le renfort est constitué de fibres. Ces fibres peuvent être continues ou discontinues (fibres coupées ou courtes). L'arrangement et l'orientation des fibres permettent de moduler les propriétés mécaniques du matériau. [22]

b) Composites renforcés par des particules

Un matériau composite est qualifié de composite à particules lorsque le renfort est constitué de particules. Contrairement aux fibres, une particule n'a pas de dimension prédominante. Les particules sont souvent employées pour améliorer diverses propriétés des matériaux ou des matrices, telles que la rigidité, la résistance, la durabilité à l'abrasion, ainsi que pour réduire le retrait. Dans de nombreux cas, elles sont utilisées principalement pour attribuer au composite une activité bien précise. [23]

c) Structuraux

- **Les sandwichs :** Des matériaux composés de deux semelles (en cuir ou en peau) de haute dureté et de faible épaisseur entourent un noyau (cœur) épais et peu résistant. Cette configuration globale confère à la structure une grande légèreté. [24]
- **Stratifiés :** Le stratifié se compose d'un empilement de monocouches, chacune ayant une orientation spécifique par rapport au référentiel commun des couches destinées à l'application laminaire. [24]

I.1. 6. Matériaux composites à base d'argile

Les argiles sont des minéraux naturels avec une structure lamellaire. Les recherches fondamentales sur les argiles continuent d'élargir leurs applications dans l'industrie chimique. Elles sont souvent utilisées comme matrice dans des composites en raison de leur capacité à former des couches parallèles et à interagir avec d'autres substances. Les nano-composites argile-oxyde métallique combinent les propriétés des argiles avec celles des oxydes métalliques nanométriques comme le ZnO, SiO_2, FeO et Fe_3O_4, offrant ainsi des matériaux hybrides avec des propriétés améliorées [25].

La magnétite (Fe_3O_4) est un oxyde de fer ferromagnétique, ce qui signifie qu'elle possède des propriétés magnétiques. Elle est souvent utilisée pour ajouter des propriétés magnétiques aux composites.

Le composite est formé en incorporant des particules de Fe_3O_4 dans la structure argileuse. Cela peut se faire par diverses méthodes, telles que la dispersion de particules de magnétite dans une suspension argileuse. [26]

Dans ce qui suit nous exposons les argiles et les nanoparticules en détail.

I.2 Argile

I.2 .1. Généralités

L'argile est une roche sédimentaire fine composée des particules de petite taille généralement inférieures à 2 ou 4 micro mètre L'argile se caractérise par sa structure lamellaire et sa capacité à gonfler au contact de l'eau, tout en durcissant après déshydratation. [28]

Elle contient au moins 50 % de silicate d'alumine, ainsi que divers autres minéraux tels que le quartz, le feldspath, la calcite et les oxydes de fer. Ces minéraux, principalement composés de silice, d'aluminium, de magnésium, de calcium, de fer, de phosphore, de sodium, de potassium, de cuivre, de zinc, de sélénium, de cobalt et de manganèse, proviennent de la décomposition de roches riches en feldspath. [27] [29]. [30]

I.2.2. Structure d'argile

Les argiles se caractérisent par une structure lamellaire constituée de feuillets tétraédriques et octaédriques entrecoupés par un espace inter foliaire qui peut contenir de l'eau et des ions (Figure.I.4). [31]

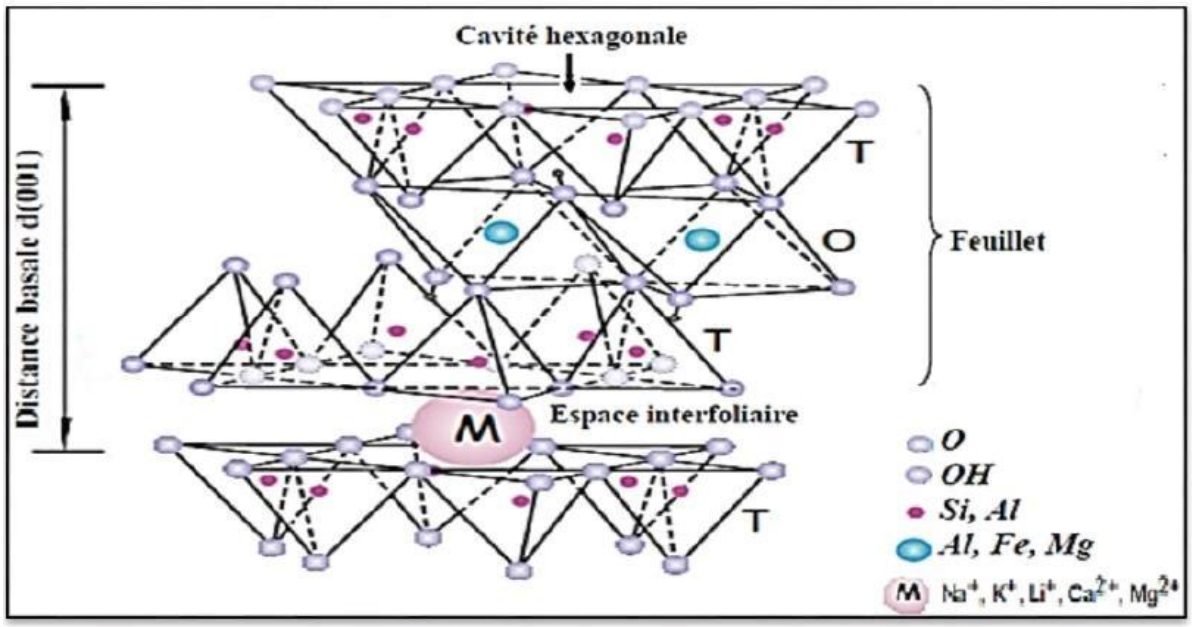


Figure I. 4: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite) [31].

On évoque donc trois compartiments principaux : la maille, le feuillet et l'espace interfoliaire

I.2.2.1. La maille

- **La couche tétraédrique**

Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{+4} (SiO_4^{-4}, dominant) et/ou Al^{+3} (AlO_4^{-5}, fréquent) et/ou Fe^{3+} (FeO_4^{5-}), occasionnel.
Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygènes basaux, le quatrième étant l'oxygène apical). Grace au partage d'atomes d'oxygène, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres (Figure I.5). [32]

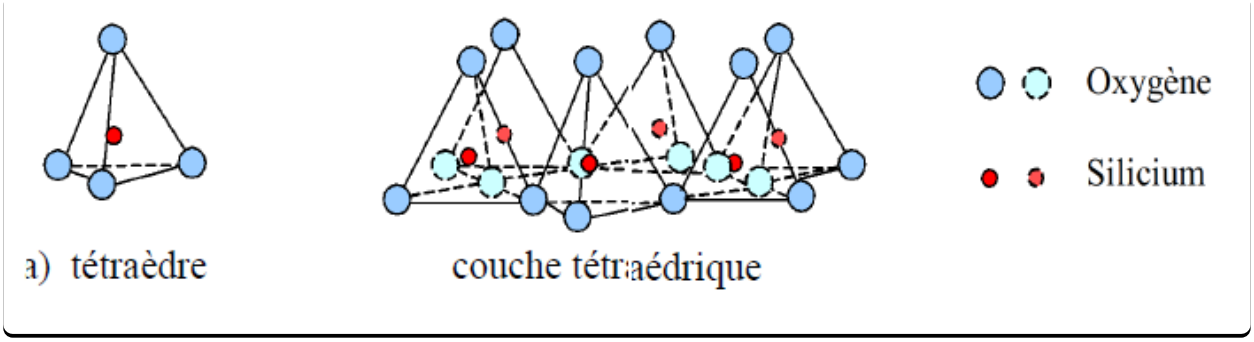


Figure I. 5 : Couches tétraédriques [33].

- **La couche octaédrique**

Elle est formée par un cation métallique (aluminium Al^{+3} ou magnésium Mg^{+2}) entouré de six groupements hydroxyles OH^-. Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane (Figure I.6). [32]

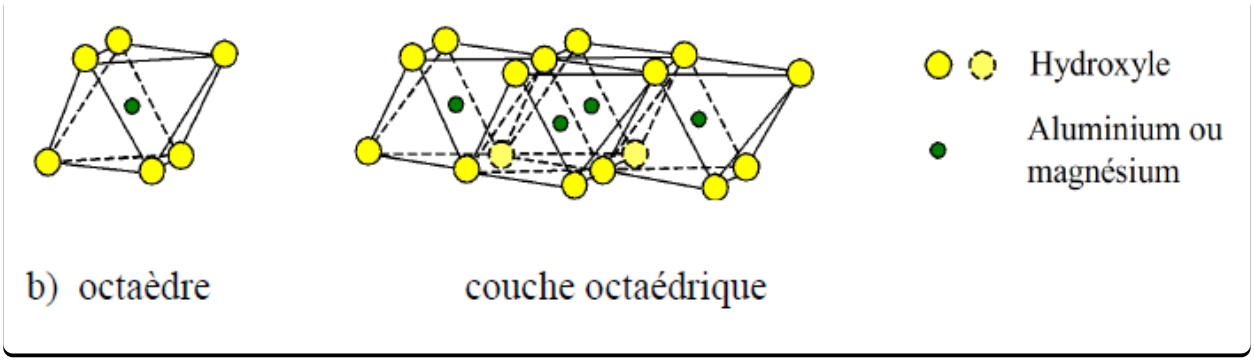


Figure I. 6 : Couches octaédrique [33].

I.2.2.2. Le feuillet

Le feuillet se compose d'une superposition de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Cette structure est à la fois très stable et riche en énergie. L'organisation des couche (T) et (O) diffère d'une argile à une autre. [34]

I.2.2.3. L'espace interfoliaire

L'espace interfoliaire dans l'argile est la zone située entre les feuillets tétraédriques et octaédriques qui composent la structure de l'argile. Cet espace est de l'ordre de quelques angströms. [34]

I.2.3. Classification des argiles

Les argiles peuvent être classifiées en différentes familles selon leur composition chimique et leur structure cristalline. Les critères de la classification sont :

- **Composition des feuillets :** basée sur le nombre et l'organisation des couches (T) et (O) des feuillets. [35]
- **Substitutions atomiques :** en fonction du taux de substitution des atomes et de leur emplacement (Si <--> Al ou Al <--> Mg, Fe : substitution dioctaédrique ou trioctaédrique) ainsi que de la nature des cations compensateurs. [35]
- **Espacement des feuillets (d) :** Selon les minéraux et les constituants présents dans les espaces interfoliaires, ces derniers affichent des largeurs variées. [35]

Donc on distingue 3 groupes d'argiles :

I.2.3. 1. Les minéraux TO ou 1 :1 (à d =7 Å)

Le feuillet est constitué par l'assemblage d'une couche (T) et d'une couche (O). Dans les cristallites des minéraux de type TO, les feuillets sont empilés de manière à ce que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet soit aligné avec celui des groupements d'hydroxyles du feuillet adjacent. Cet empilement est stabilisé par des liaisons hydrogène entre les feuillets (Figure I.7). L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. Dans ce sous-groupe d'argiles on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite. [36]. [37]

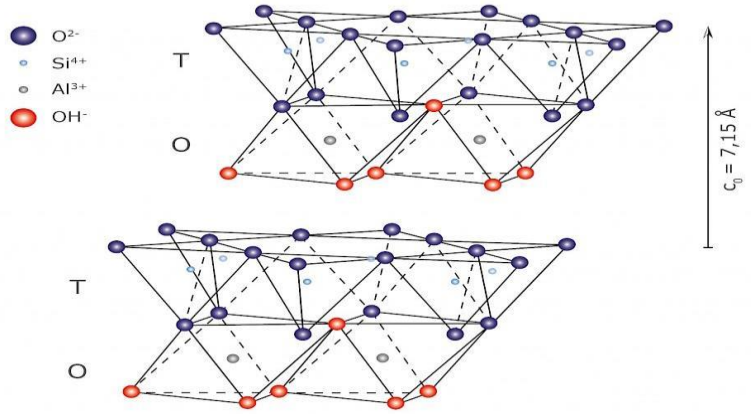


Figure I. 7: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [38].

I.2.3. 2. Les minéraux TOT ou 2 :1(d=10 Å)

Ce type de minéraux se forme par l'interposition d'une couche (O) entre deux couches (T). De nombreux minéraux, tels que la smectite, l'illite et Vermicule, possèdent cette structure en raison des substitutions fréquentes, tant au niveau de la couche tétraédrique que de la couche octaédrique. Ces substitutions entraînent la présence de divers cations (comme K^+, Ca^{2+}, ou Na^+) dans l'interfeuillé pour équilibrer la charge électrique.

La distance interfeuille peut être fixe ou variable, ce qui influence les propriétés des minéraux (Figure I.8). [.38]. [36]

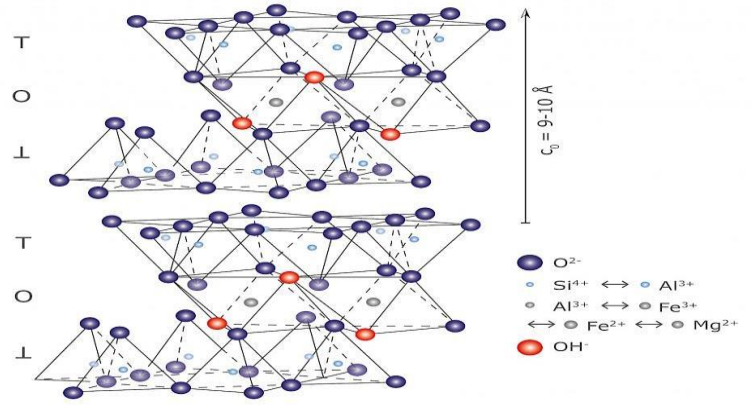


Figure I. 8: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [38].

I.2.3. 3. Les minéraux TOTO' ou 2 :1 :1 (à d=14 Å)

Le feuillet se compose d'une alternance de structures TOT et d'une couche octaédrique supplémentaire O située dans l'espace intefoliaire Cette couche peut être gibbsitique [Al $(OH)_3$] ou brucitique [Mg $(OH)_2$]. Elle n'établit pas de sommets partagés (liaisons ioniques) avec les couches tétraédriques des feuillets, mais elle sert à neutraliser les charges du feuillet concerné (Figure I .9). [36]

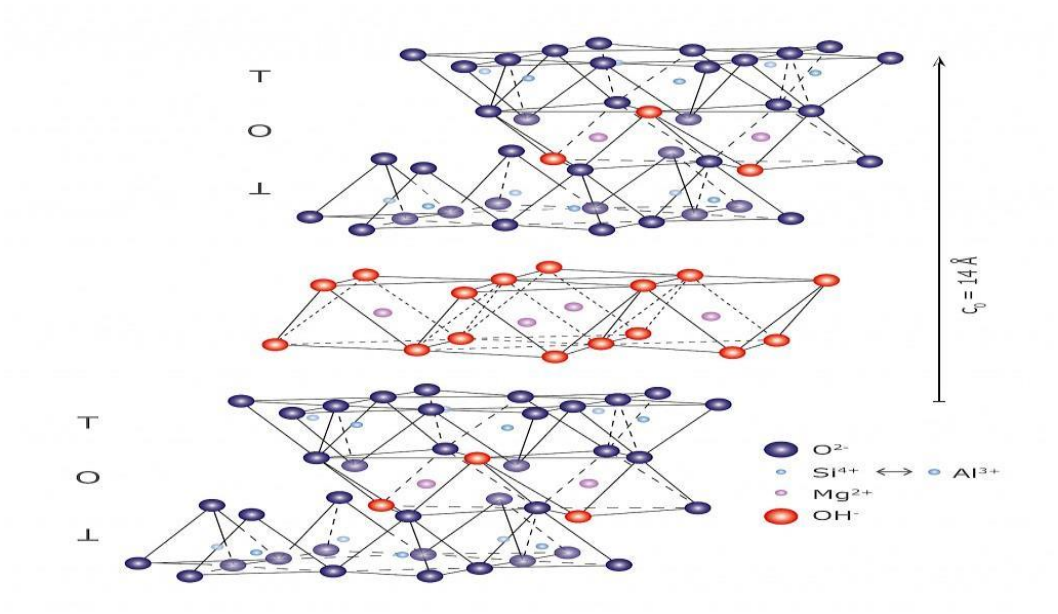


Figure I. 9: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [38].

I.2.4. Les propriétés des argiles

I.2.4.1. La surface spécifique

La surface spécifique (SP) des argiles reflète la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'argile. Elle est généralement exprimée en mètres carrés par gramme (m^2/g). La (SP) est une mesure qui combine à la fois la surface externe qui exprime l'espace entre les particules argileuses, et la surface interne, qui exprime l'espace entre les feuillets. Le tableau en dessous donne les valeurs des surfaces spécifiques de quelques types d'argiles. [39][40]

Tableau I. 1: Les valeurs de la surface spécifique de quelques familles argileuses [41]

Argile	Surface interne m^2/g	Surface externe m^2/g	Surface totale m^2/g
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectites	750	50	800
Chlorite	0	15	15
Vermiculite	750	1	751

I.2.4.2. Phénomène de gonflement

Le gonflement des argiles se produit lorsque ces matériaux absorbent de l'eau, entraînant une augmentation de volume et une texture plastique. Cela peut affecter la croissance des plantes en entravant l'absorption des nutriments. En revanche, lorsque l'eau s'évapore, l'argile se contracte et se fissure, illustrant la dynamique entre humidité et structure du sol. [42]

I.2.4.3. Porosité

La porosité est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total du matériau. Elle est exprimée en pourcentage et varie généralement entre 40 et 50 % pour les argiles. La porosité est cruciale car elle influence la capacité des argiles à retenir et à libérer l'eau, ainsi que leur perméabilité. [43][44]

$$\mathrm{p}(\%) = \frac{Volumedes\ vides}{Volume\ total\ de\ la\ roche} x100$$

I.2.4.4. Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC mesure la quantité totale de charges positives présentes dans le sol tel que le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^{+}) et l'ammonium (NH_4^{+}), principalement à la surface des particules d'argile. [45]

I.3. Les nanoparticules de Fe_3O_4

I.3.1. Généralités

Depuis de nombreuses années, les matériaux magnétiques suscitent un intérêt croissant en tant que candidats idéaux pour diverses applications, en raison de leurs performances remarquables. Parmi eux, la magnétite, l'un des plus anciens oxydes de fer, est également connue sous les noms d'oxyde de fer noir. Ce minéral, qui se cristallise selon la formule chimique Fe_3O_4 dans une structure de spinelle, possède un magnétisme exceptionnel, surpassant les autres phases des oxydes de fer. [46]

La magnétite est composée des quantités égales de fer (II) et de fer (III), ce qui lui confère des propriétés ferrimagnétiques puissantes. La magnétite est un des principaux minerais de fer, titrant jusqu'à 72 % de fer pur. Elle se présente généralement sous forme de cristaux noirs à éclat métallique, et est répandue dans les roches magmatiques, métamorphique et sédimentaires. [47] [48]

I.3.2. Structure cristalline

La magnétite Fe_3O_4, présente une structure de spinelle inverse. Cette structure est similaire à celle des spinelles normaux, mais avec une répartition spécifique des ions fer entre les sites octaédriques et tétraédriques. [49]

La formule générale des spinelles inverses est AB_2O_4, où :

- A correspond aux Sites Tétraédriques : Ces sites sont occupés par l'autre moitié des ions Fe^{3+}, Les ions sont entourés de quatre ions oxygène agencés en tétraèdre.
- B correspond aux sites octaédriques : Ces sites sont occupés par des ions Fe^{2+} et par la moitié des ions Fe^{3+}, Les ions sont entourés de six ions oxygène agencés en forme d'octaèdre. [50]

La cellule unitaire de Fe_3O_4 a un paramètre de réseau de a = 8,32 Å. Cette cellule renferme un total de 56 atomes

- Les ions oxygène forment un réseau cubique à empilement compact (cubique à faces centrées, cfc).
- Les ions fer occupent les interstices octaédriques et tétraédriques dans ce réseau. [50]

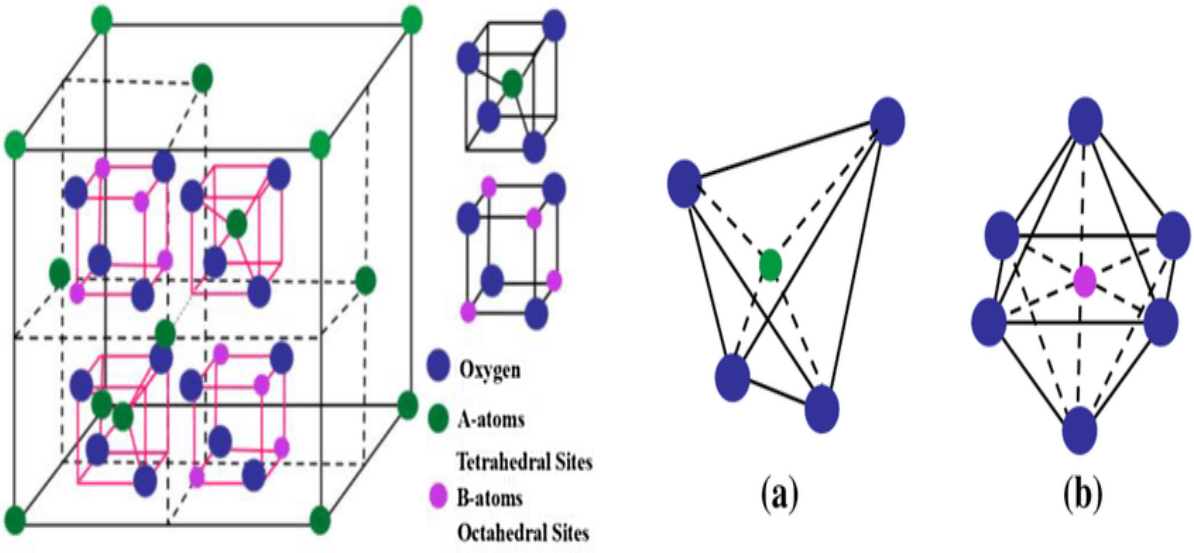


Figure I. 10: Structure cristalline des spinelles [51].

I.3.3. Techniques de préparation des nanoparticules

Diverses méthodes de synthèse existent, l'optimisation de ces techniques est cruciale pour maximiser leur performance dans des applications innovantes.

I.3.3.1. La Co-précipitation

La méthode de co-précipitation consiste généralement à mélanger des solutions de sels ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) avec une base forte, comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). En ajoutant lentement cette base à la solution des sels fer, tout en agitant, le pH de la solution augmente. Les cations ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) sont stables en milieu acide, mais ils précipitent lorsque la basicité du milieu augmente formant ainsi Fe_3O_4. [52]

Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment sa simplicité de mise en œuvre, même à grande échelle, et sa capacité à synthétiser des nanoparticules quasi-sphériques de taille variant de 10 à 100 nm directement en solution aqueuse. [53]

$$Fe^{+2}\,(aq) + 2\,Fe^{+3}\,(aq) + 8\,OH^{-}\,(aq) \rightarrow Fe_3O_4\,(s) + 4H_2O\,(l) \ldots\ldots \text{Eq (1)}$$



Figure I. 11: Formation des nanocristaux de Fe_3O_4 par la méthode de coprécipitation [54]

I.3.3.2. Méthode de décomposition thermique

La décomposition thermique consiste à chauffer des précurseurs organométalliques, tels que les acétylacétonates de métaux, comme l'acétylacétonate de manganèse (II) ou l'acétylacétonate de fer (III). Ce processus se déroule dans des solvants organiques à haut point d'ébullition, à des températures généralement comprises entre 180 et 360 °C, dans une atmosphère sans oxygène afin d'éviter une oxydation incontrôlée. De plus, des agents tensioactifs, tels que l'oléylamine, l'acide oléique ou des éthers, sont ajoutés pour stabiliser le système. [55]

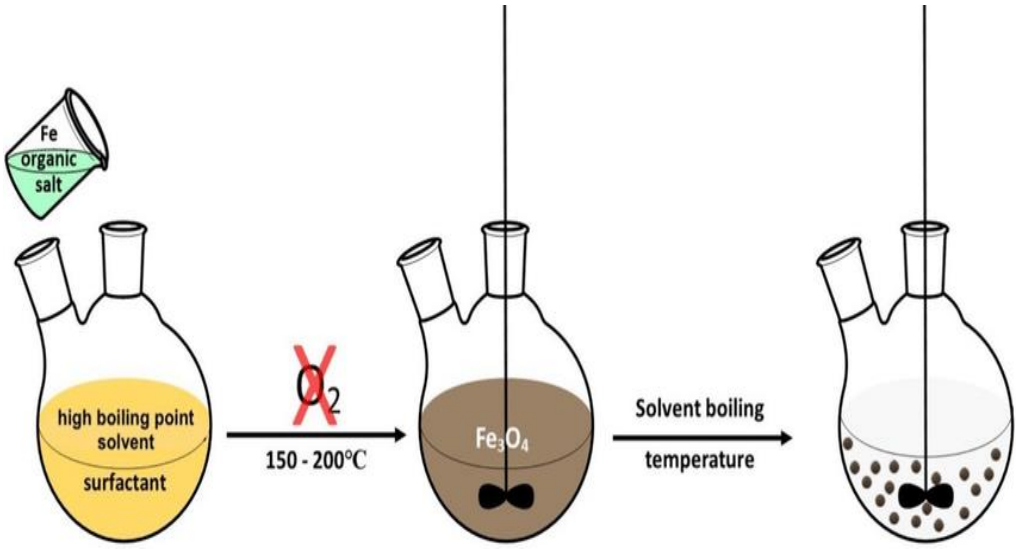


Figure I. 12: Formation de Fe_3O_4 par décomposition thermique. [56]

I.3.3.3. Méthode de micro émulsification

La formation des nanocristaux de Fe_3O_4 par microémulsification utilise une microémulsion eau-dans-huile où des précurseurs ferriques et ferreux sont dispersés dans des microgouttelettes stabilisées par des tensioactifs. Ces microgouttelettes servent de nanoréacteurs, contrôlant la taille (7 à 11 nm) et la distribution des particules. En présence d'ammoniaque, les ions Fe précipitent en Fe_3O_4 nanocristallin avec une structure de spinelle inverse. Un revêtement de silice peut être ajouté pour limiter l'agglomération. Ces nanoparticules présentent aussi une activité antimicrobienne notable [57] [58].

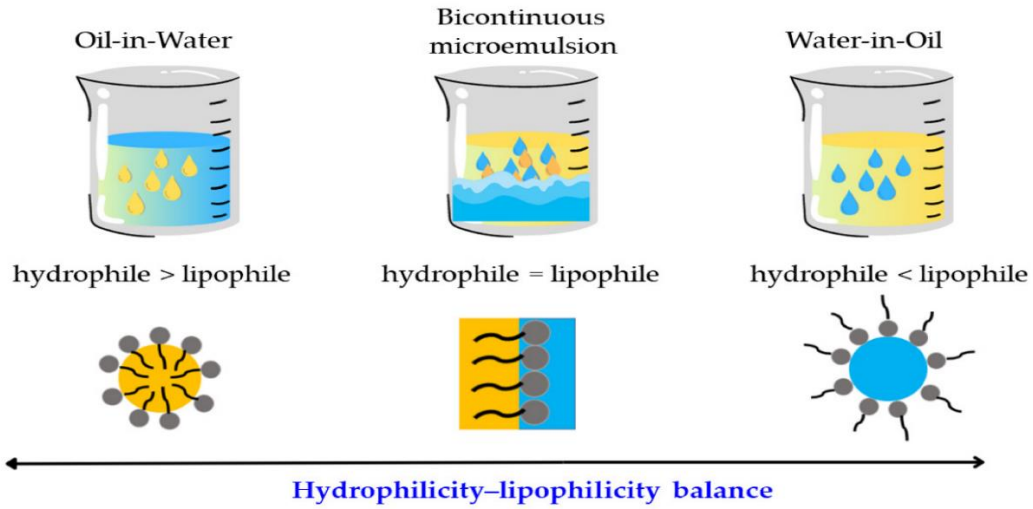


Figure I. 13: Formation des nanocristaux de Fe_3O_4 par micro émulsification. [59]

I.3.4. Propriétés de la magnétite

I.3.4.1. Propriétés physico-chimiques

Le tableau en dessous résume l'ensemble des principales propriétés physico-chimiques de la magnétite [60] :

Tableau I. 2: Les propriétés physiques et chimiques [61].

Propriété	**Valeur / Description**
Dureté (Mohs)	5,5 à 6,5
Densité (g/cm³)	5,17
Magnétisme	Fortement magnétique (ferrimagnétique)
Température de Curie	580 °C (perte temporaire du magnétisme)
Température de fusion	1 538 °C
Solubilité	Soluble lentement dans HCl
Conductivité	Conducteur électrique
Point de moléculaire	231.533 g/mol
Point d'ébullition	2623°C

I.3.4.2. Propriétés magnétiques

La magnétite perd son magnétisme à la température de Curie, qui se situe autour de 580 °C (entre 578 et 580 °C). À cette température, elle devient diamagnétique en raison de l'agitation thermique. [61]

Lorsque les cristaux de la magnétite sont soumis à un champ magnétique, le moment magnétique des ions dans les sites octaédriques s'aligne avec le champ, tandis que celui des ions dans les sites tétraédriques s'y oppose.

Le moment magnétique d'un ion Fe^{3+} est de 5 magnétons de Bohr (5 μB), et celui des ions Fe^{2+} est de 4 μB. Par conséquent, le moment magnétique net n'est pas nul et se calcule comme suit :

Moment magnétique net = (+5) + (-5) + (+4) = 4 μB. [62]

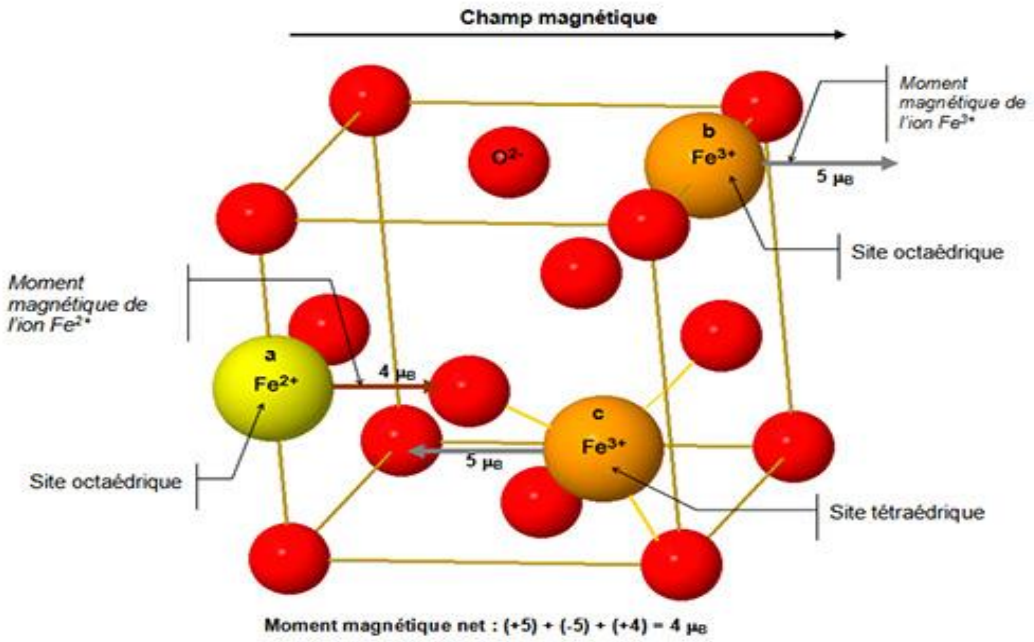


Figure I. 14: Maille élémentaire de la magnétite. [62]

Conclusion

En conclusion, les matériaux composites argile-magnétite constituent une classe de matériaux hybrides prometteurs. Cette interaction leur confère une grande efficacité dans le traitement des eaux et ouvre la porte à une multitude d'applications industrielles. Leur capacité à allier les caractéristiques structurales et chimiques de l'argile aux propriétés magnétiques et adsorbants de la magnétite en fait des candidats idéaux pour des solutions innovantes dans la purification, la catalyse et d'autres secteurs technologiques.

Chapitre II

Les colorants organiques : pollution et méthodes de traitement

Introduction

Les colorants sont couramment employés dans les secteurs de l'imprimerie, de l'alimentation, des cosmétiques et surtout dans l'industrie textile, en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur large palette de couleurs. Cependant, leur rejet dans l'environnement entraîne une pollution significative. [63]

Pour traiter les effluents chargés en colorants, une grande variété de techniques physiques chimiques et biologiques a été mise au point et testée. Parmi ces méthodes les procédés d'oxydation avancée se distinguent. Ces technologies reposent sur la génération de radicaux en particulier les radicaux hydroxyles (OH•), qui sont parmi les agents oxydants les plus puissants pour le traitement des eaux et des effluents industriels. [64] [65]

II.1 Colorants organiques

I I.1.1. Historique

Depuis la préhistoire, l'homme a recouru aux colorants pour transformer l'apparence de son environnement. Parmi ces pigments naturels figurent l'indigo, la garance (ou alizarine), la cochenille et la pourpre, qui ont été utilisés depuis l'Antiquité et largement exploités jusqu'au XIXe siècle. [66]

En 1856, le chimiste anglais William Perkin, en cherchant à synthétiser la quinine, a accidentellement découvert la mauvéine, un colorant violet dérivé de l'aniline, un sous-produit du goudron d'houille. Cette découverte a donné naissance à l'industrie des colorants synthétiques, révolutionnant ainsi la production et l'utilisation des teintures en proposant des alternatives moins coûteuses, plus stables et facilement reproductibles par rapport aux colorants naturels. [67]

I I.1.2. Définition

Un colorant organique est une substance colorante dont la composition chimique est basée principalement sur des molécules contenant du carbone, issues de la chimie organique. Il se compose d'un ensemble de groupements chromophores, d'autochromes et de structures aromatiques conjuguées, ces éléments ont la capacité de transformer la lumière blanche, dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores, qui sont des groupements d'atomes contenant au moins une double liaison, s'associent à d'autres parties de

la molécule pour former une séquence conjuguée, ce sont eux qui déterminent la couleur de la molécule.

Le tableau (II-1) répertorie les principaux groupements chromophores, classés par intensité croissante. Les autochromes, quant à eux, sont des groupes d'atomes ionisables qui modifient la fréquence d'adsorption d'un chromophore, facilitant ainsi la fixation des colorants sur la substance. [68]

Tableau II. 1 :Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH2)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino (-NHCH3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes halogènes (-F, -Cl)

II.1.3. Classification

La classification des colorants organiques peut être réalisée selon divers critères, tels que leur structure chimique, leur méthode de fixation et leur source d'origine. Voici les principales catégories :

a) Les colorants azoïques

Ces colorants se distinguent par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) qui relie deux noyaux benzéniques dans leur structure (Figure II-1). Ils sont appelés « azoïques » en raison de ce groupe fonctionnel, qui peut unir des groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques (azoïques symétriques) ou différents (azoïques dissymétriques). [69]

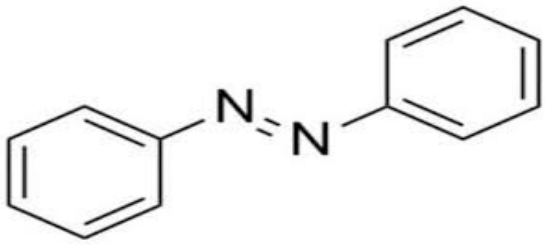


Figure II. 1: Exemple de colorant Azoïque [70]

b) Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes proviennent du triphénylméthane, un hydrocarbure composé de trois cycles phényle reliés à un carbone central (Figure II.2). Cette structure de base est présente dans de nombreux composés organiques colorés. Ils conservent une certaine valeur commerciale en raison de leur capacité à offrir une vaste gamme de nuances. [71]

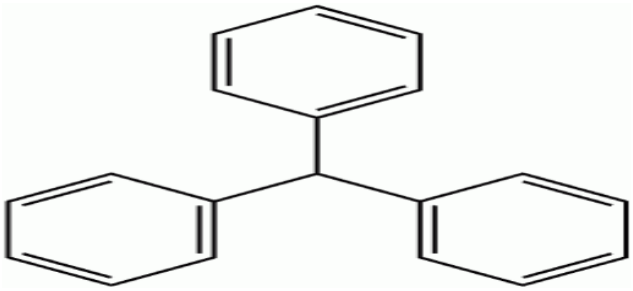


Figure II. 2: Structure de colorants triphénylméthanes [72]

c) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo dont ils sont dérivés. Ces colorants indigoïdes sont utilisés dans l'industrie textile, comme additifs dans les produits pharmaceutiques et la confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux (figure II-3) [73]

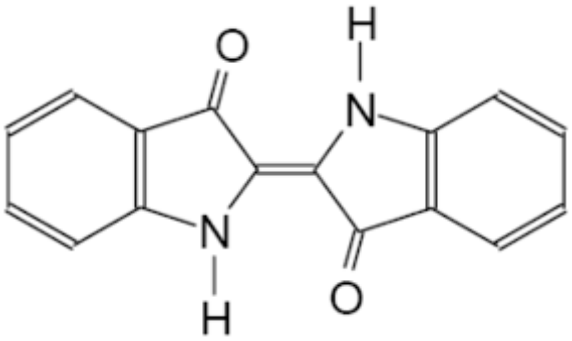


Figure II. 3: Structure d'un colorant indigoïdes. [71]

d) Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés dérivés de la fluorescéine halogénée, connus pour leur fluorescence intense (Figure II-4). Ils sont utilisés comme marqueurs dans les accidents maritimes et comme traceurs pour les écoulements de rivières souterraines. [74]

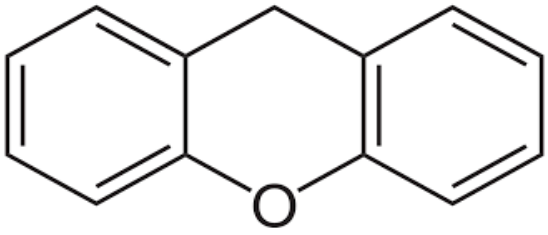


Figure II. 4: Exemple de colorant xanthène [75]

e) Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont, sur le plan commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, indique que le chromophore est un noyau quinonique auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amino (Figure II-5). [76]

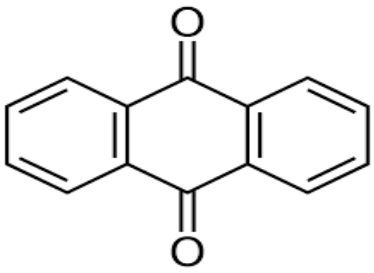


Figure II. 5: Exemple de colorant anthraquinonique. [77]

f) Les phtalocyanines

Les phtalocyanines présentent une structure complexe avec un atome métallique central (Figure II.6). Les colorants de cette catégorie sont synthétisés par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (comme le cuivre, le nickel, le cobalt, le platine, etc.).[78]

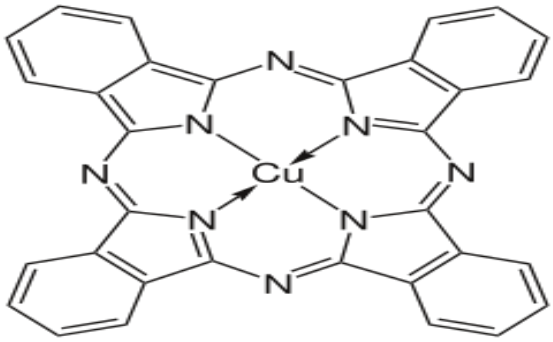


Figure II. 6: Exemple de colorant phtalocyanine de cuivre (II). [78]

II.1.4. Impact sur l'environnement

Les colorants organiques, largement utilisés dans l'industrie textile, ont un impact environnemental significatif et préoccupant. Environ 10 à 15 % des colorants appliqués lors des processus de teinture sont perdus et rejetés dans les effluents sans traitement préalable, ce qui contribue à la pollution des eaux.

Principaux effets environnementaux :

- **Persistance et résistance à la dégradation**

  Ces colorants sont souvent très résistants aux traitements classiques d'épuration et à la biodégradation naturelle, ce qui entraîne leur accumulation dans les milieux aquatiques. Leur stabilité chimique, nécessaire pour leur fonction, les rend réfractaires à la décomposition biologique.

- **Pollution des milieux aquatiques**

  Les rejets de ces colorants dans les cours d'eau provoquent une nuisance visuelle, une diminution de la lumière pénétrant dans l'eau, ce qui affecte la photosynthèse des microalgues, base de la chaîne alimentaire aquatique.

  De plus, la consommation accrue d'oxygène par les bactéries dégradant la matière organique entraîne une sous-oxygénation, menaçant la faune aquatique par asphyxie.

- **Bioaccumulation**

  Les colorants toxiques peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes aquatiques, notamment les poissons, affectant leur santé, leur reproduction et présentant un risque pour les consommateurs humains et animaux via la chaîne alimentaire.

- **Eutrophisation**

Certains colorants libèrent des nitrates et phosphates qui favorisent la prolifération excessive d'algues et de plantes aquatiques, modifiant les caractéristiques chimiques et physiques des eaux et dégradant la qualité de l'eau potable. [94]. [64]

II.1.5. Différentes méthodes de traitement

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque qui représentent pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques.

II.1.5.1. Méthodes biologiques

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. Pour ce type de traitement on distingue le traitement biologique aérobie qui repose sur l'action de micro-organismes nécessitant de l'oxygène et le traitement biologique anaérobie qui repose sur l'activation de micro-organismes en l'absence d'oxygène. [79]

Bien que cette méthode soit utilisée à l'échelle industrielle mais elle s'avère particulièrement inefficace vu la durée relativement longue de traitement et l'empoisonnement de la majorité des bactéries par les molécules organiques toxique des colorants. [80]

II.1.5.2. Méthodes physiques

a) Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation qui utilisent des membranes semi-perméables pour filtrer ou purifier des substances en fonction de leur taille et leurs propriétés chimiques. Ces procédés, incluant l'osmose inverse, la microfiltration, l'ultrafiltration, et la nanofiltration. [81]

b) Adsorption

Le colorant est capté et retenu à la surface d'un matériau solide appelé adsorbant (souvent du charbon actif, des argiles, des zéolites, ou des biomasses). Le principe est que les molécules de colorant se fixent sur la surface poreuse de l'adsorbant par des interactions physiques ou chimiques, permettant ainsi leur extraction de l'eau. L'adsorption est considérée comme technique de transfert de masse de la phase liquide vers la surface solide. [82]

II.1.5.3 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont principalement utilisées lorsque les méthodes biologiques ou physiques ne parviennent pas à traiter efficacement les eaux usées. Ces méthodes s'appliquent souvent à des eaux qui sont non biodégradables, toxiques ou présentes en fortes concentrations. Ainsi, l'oxydation chimique se présente comme une solution efficace pour le traitement des eaux usées. On peut distinguer deux types de procédés :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique
- Les procédés d'oxydation avancée (qui seront abordés en détail dans la deuxième partie).

Les procédés classiques reposent sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants utilisés sont :

1. Le chlore (Cl_2) : est un oxydant modéré utilisé pour désinfecter les eaux usées, mais il peut produire des sous-produits halogénés cancérigènes.
2. L'oxygène (O_2) : est un oxydant modéré, souvent privilégié en raison de son coût raisonnable.
3. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) : est un oxydant recommandé pour divers procédés mais il est peu efficace seul contre la plupart des produits organiques.
4. L'ozone (O_3) : est un oxydant puissant avec des avantages similaires à ceux de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène, mais son instabilité nécessite une production sur site. [74]

II.2. Procédés d'oxydation avancé

II.2.1. Définition

Les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes), définis par Glaze en 1987 désignent des méthodes de traitement de l'eau opérant à des températures et des pressions proches des conditions ambiantes.

Ces procédés impliquent la génération d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. Leur objectif est d'atteindre des niveaux d'oxydation élevés pour des polluants difficiles à traiter, même en utilisant l'ozone, qui est l'agent d'oxydo-réduction le plus efficace parmi ceux traditionnellement employés en traitement de l'eau. [83]

II.2.2. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (représenté par $OH^{\bullet}$) est une espèce chimique très réactive, composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, avec un électron non apparié. Cela lui confère une grande instabilité et un fort potentiel oxydant. Grâce à cette réactivité élevée, il peut attaquer rapidement et dégrader une vaste gamme de composés organiques, tels que les acides, alcools, aldéhydes, composés aromatiques, amines, éthers et cétones.

De plus, le radical hydroxyle possède un potentiel d'oxydation élevé ($E° \approx 2,8$ V/NHE), ce qui lui permet d'oxyder presque tous les substrats organiques et organométalliques de manière non sélective. Cette réactivité intense en fait un agent d'oxydation plus puissant que l'ozone, le chlore ou la lumière UV seule. [84]

Les radicaux hydroxyles peuvent attaquer les composés organiques de trois manières différentes :

1. Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Ce mécanisme s'effectue sur les chaînes hydrocarbonées saturées, où des sites radicaux se forment et sont attaqués par l'oxygène. Ce processus entraîne la rupture homolytique d'une liaison C-H.

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R\bullet + H_2O \qquad \textbf{Eq (2)}$$

2. Addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)

Cette addition aboutit à la formation de radicaux hydroxyalkyles ou hydroxyariles, résultant de l'attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou sur un noyau aromatique cyclohexadiényle.

$$ArX + OH^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet} \qquad \textbf{Eq (3)}$$

$$HOArX^{\bullet} \rightarrow HOAEq\ (\ 4)rX+H^{\bullet} \qquad \textbf{Eq (4)}$$

3. Transfert d'électrons (oxydoréduction)

Ce processus d'oxydation entraîne l'ionisation de la molécule. Ce type d'action est relativement rare avec les composés organiques. Il se produit généralement lorsque les réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène ne sont pas possibles, et se manifeste principalement par des réactions avec des ions.

$$RX + OH^{\bullet} \rightarrow RX^{\bullet +} + OH^{-} \qquad \textbf{Eq (5)}$$

De plus, l'oxydation suit un processus relativement complexe impliquant plusieurs types de réactions

- **Réactions d'initiation :** Celles-ci entraînent la formation d'espèces radicalaires R•.
- **Réactions de propagation :** Dans cette phase, les espèces radicalaires R• réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.
- **Réactions de terminaison :** À ce stade, les radicaux se recombinent entre eux. [85]

II.2.3. Différents procédés d'oxydation

Ces procédés de traitement oxydatif peuvent être classés en quatre catégories :

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3).
- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV, O_3/UV, Fe^{2+}/ H_2O_2/ UV et TiO_2 /UV).
- Procédés d'oxydation sonochimique.
- Procédés d'oxydation électrochimique.

II.2.3.1. Procédés homogènes

II.2.3.1.1. Peroxonation (H_2O_2/O_3)

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suite :

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad \textbf{Eq (6)}$$

Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité de O_3 et la forte consommation énergétique. [86]

II.2.3.1.2. Procédés d'oxydation sonochimique

L'oxydation sonochimique repose sur la cavitation acoustique qui entraîne la formation et l'implosion rapide de microbulles dans un liquide sous ultrasons. Cette implosion génère des conditions extrêmes de température et de pression provoquant la dissociation des molécules d'eau et la formation de radicaux hydroxyles (OH•) et d'atomes d'hydrogène (H-) très réactifs.

Ces radicaux permettent une oxydation efficace des polluants organiques, favorisant la dégradation rapide de composés réfractaires. [89]

II.2.3.1.3. Procédés d'oxydation électrochimique

Les procédés électrochimiques reposent sur la génération de radicaux hydroxyles dans une solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d'O_2. Un des principaux avantages est que la production de ces radicaux in situ est contrôlée, sans nécessiter l'ajout d'oxydants, permettant ainsi un rejet direct de l'effluent traité dans l'environnement. On distingue :

- L'oxydation directe (oxydation anodique) : implique un transfert d'électrons à la surface de l'électrode de travail.
- L'oxydation indirecte : utilise un réactif rédox dissous ou généré pour participer à la dégradation, incluant des techniques comme l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électrofloculation.[90]

II.2.3.1.4. Procédés de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

Le processus Fenton, est souvent choisi parmi les autres méthodes d'oxydation avancée en raison de ses rendements de réaction élevés et de ses coûts de traitement réduits. Dans ce procédé, les principaux acteurs pour générer des radicaux hydroxyles sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Eq (6)

La production de radicaux $OH^{\bullet}$ se fait par le mécanisme suivant :

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad \textbf{Eq (7)}$$

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad \textbf{Eq (8)}$$

$$Fe^{+3} + HO^{\bullet}{}_2 \rightarrow Fe^{+2} + O_2 + H^+ \qquad \textbf{Eq (9)}$$

Dans les procédés de type Photo-Fenton, la photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est considérée pour la génération de radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$).

$$H_2O_2 + hv \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad \textbf{Eq (10)}$$

La formation de radicaux $OH^{\bullet}$ par la réduction des ions Fe^{3+} est jugée négligeable par rapport aux deux autres réactions (Eq6 et Eq9).

$$Fe^{+3} + H_2O_2 + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} + H^+ \qquad \textbf{Eq (11)}$$

La production de radicaux $OH^{\bullet}$, selon les Équations (Eq6) et (Eq7), dépend fortement de la concentration de H_2O_2, un facteur limitant dans la dégradation des polluants organiques des eaux usées. Si une augmentation de H_2O_2 améliore généralement l'efficacité du procédé, une concentration trop élevée peut avoir des effets néfastes, en raison de la consommation des radicaux $^{\bullet}OH$ ou de l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène.

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad \textbf{Eq (12)}$$

$$OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad \textbf{Eq (13)}$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \textbf{Eq (14)}$$

À des concentrations élevées d'ions Fe^{2+}, l'activité du radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ peut être inhibée. (Eq14) [85]

$$Fe^{2+} + OH^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \qquad \textbf{Eq (15)}$$

II.2.3.2. Procédés photo catalytique en phase homogène Ou hétérogène (H_2O_2/UV, O_3 /UV, et Ti O_2/UV)

Les procédés photocatalytiques se divisent en deux types : homogènes, où le catalyseur est dissous dans la même phase que les réactifs (ex. H_2O_2/UV, O_3/UV) et hétérogènes, où le catalyseur est solide (ex. TiO_2/UV).

Dans les procédés homogènes, la lumière UV active le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone pour générer des radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$) qui oxydent les polluants avec une mise en œuvre simple mais un coût élevé et un besoin d'UV intense.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \qquad \textbf{Eq (16)}$$

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2\ OH^{\bullet} + O_2 \qquad \textbf{Eq (17)}$$

La photocatalyse hétérogène utilise l'excitation du TiO_2 solide par UV pour former des radicaux oxydants à sa surface, offrant réutilisabilité et écologie, mais dépendant de la dispersion et des conditions opératoires.

Ces procédés visent tous à la production de radicaux $OH^{\bullet}$, mais diffèrent par la nature du catalyseur, leur phase et leurs contraintes techniques. [91]

II.2.4. Procédé Fenton en phase hétérogène

Le procédé Fenton en phase hétérogène améliore le procédé classique en utilisant du fer sous forme solide, intégré dans des catalyseurs comme la magnétite (Fe_3O_4), l'hématite (Fe_2O_3) ou les pyrites (FeS_2). Ces catalyseurs, souvent immobilisés sur des supports tels que le graphite ou des argiles, facilitent la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles, permettant une oxydation efficace des polluants organiques.

Cette approche permet une meilleure séparation et réutilisation des catalyseurs, réduisant la contamination par le fer dans l'effluent traité et augmentant la durabilité du procédé. L'optimisation de la taille, de la densité et de la porosité des catalyseurs contribue à accroître leur activité catalytique. [92]

Conclusion

Les colorants organiques représentent un problème environnemental majeur. Cette section de l'étude bibliographique a examiné leurs impacts et a exploré les méthodes de traitement disponibles pour réduire ces effets néfastes.

Les procédés de catalyse en phase hétérogène, notamment ceux utilisant des matériaux comme les argiles et la magnétite, présentent des avantages significatifs pour la gestion environnementale. Les recherches actuelles sur des catalyseurs avancés et modifiés promettent d'améliorer l'efficacité du traitement et de le rendre adaptable à diverses applications industrielles.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Introduction

Cette étude se concentre principalement sur la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite minéral à base d'argile renforcée par des nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4). La seconde partie de ce travail porte sur l'application du composite argile-magnétite dans le traitement des effluents liquides via une réaction d'oxydation avancée en solution aqueuse afin d'évaluer ses capacités catalytiques.

Dans ce chapitre, nous commencerons par une revue des échantillons d'argile que nous avons utilisés, ainsi que le traitement préliminaire appliqué.

Par la suite, nous détaillerons la méthodologie expérimentale adoptée pour la synthèse du composite, la caractérisation de ses propriétés et l'identification de sa composition optimale.

Enfin, nous examinerons l'utilisation de ce composite dans le cadre de l'oxydation avancée pour dégrader un colorant (le méthyle-orange) par réaction de Fenton en phase hétérogène.

III.1 Produits et matériels utilisés

III.1.1 L'échantillon argile

L'échantillon d'argile rouge a été prélevé au niveau de la région de Boughezoul (Figure III.1,2) localisée au sud-ouest de la Wilaya de Médéa à 35 km au sud de Ksar El Boukhari

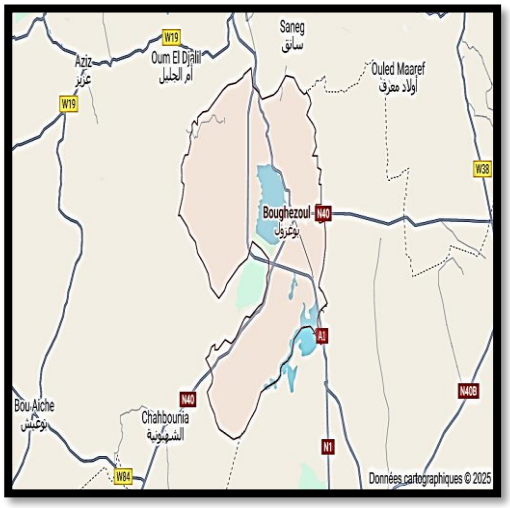


Figure III. 1: Localisation de la région Boughezoul



Figure III. 2:les échantillons argileux bruts

III.1.2 Produits chimiques et matériels utilisés

III.1.2 .1Produits chimiques

Dans le cadre de cette étude, divers produits chimiques ont été employés. Les caractéristiques analytiques de chacun d'eux sont présentées dans le tableau ci-après (Tableau III- 1).

Tableau III. 1: produits chimiques utilisés

Produits	Formule	Masse molaire (g/mol)	Provenance	Utilisation
Sulfate de Fer (II)	$FeSO_4$	278.01	Reidel-de Haën	-Préparation de composite
Chlorure de Fer (III)	$FeCl_3$	270.30	Biochem	Préparation de composite
Hydroxyde de sodium	NaOH	39.99	Biochem	Préparation de composite -Ajustement de PH
Peroxyde D'hydrogène	H_2O_2 (3%)	34.01	PARA PHLAB	Réactif de Fenton
Acide Chlorhydrique	HCl (37%)	36.46	Biochem	Ajustement de pH
Ethanol absolu	C_2H_6O	46.07	SPECILAB	Préparation de composite
Acétate de sodium	$C_2H_3NaO_2$	82.034		Préparation de composite
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	169,87		Caractérisation préliminaire de l'Argile

III.1.2 .2 Appareillage électrique

Le tableau en dessous représente l'ensemble des appareils électriques utilisés (Tableau III.2)

Tableau III. 2: Appareillage électrique utilisés

Matériel	Marque
Agitateur magnétique	Heidolph
pH-mètre	PH – 2005
Etuve	Memmert
Spectrophotomètre UV visible	JENWAY6305
Centrifugeuse	HETTICH ZENTRIFUGEN
Infrarouge	FTIR -8400 SHIMADZU
Tamiseuse	Retsch

III.1.3 Le substrat

Dans cette étude, nous avons sélectionné un colorant synthétique comme modèle pour représenter la molécule organique ciblée dans les POAs. Le méthyle d'orange, également connu sous le nom de méthylorange (MO), est un colorant azoïque principalement utilisé en chimie comme indicateur de pH. Ce colorant est largement employé dans diverses industries, notamment le secteur textile, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. [95]



Figure III. 3: Méthyle d'orange et en solution aqueuse

L'ensemble des propriétés physico-chimiques de colorant sont résumé dans le tableau suivant (Tableau III.3)

Tableau III. 3: propriétés physicochimiques de MO

Nom de composé	Méthyle d'orange
Synonymes	Méthyle orange, Orangé III, Hélianthine, Gold Orange
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Type de colorant	Colorant azoïque anionique
Masse molaire	327,33 g/mol
Solubilité dans l'eau (20 °C)	Environ 5,2 g/L
Aspect	Poudre orange
Couleur en milieu acide	Rouge
Couleur en milieu basique	Jaune
Longueur d'onde (λmax)	483 nm en milieu acide, 461 nm en milieu basique

III.2. Caractérisation préliminaire de l'Argile

La caractérisation initiale de l'argile est essentielle pour appréhender ses propriétés physiques, chimiques et minéralogiques. Ci-dessous, nous présentons les principales étapes et méthodes employées dans cette étude.

- ✓ **Masse volumique**

Pour évaluer la masse volumique, nous avons utilisé la méthode classique. Une masse de 10 g d'argile brute est immergée dans une éprouvette graduée contenant 150 ml d'eau distillée.

Le volume déplacé noté V est ensuite mesuré, et la masse volumique est calculée en grammes par litre à l'aide de la relation suivante :

$$\rho = m/v$$

✓ **Teneur en eau naturelle (H %)**

Une masse d'argile brute est pesée et notée (m_0). Après un séchage à 70 °C pendant 48 heures, la masse finale de l'échantillon est notée (m_f). Le taux d'humidité est ensuite calculé à l'aide de la formule suivante :

$$H\ (\%) = \frac{m0-mf}{m0} \times 100$$

✓ **Mesure du pH et de la conductivité électrique**

Une solution d'argile avec une concentration de 2 % est laissée en agitation pendant 24 heures à température ambiante pour favoriser la dissolution des ions. Par la suite, les mesures sont effectuées directement à l'aide d'un pH-mètre et d'un conductimètre

✓ **Présence de $CaCO_3$**

L'acide chlorhydrique permet de révéler la présence de carbonates dans l'argile brute. En versant quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl à 1M sur l'argile, la roche s'est met à mousser.

La réaction chimique qui s'opère est la suivante :

$$CaCO_3+2HCL \rightarrow CaCl_2+H_2O + CO_2 \qquad \textbf{Eq (18)}$$

✓ **Test de présence des ions chlorures (Cl^-)**

La détection des ions chlorure est réalisée à l'aide 1M de l'$AgNO_3$. En ajoutant quelques gouttes de cette solution, un précipité blanc d'AgCl se forme.

La réaction chimique impliquée est la suivant :

$$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl_{(S)} + NO^{3-} \qquad \textbf{Eq (19)}$$

✓ **Analyse granulométrique**

Cet essai s'effectue par tamisage pour les grains de diamètre supérieur à 40µm, le tamisage consiste à faire passer un échantillon d'argile séchée et broyés dans un mortier en porcelaine à travers une série de tamis rangés par ordre décroissant de la dimension des mailles (Figure III-4), elle est caractérisée par une courbe donnant les pourcentages des tamisas en fonction des dimensions des passoires.

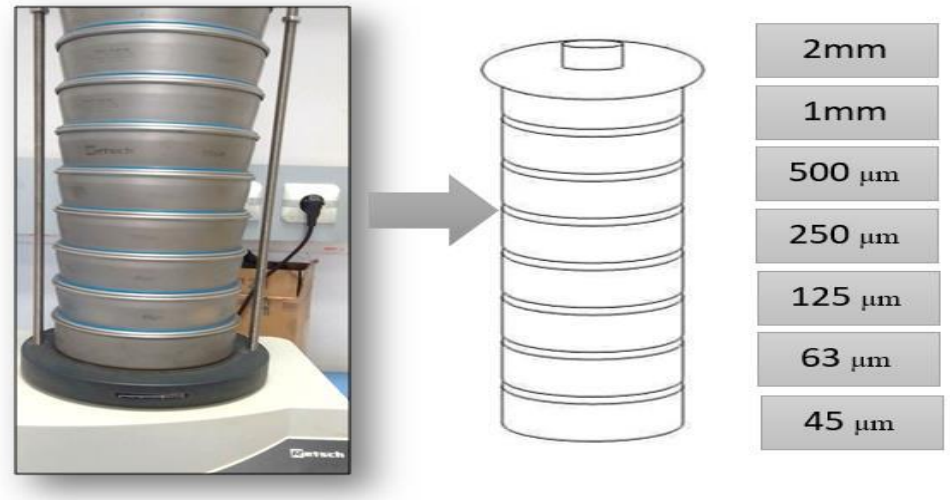


Figure III. 4: Tamiseuse

III.3 Synthèse de composite (Argile/Fe_3O_4)

III.3.1Traitement de l'argile

Le traitement acide de l'argile est une étape cruciale pour améliorer ses propriétés. [94] Le traitement a été effectué comme suivant :

- Une suspension argileuse composée de 100 g d'argile avec 300 ml d'eau distillée est mise sous agitation pendant 24 heures afin de permettre aux ions de se dissoudre.
- Le pH de la suspension a été modifié par l'ajout graduel d'une solution d'HCl à 1 M, tout en remuant en continu. Après chaque ajout, le pH de la suspension est mesuré jusqu'à l'obtention d'un pH 4.
- La suspension à pH 4 est laissée sous agitation continue pendant 24 heures pour favoriser l'échange ionique.

- La suspension d'argile a ensuite été séparée par centrifugation, suivie de plusieurs cycles de lavage avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH de 7. Elle a ensuite été séchés pendant 3 jours à 50 °C.
- L'argile traitée est broyée pour diminuer la taille des morceaux bruts, ce qui facilite les étapes suivantes.
- Enfin, la poudre d'argile est tamisée à l'aide d'une tamiseuse à pores très fins d'environ 45 µm et stockée dans des boites hermétiques.

III.3.2. Mode opératoire de préparation de composite

La préparation de nano-composite Argile / nanoparticule de fer est faite en plusieurs étapes comme montré dans la figure (figure III.5). [101]

1. Intercalation de l'Argile : Une masse précise de poudre d'argile traitée (voir tableau 4) a subi une intercalation avec différentes concentrations d'acétate de sodium comme suivant :

- Dissolution de l'acétate de sodium dans 100 ml d'eau distillée.
- Introduction de la masse d'argile dans la solution.
- Agitation du mélange à 40 °C dans un bain-marie pendant 1 heure.
- Agitation toute la nuit à température ambiante.
- Séparation de l'argile par centrifugation et lavage répétitif à l'eau distillée.

2. **Ajout des Réactifs :**

- Ajout de 50 ml de $FeCl_3$ (0,5 M) à la masse d'argile intercalée par acétate de sodium suivi d'une agitation.
- Ajout de 50 ml de solution de $FeSO_4$ (1 M) au mélange.
- Ajout progressif de 200 ml d'hydroxyde de sodium (1 M) pour Co-précipiter les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en nanoparticules de Fe_3O_4 et les insérer dans les couches interfoliares de l'argile.
- Agitation du mélange toute la nuit à température ambiante.

4. Séparation et Séchage :

- Séparation du produit noir formé par centrifugation à 60 000 rpm pendant 30 minutes.
- Lavage du produit trois fois avec à l'eau distillée et une fois avec l'éthanol.
- Séchage à 40 °C pendant 72 heures.

Le produit final est désigné comme composite Fe_3O_4_argile. Toutes les combinaisons formées sont présentées dans le tableau III-4.

Tableau III. 4: Les différents composites préparés

	$FeCl_3$: $FeSO_4$(M)	**Argile (g)**	**Acétate de sodium**
Fe3O4_argile 1	1 :2	1	1
Fe3O4_argile 2	1 :2	2	1
Fe3O4_argile 3	1 :2	0.5	1

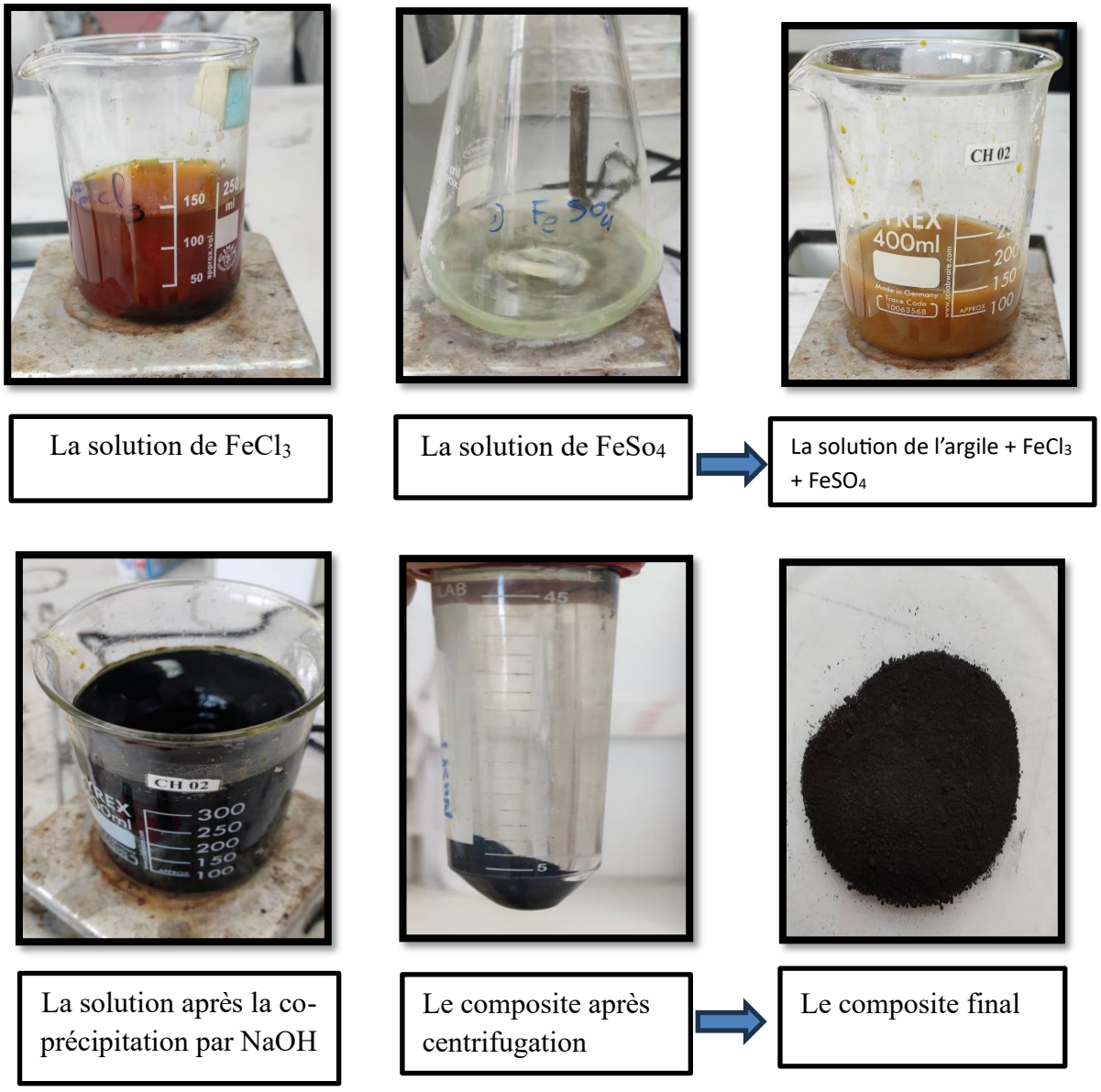


Figure III. 5: préparation de différents composites Argile/Fe3O4

III.3.3 Caractérisations des composites

La méthode de caractérisation utilisée dans cette étude est : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) , elle a été adoptée pour caractériser les échantillons d'argile et les composites préparés

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode analytique qui examine l'interaction entre la lumière infrarouge et la matière, principalement par absorption. Cette technique couvre la région infrarouge du spectre électromagnétique et fournit des informations sur la structure moléculaire des échantillons en étudiant les vibrations des liaisons chimiques. [87]

Cette expérience a été menée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, modèle FTIR -8400 SHIMADZU. Elle repose sur la méthode de transmission en incorporant les échantillons dans du KBr. Le balayage est effectué entre 400 et 4000 cm-1 avec une résolution de 2cm



Figure III. 6: Appareillage d'infrarouge

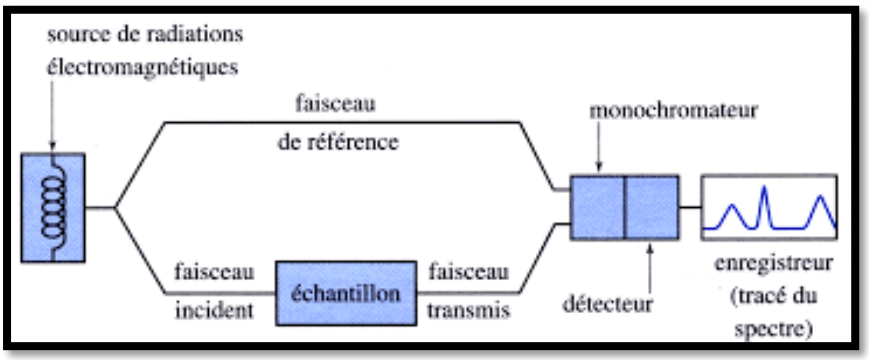


Figure III. 7: Schéma d'appareillage d'infrarouge [87]

III.4. Evaluation de l'activité catalytique des composites

L'activité catalytique de composite Argile /Fe_3O_4 a été évaluée en termes de rendement dans la dégradation d'un colorant organique, le méthyle d'orange, via une réaction Fenton hétérogène. Les essais ont été réalisés aux différentes conditions conformément au protocole décrit dans la section III.4.2.

III.4.1. Préparation et Étalonnage de méthyle orange

La solution mère de méthyle d'orange, à une concentration de 1 $g \cdot L^{-1}$, a été préparée en dissolvant la poudre correspondante dans 100 ml d'eau distillée (Figure III-8). Les solutions étalent nécessaires à l'établissement de la courbe d'étalonnage ont ensuite été obtenues par dilutions successives de cette solution mère, jusqu'à atteindre les concentrations souhaitées (0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.15 mg /L, 0.2 mg/L, 0.25mg/L).

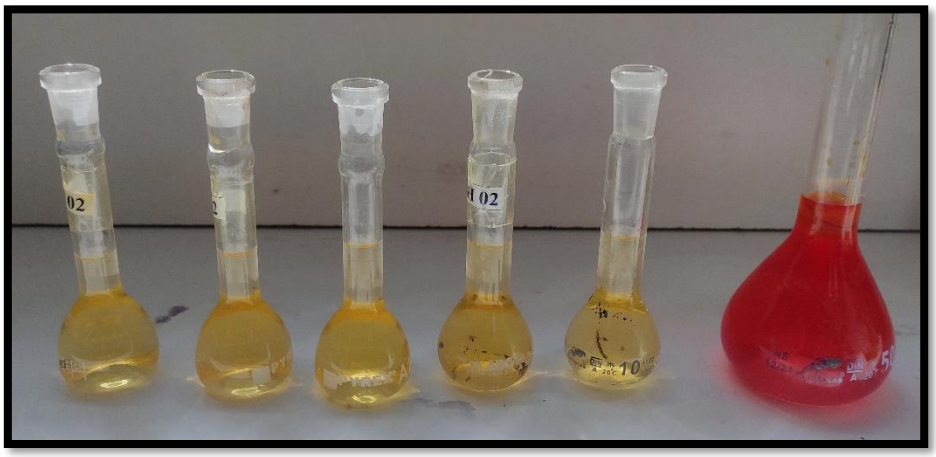


Figure III. 8: La série des solutions à différentes concentration à pH neutre

Le dosage des différentes solutions de MO est réalisé par spectrophotomètre UV Visible « JENWAY6305 » (Figure III.9)



Figure III. 9: Spectrophotomètre UV-visible utilise

L'absorbance d'une espèce colorée en solution est proportionnelle à sa concentration C et à L'épaisseur l de la solution traversée par le faisceau lumineux, selon la relation de

Beer Lambert Suivante : A= ε × l ×C.

Le coefficient ε appelé coefficient d'extinction molaire, dépend de la longueur d'onde λ et de L'espèce colorée.

Le méthyle d'orange absorbe dans le domaine visible (λmax = 483 nm). La figure III.10 illustre la courbe d'étalonnage réalisée :

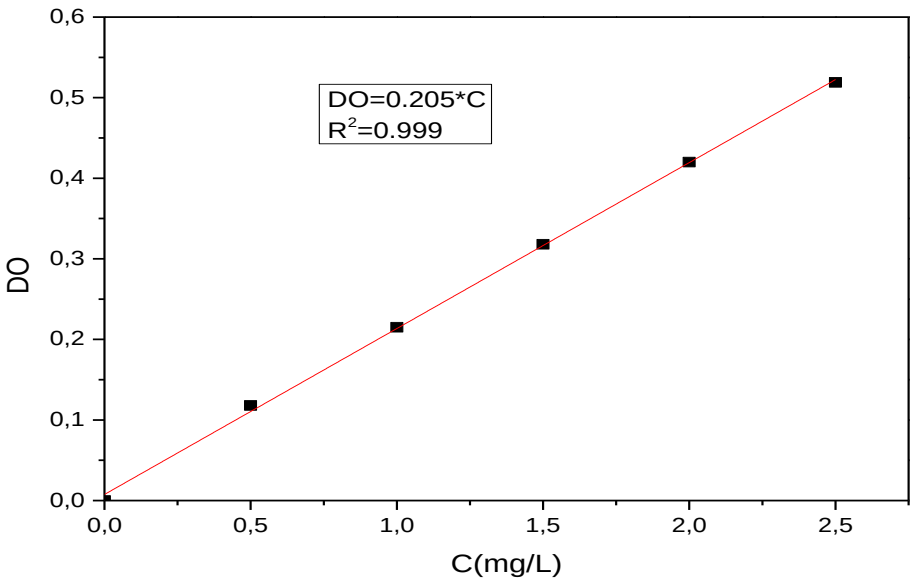


Figure III. 10: courbe d'étalonnage de méthyle d'orange à pH optimal.

III.4.2. Etude de l'élimination de méthyle orange par procédé Fenton en phase hétérogène

Dans cette section, nous décrivons le processus de la dégradation du MO à travers une réaction d'oxydation avancée, catalysée par le composite argile-magnétite que nous avons synthétisé et sélectionné au préalable. Ce protocole se base sur l'optimisation de plusieurs paramètres opérationnels, tels que :

- PH.
- Temps de contact.
- La concentration du MO.
- La concentration de H_2O_2.

- La masse du composite argile-magnétite.

III.4.2.1. Étapes du processus de dégradation

1. **Préparation des mélanges :** les mélanges réactionnels sont préparés dans des Vials de 22 ml équipés de barreaux magnétiques ils contiennent :
    - 5 ml de colorant MO, à la concentration et au pH souhaités.
    - 30 mg de composite.

Les mélanges sont maintenus à température ambiante sous agitation continue pendant au moins 30 minutes pour favoriser l'équilibre adsorption-désorption.

2. **Lancement de la réaction :** les réactions sont lancées par l'ajout graduel de 200µL d'H_2O_2, 50 µL toutes les 15 minutes à l'aide d'une micropipette tout en maintenant une agitation magnétique constante.
3. **Interruption de la réaction :** à la fin de la durée totale de réaction, les mélanges sont centrifugés pendant 10 minutes à 60 000 tours par minute pour séparer le catalyseur de reste de mélange.
4. **Analyse de la solution :** l'absorbance de la solution surnageante est dosée à 483 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.
5. **Évaluation de l'efficacité :** le rendement de dégradation est calculé selon la formule suivante :

$$R = \frac{DO\ (initiale\ ) - DO\ (finale\ )}{DO\ (initiale\ )} \times 100$$

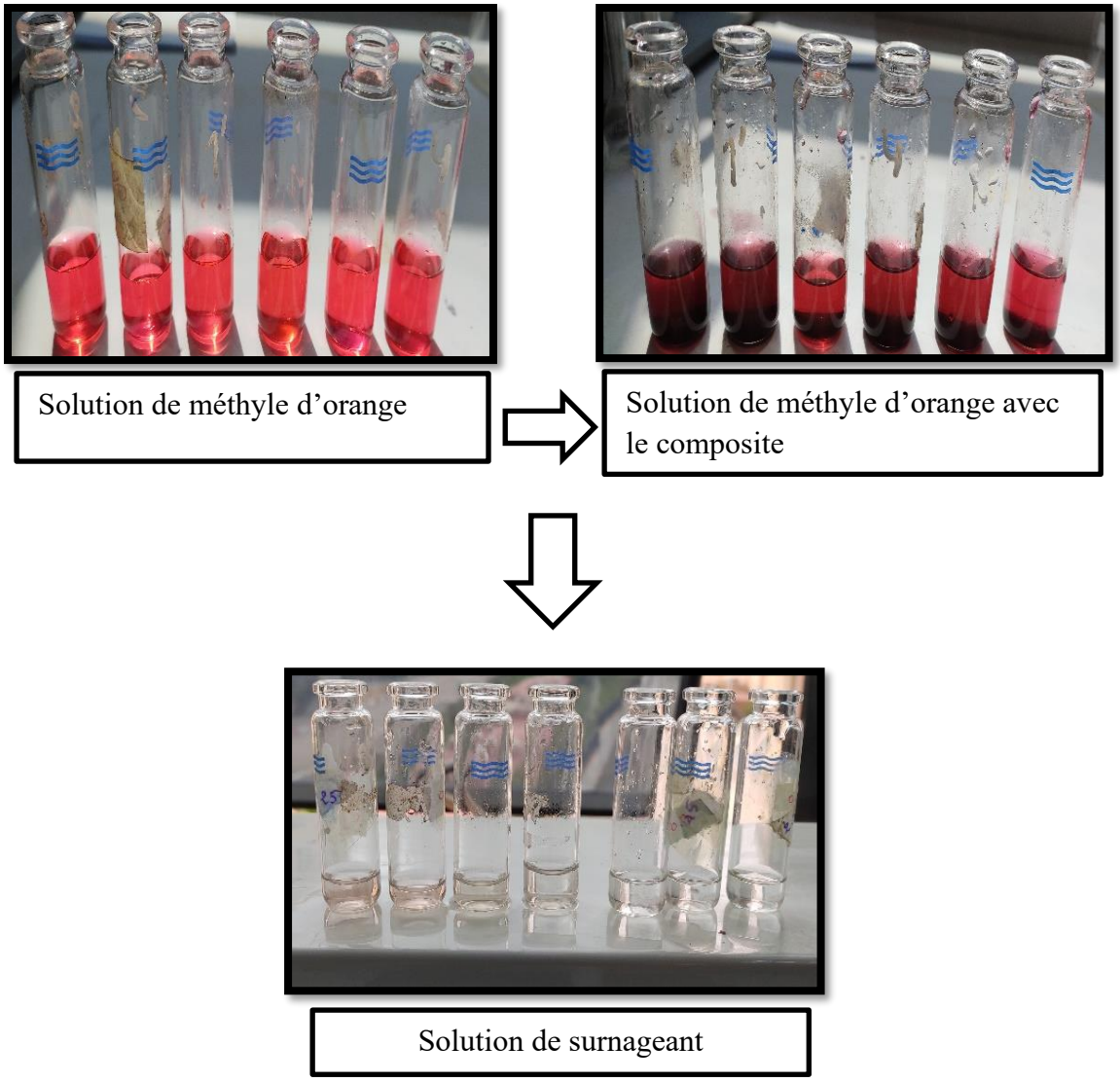


Figure III. 11: Mode opératoire de la réaction

III.4.2.2. Etude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de l'élimination

1. Effet de PH

Le pH est un paramètre clé dans les processus fenton en phase hétérogène, le pH des mélanges réactionnel de MO a été ajusté à l'aide des solutions d'HCl et de NaOH, tout en maintenant une concentration finale désirée de MO. Les cinétiques à différents pH sont ensuite étudiées comme décrit précédemment. Chaque 30 min un flacon est prélevé et la concentration résiduelle est mesurée.

2. Effet de la concentration initiale de MO

Nous avons étudié la dégradation à différentes concentrations de MO (1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30mg/L) en utilisant un pH optimal préalablement déterminé. Le protocole expérimental consiste dans la préparation les vials, chacun contenant 5 ml de solution MO à pH optimal et 30 mg de composite. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ajouté en quatre doses de 50 µL,

3. Effet de la concentration de H_2O_2

Dans cette expérience, une série de différentes concentrations de H_2O_2 est préparée à partir d'une solution commerciale de 10V. Chaque vial contient 5 ml de solution de méthyle d'orange à pH et concentration optimale. Après l'ajout de 30 mg de catalyseur, la réaction a été déclenchée par l'incorporation de H_2O_2 à différente concentration.

4 Effet de masse de composite

Pour ce dernier paramètre, nous avons varié la masse de catalyseur utilisée dans les flacons : 10 mg, 30 mg, 50 mg et 70 mg. Les autres paramètres sont introduits conformément aux étapes précédemment décrites.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats relatifs à la caractérisation préliminaire de l'argile utilisée, de composite obtenu, ainsi qu'à l'analyse infrarouge (FTIR) des composites préparés. Dans la seconde partie, nous examinerons les divers résultats des paramètres opératoires qui influencent l'élimination de la couleur jaune solide par le composite Argile/Fe_3O_4.

IV.1. Caractérisation préliminaire de l'argile

IV.1.1 Caractérisation physico-chimique

Les résultats de la caractérisation physico-chimique préliminaire de l'argile sont présentés dans le tableau IV-1.

Tableau IV. 1: Les paramètres de caractérisation préliminaire d'argile

Paramètre	Argile
La masse volumique (g/ml)	1.66
Teneur en eau naturelle %	24
pH	8.35
La conductivité électrique (ms)	49.5
Test de présence de $CaCO_3$	Présence de $CaCO_3$
Test de présence de Cl	Présence de Cl^-

D'après les résultats précédents présentés dans le tableau, on note que :

- La masse volumique indique que l'argile a une densité relativement élevée, ce qui peut signifier une bonne compacité et une structure solide. Cela peut également suggérer une forte concentration de minéraux, ce qui peut influencer ses propriétés mécaniques et son utilisation dans diverses applications.
- La teneur naturelle en eau de l'argile indique qu'elle possède une bonne plasticité ainsi qu'une capacité d'absorption d'eau.
- Lorsque nous avons mesuré le pH, il s'est avéré que la nature de l'argile est basique.

- On constate que l'argile contient une quantité importante de carbonate de calcium $CaCO_3$, ce qui indique que le traitement de l'argile dans un milieu acide est primordial avant son utilisation.
- La présence des ions chlorure reflète la salinité de la région.

IV.1.2 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique de l'argile a été établie à partir des matériaux bruts. Le résultat est présenté sur le figure suivante :

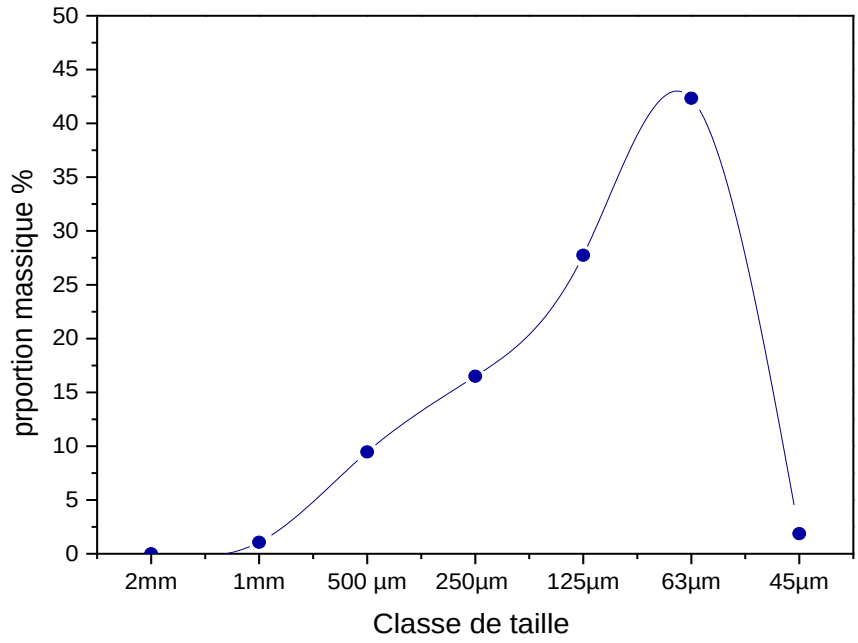


Figure IV. 1: Distributions granulométriques de l'argile

Les résultats des analyses granulométriques par sédimentation révèlent que l'argile contient une proportion massique élevée dans la classe de diamètre de 63 µm (45%), ce qui s'explique par la fine taille des grains de l'échantillon d'argile.

Sur le plan pratique, ce résultat est très important car une taille de particules d'argile plus petite entraîne généralement une augmentation de la surface spécifique, ce qui leur confère une grande capacité d'adsorption.

IV.1.3 Caractérisation (FTIR)

La caractérisation FT-IR de l'argile, à l'état brut et après traitement par l'acide chlorhydrique (HCl), a été réalisée. Les spectres obtenus sont présentés ci-dessous, sur la Figure IV-2.

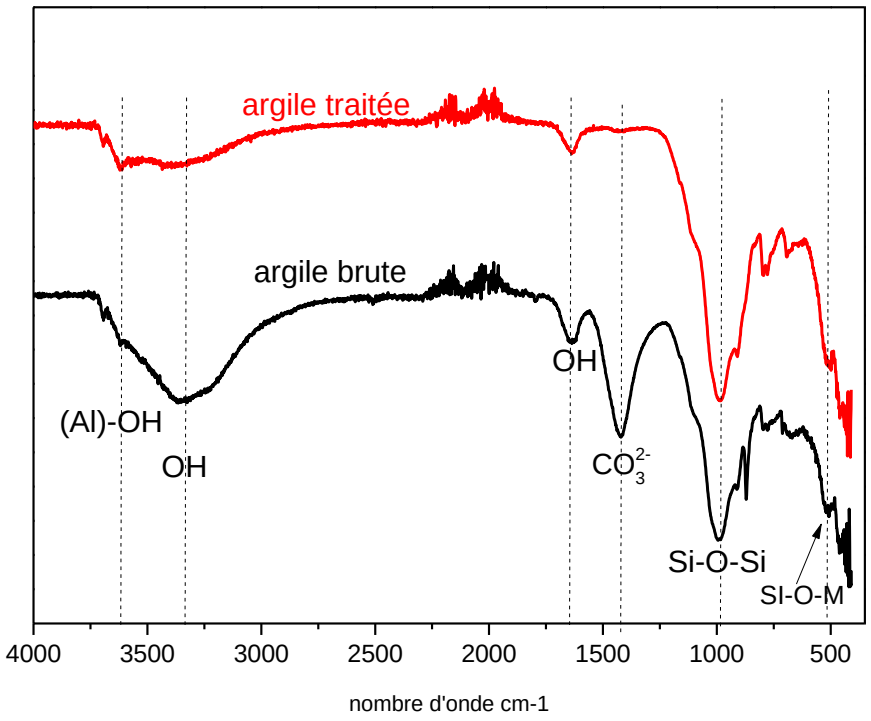


Figure IV. 2: spectre infrarouge des deux argiles : brute et traitée

Le FT-IR constitue une méthode excellente pour caractériser les minéraux argileux, la figure IV.2 révèle les spectres obtenus avec l'argile brute de Boughezoul et l'argile traitée dans les conditions acides. Les pics majeurs présents dans l'argile brute sont :

- Les vibrations vers 1027 cm^{-1} correspondent à la vibration de valence de la liaison Si-O dans le groupement Si-O-Si de la couche tétraédrique.
- Les carbonates CO_3^{2-} représentent le pic à 1420 cm^{-1}
- Une large bande qui révèle la vibration de la liaison O-H dans l'H_2O adsorbé par des liaisons de type H dans l'espace interfoliaire vers 3340 cm^{-1}

- La bande d'absorption représentant les vibrations caractéristiques de valence de Al(O-H) des couches octaédriques est entre 3622 – 3624 cm^{-1}
- Vers 1639 cm^{-1} : une bande d'absorption déformation des O-H de l'eau adsorbée
- L'ensemble des pics entre 630 et 916 cm^{-1} correspond à des vibrations de déformation de type M - OH , M pouvant être Mg, Al ou Fe - Les bandes près de 523 cm^{-1} et 466 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de Si-O [102]
- On comparaison avec le spectre de l'argile traitée, on trouve que le pic correspond aux carbonates vers 1420 cm^{-1} disparait majoritairement ce qui signifie l'efficacité de traitement acide effectué. On peut expliquer ce résultat par la dissolution des carbonates dans les acides inorganiques selon la réaction :

$$CaCO_{3(s)}+2HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{2(aq)}+H_2O_{(l)}+CO_{2(g)}$$

Une autre remarque importante est aussi la réduction importante de l'intensité de Pic correspond au groupement O-H de l'eau interfoliaire.

L'activation acide est une réaction d'échange d'ions où les ions H+ de la solution acide remplacent les ions présents dans la structure de l'argile (comme Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}). L'activation acide provoque aussi la désagrégation des particules d'argile, l'élimination des impuretés carbonate de calcium et l'eau adsorbée dans la couche interfoliaire (Figure IV.3) en provoquant une libération des pores et une augmentation de la surface spécifique. [96]

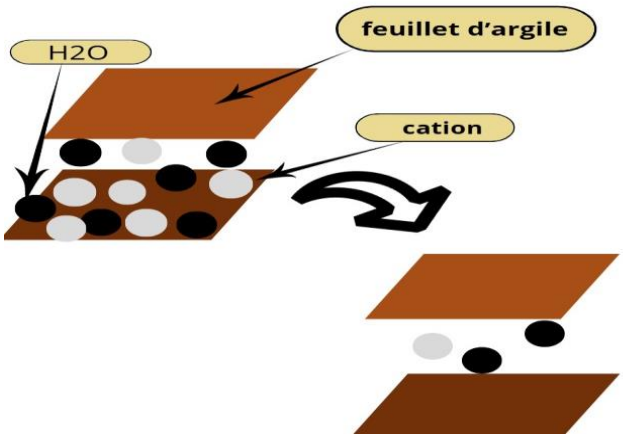


Figure IV. 3: Représentation schématique de la couche interfoliaire avant et après traitement

IV.2 Synthèse et Caractérisation de composite Fe_3O_4@argile

Le choix de meilleur composite parmi les composites synthétisés s'est basé sur deux méthodes :

1. Examen macroscopique

2. Caractérisation FT-IR

IV.2.1 Examen macroscopique

L'examen macroscopique constitue la première étape essentielle dans la caractérisation des composites Fe_3O_4@argile, offrant des informations sur les propriétés physiques générales du matériau avant de réaliser des analyses plus approfondies à l'échelle microscopique.

- **Aspect visuel (figure IV.4)** : Le composite 3 présente une couleur noire, due à la présence de la magnétite (Fe_3O_4) incorporée dans la matrice argileuse. Par contre, les composites 1, 2 affichent des teintes plus claires, allant du marron et gris. Cette différence de coloration reflète la variation de la teneur en Fe_3O_4 au sein des composites
- **Texture** : Le matériau se présente sous forme de poudre fine, avec une texture granuleuse résultant de la combinaison des particules d'argile et des nanoparticules de magnétite.
- **Magnétisme** : Bien que le magnétisme ne soit pas un critère purement visuel, la présence de Fe_3O_4 confère au composite des propriétés magnétiques détectables à l'aide d'un aimant, ce qui peut être facilement vérifié lors de l'examen macroscopique.

Pour ce test, 60 mg des composites préparés ont été dispersés dans 10 mL d'eau distillée et agités pendant 30 minutes. Ensuite, les suspensions ont été exposées à un aimant afin d'observer la réponse magnétique.

La figure suivante (Figure IV- 4), montre propriétés magnétiques des différents composites Argile/ Fe_3O_4 à température ambiante après les avoir dispersées dans une phase aqueuse.

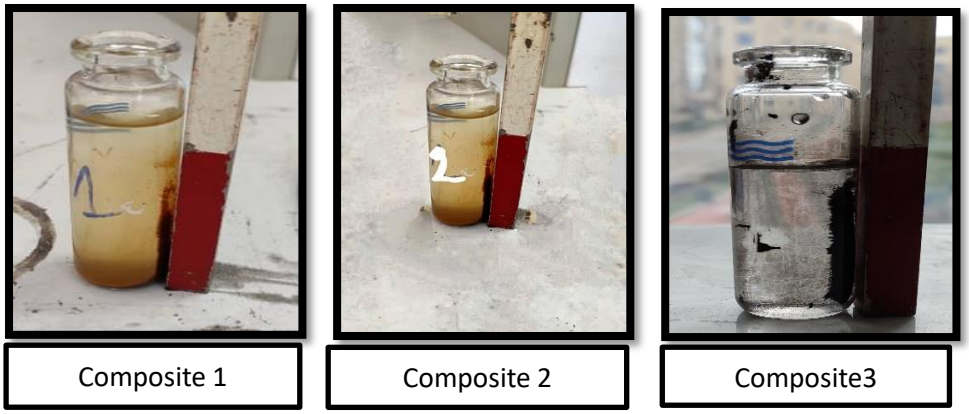


Figure IV. 4: Les différents composites attirés par un aimant

L'examen montre que les suspensions des composites 1,2 présentent une sédimentation rapide de l'argile, témoignant d'une faible ou inexistence de réponse magnétique. À l'inverse, le composite 3 montrent une attraction complète de la suspension vers l'aimant, ce qui reflète une forte présence et une bonne dispersion des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) au sein de la matrice argileuse.

Cette différence s'explique notamment par la faible concentration initiale en précurseurs de fer utilisée lors de la coprécipitation, qui limite la formation de Fe_3O_4. En conséquence, la densité des sites magnétiques actifs dans le composite est réduite, entraînant une diminution de l'intensité globale de la réponse magnétique. Cette propriété a une grande importance pour la facile séparation de catalyseur après son utilisation. [97]

IV.2.2 Caractérisation FT-IR de composite Fe_3O_4/argile

La caractérisation par FT-IR de Fe_3O_4 et des composites 1, 2, 3 a été effectuée. Les spectres obtenus sont illustrés ci-dessous dans la Figure IV-5.

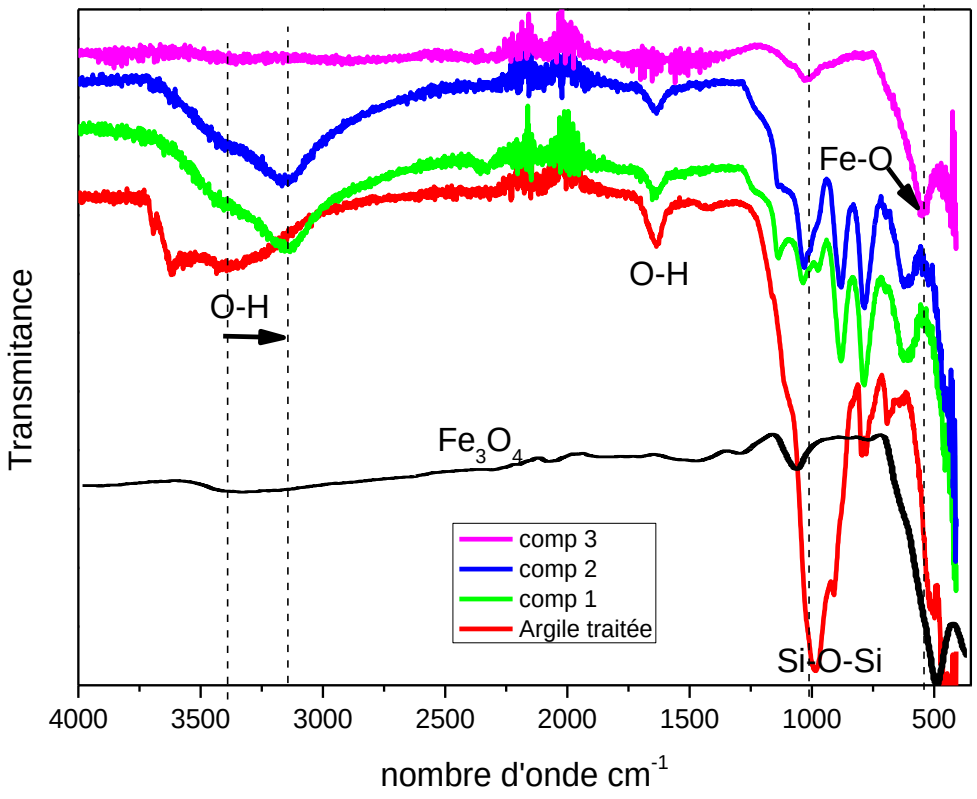


Figure IV. 5: Spectre infrarouge de Fe_3O_4 et des composites 1, 2,3.

Interprétation des courbes :

Les bandes larges 3300 cm^{-1} attribuables aux élongations des groupements hydroxyles de l'eau liés par liaison hydrogène à l'argile dans les couches interfoliaires ont été déplacées ce qui révèle une modification de la structure interfoliaire de l'argile après intercalation par acétate de sodium et insertion de Fe_3O_4 ce qui est en accord avec la littérature. [103]

Dans le composite 3, contenant 0,5 g d'argile et 1 g d'acétate, ce pic a complètement disparu, ce qui signifie une bonne intercalation et insertion de Fe_3O_4.

Nous avons également noté une diminution notable située autour de 1000-1100 cm^{-1}, correspondant à la vibration Si-O dans Si-O-Si dans les trois composites. Cette diminution est d'autant plus importante que la fraction intercalée augmente, ce qui peut s'expliquer par une interaction de ces groupes de la couche tétraédrique avec les espèces présentes.[103]

L'apparition d'un pic à 549 cm^{-1}, caractéristique de la vibration de la liaison Fe-O dans la magnétite Fe_3O_4, dans le composite 3, peut expliquer l'aspect macroscopique des composites

préparés et confirmer que la meilleure préparation qui reflète un matériau composite argile@Fe3O4 est bien la troisième préparation avec une meilleure stabilité. Ce pic est absent dans les deux autres composites.

IV.3 Etude de l'activité catalytique de composite : élimination de méthyle d'orange par procédé Fenton en phase hétérogène

IV.3.1. Effet de PH

Pour étudier le milieu optimal de la dégradation de méthyle d'orange, l'étude était réalisée à différents pH. Dans ce procédé, le pH joue un rôle essentiel, agissant de plusieurs manières, le résultat est sur la figure en dessous :

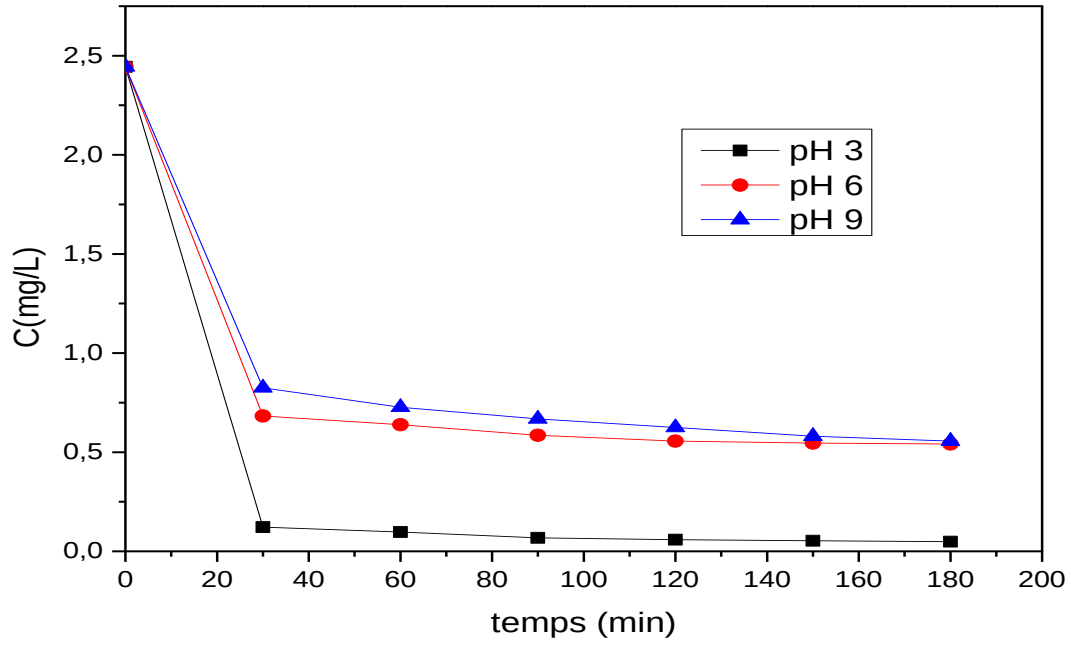


Figure IV. 6: Effet de pH de milieu (2.5mg/L de MO, 4.10^{-3} M H_2O_2 ,30 mg de composite argile/ Fe_3O_4, T $_{ambiante}$)

- **À pH 3 (milieu acide)**

- La concentration chute rapidement de 2,5 mg/L à presque zéro en moins de 30 minutes, puis se stabilise. Pratiquement tout le méthyle d'orange est éliminé en très peu de temps.

- Ce pH favorise la stabilité du H_2O_2, essentiel pour la génération efficace des radicaux hydroxyles (·OH) très oxydants.

- La surface protonée des catalyseurs facilite l'adsorption du méthyle orange et la formation de complexes actifs, ce qui accélère la dégradation. [98]

- **À pH 6 (milieu proche neutre)**

- On observe une forte baisse initiale de la concentration jusqu'à environ 0,6 mg/L, suivie d'une diminution plus lente qui atteint une stabilisation autour de 0,5 mg/L. L'efficacité globale est donc réduite par rapport au pH acide

- Le H_2O_2 commence est devenu moins stable, ce qui réduit la formation des radicaux hydroxyles et ralentit la dégradation. [98]

- **À pH 9 (milieu basique)**

- Le comportement est proche de celui observé à pH 6, avec une concentration finale légèrement plus élevée, autour de 0,6 mg/L, le méthyle d'orange reste encore présent après 180 minutes.

- Le H_2O_2 se décompose rapidement en eau et oxygène (Eq 19), réduisant sa concentration utile pour la réaction Fenton

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \qquad \textbf{Eq (20)}$$

- La surface du catalyseur est chargée négativement, ce qui repousse le méthyle orange anionique, réduisant son adsorption et donc la dégradation. [99]

Un pH acide proche de 3, avec un temps de réaction optimal d'environ 30 minutes, est idéal pour le procédé Fenton hétérogène, car il permet de maintenir le fer actif en solution, favorise la formation des radicaux hydroxyles et assure une interaction efficace entre le catalyseur et le polluant, maximisant ainsi la dégradation du méthyle orange.

IV.3.2 Cinétique et ordre de la réaction

Afin de prévoir le modèle cinétique de dégradation des solutions de MO à pH 3, des modèles cinétiques de premier et deuxième ordre ont été appliqués aux données :

- Le modèle de premier ordre est défini par l'équation suivante :

  $\ln\left(\frac{[C]}{[C0]}\right) = -kt$ Où C_0 et C sont les concentrations initiales et au moment t respectivement. La constante de la vitesse **k** s'exprime en min^{-1}.

- Le modèle de deuxième ordre est défini par l'équation :

$$\frac{1}{[C]} = kt + \frac{1}{[C0]}$$

La constante de vitesse s'exprime en $mg^{-1}L\ min^{-1}$.

Le tracé des deux modèles est représenté sur la figure en dessous, Le modèle avec une valeur de R^2 plus élevée est défini comme le modèle le plus adéquat à la cinétique

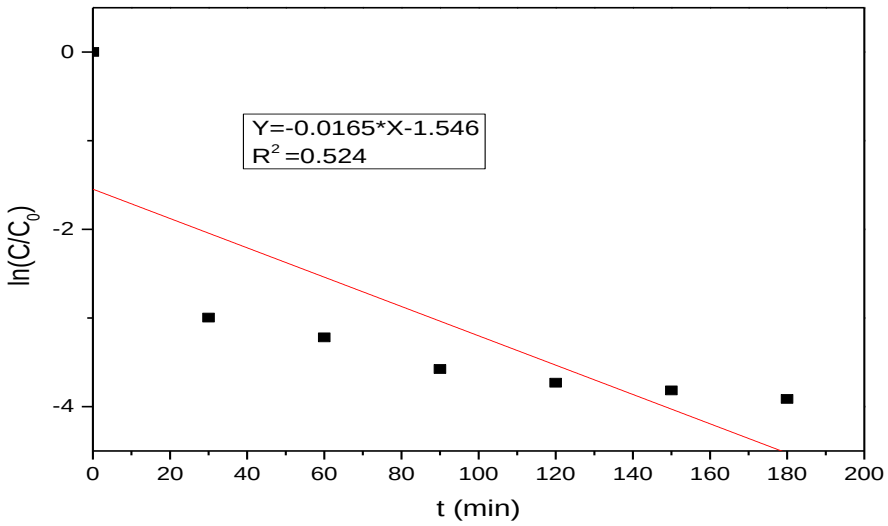


Figure IV. 7: Modèle cinétiques de premier ordre.

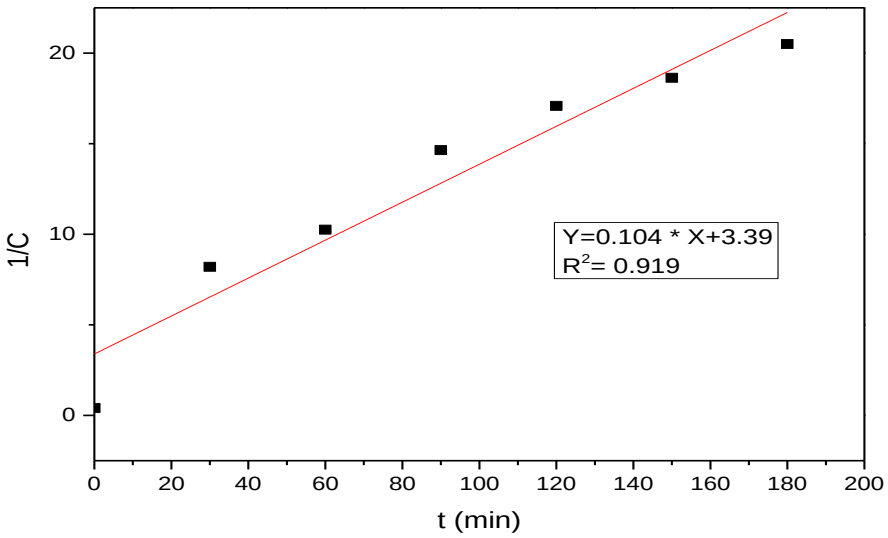


Figure IV. 8: Modèle cinétiques de deuxième ordre.

Il a été trouvé que l'application de modèle de deuxième ordre donne un coefficient de corrélation de 0.919 comparants au modèle de premier ordre ou le R^2 est de 0.524

Cela conduit à conclure que la réaction de dégradation de MO par le matériau composite et par ce procédé d'oxydation avancée suit une cinétique d'ordre 2 avec une constante de vitesse K= 0.104 $mg^{-1}L\ min^{-1}$.

IV.3.3 Effet de concentration de MO

En variant la concentration initiale du colorant et en suivant la dégradation, on peut déterminer l'effet de ce dernier pour atteindre un certain degré de dégradation ou la décoloration est totale dans un temps donné.

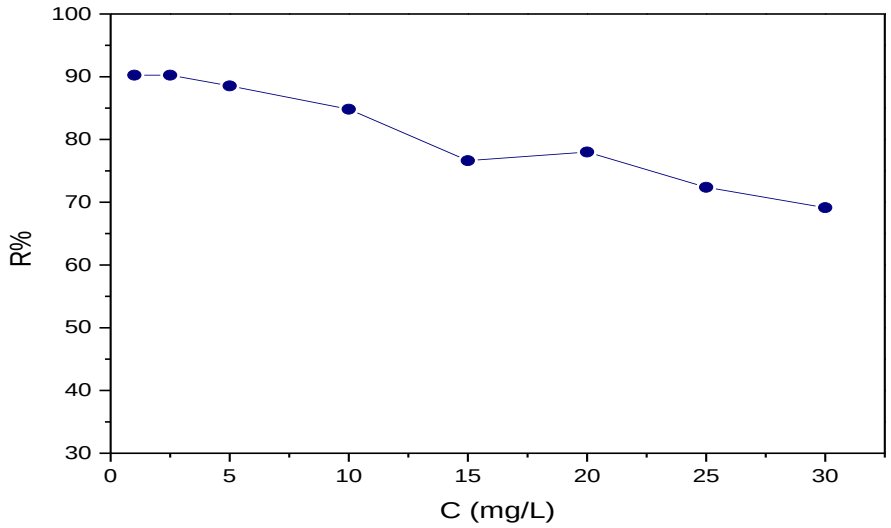


Figure IV. 9: Effet de concentration de MO
(4.10^{-3} M H_2O_2, 30 mg de composite, pH=3, t= 30 min, $T_{ambiante}$)

Nous avons constaté qu'une augmentation de la concentration du MO entraîne une diminution du rendement de la dégradation, avec une réduction pouvant atteindre 40% à une concentration de 30 mg/L.

En revanche, pour des concentrations plus faibles (1 à 5 mg/L), le rendement augmente, atteignant environ 90 %. Cela indique que la dégradation du MO par le procédé Fenton est généralement efficace.

Le radical hydroxyle est le principal agent responsable de la décoloration du colorant. À des concentrations faibles, la quantité de radicaux hydroxyles (•OH) générés par la réaction entre Fe_3O_4 et H_2O_2 est largement suffisante pour oxyder rapidement presque tout le colorant. En revanche, une concentration plus élevée de colorant entraîne une compétition accrue entre les molécules de colorant pour les radicaux hydroxyles, qui sont en quantité limitée. [100]
De plus, la masse limitée du composite introduite impose un nombre donné des sites catalytiques ce qui limite la réaction au-delà d'une certaine concentration de colorant

IV.3.4 Effet de la concentration de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène constitue un paramètre clé dans la réaction de Fenton. Son influence a été évaluée dans le cadre de notre étude. La figure suivante illustre l'effet observé :

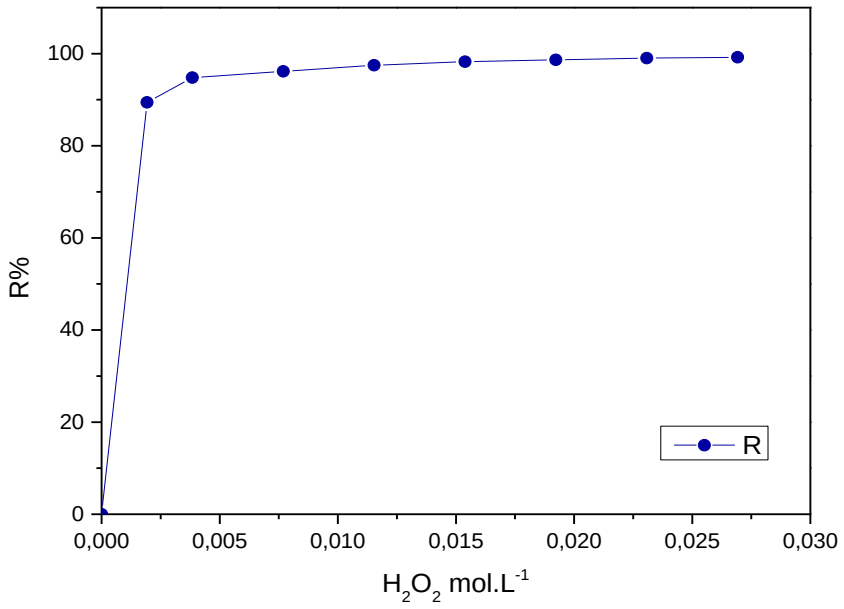


Figure IV. 10: Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du MO
(30 mg de composite, pH=3, t= 30 min, C=2.5mg /L)

Les résultats présentés dans la figure montrent qu'en augmentant la concentration de H_2O_2, le rendement de la réaction s'améliore de façon significative. En effet, les valeurs de rendement varient de 89,42 % à 99,23 % lorsque la concentration de H_2O_2 passe de 0,002 à 0,026 M. Cette augmentation démontre que la réaction est plus efficace avec une concentration plus élevée de cet agent oxydant.

En augmentant la concentration de H_2O_2, on promeut la génération d'une quantité importante de radicaux hydroxyles, ce qui facilite la réaction d'oxydation. Ce mécanisme explique l'accroissement du rendement observé dans la réaction de Fenton.

IV.3.5 Effet de la masse du composite

Dans cette section, nous avons réalisé une cinétique en utilisant quatre masses différentes du composite afin d'étudier l'effet de la masse de catalyseur dans le cadre du procédé Fenton.

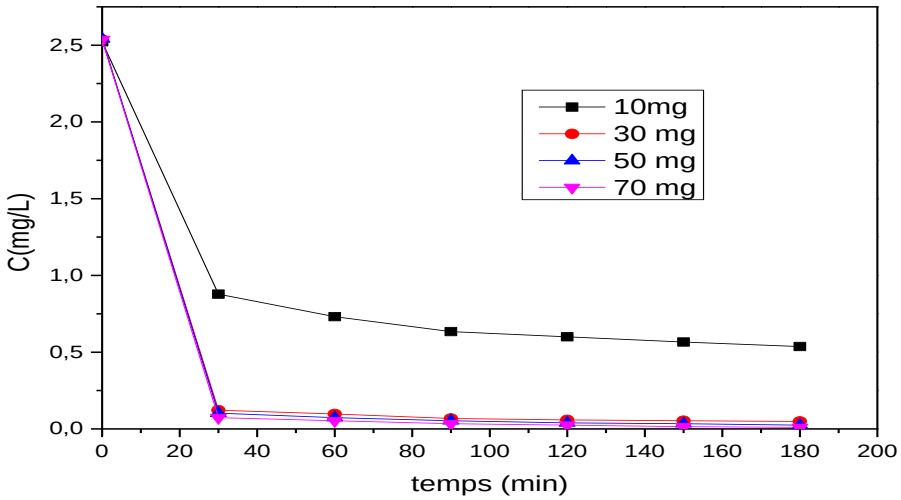


Figure IV. 11: Effet de catalyseur sur la dégradation du MO par le procédé Fenton (.10^{-2} M H_2O_2 , pH=3, C=2.5mg/L)

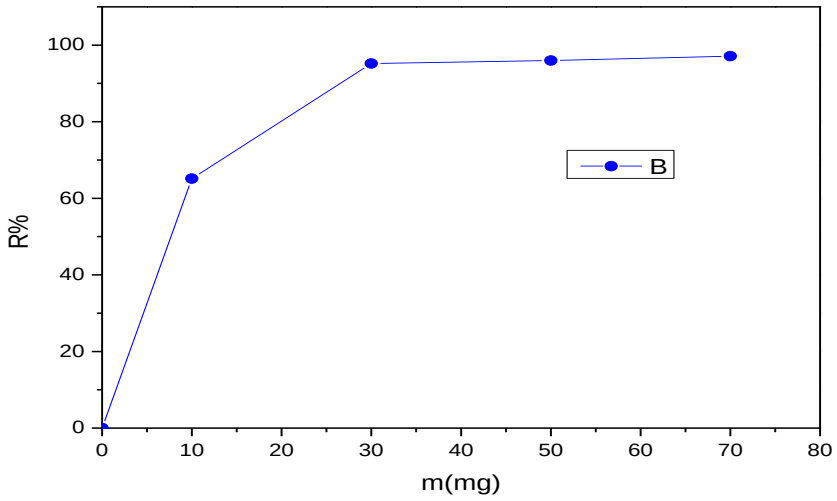


Figure IV. 12: Le rendement en fonction des différentes masses de catalyseur à 30min

La masse du composite Argile/Fe_3O_4 influence directement la dégradation du méthyle orange par procédé Fenton. À une masse de 10 mg de composite, le rendement est considérable (environ 65 %), tandis qu'au-delà de 30 mg, l'élimination du colorant s'approche de la totalité pour les autres masses en seulement 30 min ce qui confirme l'excellente performance du composite préparé dans la dégradation du méthyle orange.

Cette amélioration s'explique par la disponibilité accrue des sites actifs catalytiques sur le composite, favorisant la formation des radicaux hydroxyles (· OH) nécessaires à la dégradation du méthyle orange dans le procédé Fenton hétérogène. Cependant, au-delà d'une certaine masse, l'effet de saturation est observé, où l'augmentation de la masse n'entraîne plus d'amélioration significative, car la réaction devient limitée par d'autres paramètres comme la concentration en H_2O_2

Conclusion

Cette étude expérimentale a mis en évidence la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite minéral innovant, combinant l'argile et les nanoparticules de la magnétite (Fe_3O_4). L'évaluation des propriétés catalytiques de ce composite pour le traitement des effluents liquides a été au cœur de nos travaux, en particulier par le biais d'une réaction d'oxydation avancée.

Nous avons commencé par une analyse détaillée des échantillons d'argile utilisés, ainsi que des traitements préliminaires appliqués pour optimiser leurs caractéristiques. La méthodologie expérimentale décrite a permis de synthétiser le composite et d'analyser ses propriétés physico-chimiques, conduisant à l'identification d'une composition optimale.

L'utilisation de ce composite dans le cadre de l'oxydation avancée a été illustrée par la dégradation du colorant méthyle-orange via une réaction de Fenton en phase hétérogène.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce projet de fin d'études était de développer un composite innovant à base de nanoparticules d'argile locale brute et de fer pour l'oxydation avancée des polluants organiques. Ce travail s'articule autour de plusieurs étapes principales :

La première étape a consisté en une caractérisation préliminaire de l'échantillon d'argile brute, et l'analyse granulométrique a révélé la très fine taille des particules (45% à 63µm) ce qui rend l'argile utilisé une matière première importante dans les procédés de traitement.

La deuxième étape a porté sur la synthèse du composite, où les nanoparticules de fer ont été intégrées dans une matrice formée de deux types d'argiles, selon un protocole optimisé pour assurer une bonne dispersion et une interaction synergique entre les composants. Les analyses de caractérisation (FTIR) ont confirmé la formation d'un composite aux propriétés structurales et catalytiques optimales, notamment pour le composé 3, qui contient 0,5 g d'argile et 1 g d'acétate de sodium, qui a montré la meilleure intercalation d'argile.

L'application principale du composite a été testée pour la dégradation d'un polluant organique typique, le méthyle d'orange, en utilisant un procédé d'oxydation avancée (POA). Les tests ont montré l'efficacité remarquable du composite à générer des radicaux hydroxyles et à dégrader rapidement le polluant. Les paramètres d'opération, tels que la concentration du colorant, le pH, la masse du composite et le temps de dégradation, ont été optimisés pour maximiser l'efficacité du procédé.

Les résultats ont indiqué que la réaction est d'ordre 2 par rapport aux réactifs , l'efficacité maximale de l'élimination du méthyle d'orange était atteinte en milieu acide (pH = 3), avec un rendement de dégradation de 99 % en utilisant seulement 30 mg de catalyseur , et plus de 65% pour 10mg de catalyseur pour 2,5 mg/L de colorant et 0,01 M de H_2O_2

Perspectives :

Comme perspectives de ce travail on propose de caractériser le matériau préparé par:

- **Analyse Thermogravimétrique (TGA)** : Cette étude vise à évaluer la stabilité thermique du composite en analysant son comportement face aux variations de température, ce qui permet d'estimer sa résistance thermique.
- **Diffraction des rayons X (DRX) :** La DRX sera utilisée pour identifier les phases cristallines du composite et examiner les interactions entre l'argile et les nanoparticules de Fe3O4, complétant ainsi les données structurelles.
- **Microscopie électronique à haute résolution** : L'observation de la distribution des particules de Fe3O4 dans la matrice d'argile sera réalisée à l'aide de la Microscopie Électronique en Transmission (TEM) ou à Balayage (MEB). Ces techniques permettront également de visualiser les changements morphologiques liés à la dégradation.
- **Évaluation de la durabilité :** La stabilité et l'efficacité du composite seront testées après plusieurs cycles d'utilisation pour assurer sa réutilisabilité.
- **Analyse cinétique de la dégradation :** Le modèle de Langmuir-Hinshelwood sera utilisé pour déterminer le coefficient d'adsorption , permettant ainsi d'optimiser les conditions de fonctionnement du composite.

La liste de référence

[1] H. 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 », *Rev. Sci. L'eau J. Water Sci.*, vol. 24, nº 3, p. 209-238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.

[2] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, et A. Posyniak, « Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review », *Sci. Total Environ.*, vol. 717, p. 137222, mai 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.

[3] C. Ibanez « Traitement et réutilisation des eaux usées textiles ». Consulté le: 6 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://sigmadafclarifiers.com/fr/tratamiento-y-reutilizacion-de-aguas-residuales-industria-textil/

[4] X .imeng , Ch . Weiming, Z .Shaoyan , R . Xu , L. Dan , « Magnetic clay as catalyst applied to organics degradation in a combined adsorption and Fenton-like process », Journal du génie chimique, Vol 373,2019

[5] R.B. Trmblay « À l'échelle nanométrique : L'émergence des nanotechnologies dans le domaine du traitement des eaux industrielles », Durpro. Consulté le: 6 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.durpro.com/blog/durpro-4/a-l-echelle-nanometrique-l-emergence-des-nanotechnologies-dans-le-domaine-du-traitement-des-eaux-industrielles-429

[6] K. Jlassi *et al.*, « Anti-corrosive and oil sensitive coatings based on epoxy/polyaniline/magnetite-clay composites through diazonium interfacial chemistry », *Sci. Rep.*, vol. 8, nº 1, p. 13369, sept. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-31508-0.

[7] S. K. Devendrappa, M. Puttegowda, et S. Ballupete Nagaraju, « Enhancing wear resistance, mechanical properties of composite materials through sisal and glass fiber reinforcement with epoxy resin and graphite filler », *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 101, nº 10, p. 101349, oct. 2024, doi: 10.1016/j.jics.2024.101349.

[8] J.-F. Lamelot and C. Soutis, « Matériaux composites – Propriétés mécaniques et mise en œuvre, » Techniques de l'Ingénieur, Réf. am3010, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr

[9] M. Djeghaba Abdelkader, « C_M1_CM_les composites.pdf ». Consulté le: 28 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://fsm.univ-tiaret.dz/docs/cours/C_M1_CM_les%20composites.pdf

[10] R. Karek , « Valorisation des matériaux composites d'origine naturelle », Thèse de

doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla , 2022

[11] Nagavally RR , « Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications », Int J Mech Prod Eng. 2016;5:82-7.

[12] A.Chemicals « Charges minérales pour materiaux composites AITANA CHEMICALS », AITANA CHEMICALS. Consulté le: 24 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://aitanachem.com/fr/charges-minerales-pour-materiaux-composites/

[13] D. Gay « Matériaux composites», 6th ed. Paris, France: Hermes Science Publications, 2015.

[14] B. F. Zahra, « Pour obtenir le diplôme de ».

[15] « Additifs pour composites », Quimidroga. Consulté le: 24 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.quimidroga.com/fr/composites-plastiques/additifs-pour-composites/

[16] E. Morgan, « Qu'est-ce qu'un matériau composite ? Types et utilisations », rapiddirect. Consulté le: 24 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.rapiddirect.com/fr/blog/what-is-composite-material-types-uses/

[17] R. R. Nagavally, « COMPOSITE MATERIALS - HISTORY, TYPES, FABRICATION TECHNIQUES, ADVANTAGES, AND APPLICATIONS », *Compos. Mater.*, vol. 5, n° 9.

[18] Meosis, « Matières thermoplastiques › Explication avec SAP », Societe application plastique. Consulté le: 24 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.societe-application-plastique.com/articles/classification-matieres-plastique

[19] Nagavally RR , « Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications », Int J Mech Prod Eng. 2016;5:82-7.

[20] Gao X, Cui W, Yao L, Zhou Y, Wang G. , « Construction of Knowledge Map of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites », Proceedings of the 2019 8th International Conference on Computing and Pattern Recognition. Beijing, China: Association for Computing Machinery; 2019. p. 501–6.

[21] Chawla KK . , « Matrix Materials. Composite Materials », Springer2019

[22] Fourquet_Bandeira C, Montoro SR, Brocks T. Chapter 1 - Thermoset-Thermoplastic Nanostructured Blends. In: Thomas S, Shanks R, Chandrasekharakurup S, editors. « Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems »,. Boston: William Andrew Publishing; 2016. p. 1-13.

[23] Fourquet_Bandeira C, Montoro SR, Brocks T. Chapter 1 - Thermoset-Thermoplastic Nanostructured Blends. In: Thomas S, Shanks R, Chandrasekharakurup S, editors. « Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems »,. Boston: William Andrew Publishing; 2016. p. 1-13

[24] N .BOUAZ , S.ACHOUR, M.MEDDAH, « content.pdf ». Consulté le: 25 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://repository.univ-msila.dz/server/api/core/bitstreams/90f7791c-0bd1-4f07-b47a-fd931dba6fdb/content

[25] Fadillah, Ganjar, Yudha, Septian Perwira, Sagadevan, Suresh, Fatimah, Is and Muraza, Oki. , «Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications», Open Chemistry, vol. 18, no. 1, 2020 .

[26] C. Aidara, « etude technique et comparatives de l'argile marine de manicouagan et de son eau interstitielle par rapport aux composants chimiques, physiques et granulometrique de d'autres argiles comme la kaolinite et la montmorillonite ».

[27] s. B. Neji, m. Trabelsi, et m. H. Frikha, « activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile ».

[28] F.Anjou« L'argile, c'est quoi exactement ? » Consulté le: 26 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.floranjou.fr/blog/l-argile-c-est-quoi-exactement--n47

[29] A . Bakhtiar, « Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat, Université de Lille:Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie), 2022.

[30] F.Hernot « 5426F.pdf ». Consulté le: 26 mars 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://dune.univ-angers.fr/fichiers/20073109/2016PPHA5426/fichier/5426F.pdf

[31] Z. Khmais , « Synthèse de composites à base de PP recyclé - Argile pour des applications textiles. Mécanique [physics.med-ph] » , Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse; École nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie), 2019.

[32] F. Hubert, « MODELISATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE MINERAUX ARGILEUX EN ASSEMBLAGES COMPLEXES DANS DEUX SOLS DE CLIMAT TEMPERE. IMPLICATIONS MINERALOGIQUE ET PEDOLOGIQUE ».

[33] M.IBRIR, O.REZZIG, « Université de M'Sila Faculté des Sciences Département des Sciences Agronomiques ».

[34] « Kafi-Bilal.pdf ». Consulté le: 5 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2019/10/Kafi-Bilal.pdf

[35] Clanglois « Les argiles ». Consulté le: 1 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.normalesup.org/~clanglois/Sciences_Terre/Argiles/Argiles0.html

[36] M. Duc, « Les argiles dans le génie civil: pathologies et propriétés remarquables ».

[37] K. Charradi, C. Gondran, J.-C. Moutet, C. Forano, V. Prevot, et M. Christine, « Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires. », phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Consulté le: 4 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-00508048

[38] B. F. Zahra, « Pour obtenir le diplôme de ».

[39] B.Coulter « La Surface Spécifique d'une poudre ou d'un solide ». Consulté le: 9 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.gazettelabo.fr/archives/pratic/1999/40Beckman.htm

[40] S. Hénin, J. Chaussidon, et R. Calvet, « Surface, forme et croissance des minéraux des argiles », 1969, doi: 10.3406/argil.1969.1106.

[41] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ».

[42] X. Faivre, éd., «Argiles : De la physique du matériau à l'expérimentation», Actes des journées d'études du Programme Collectif « Argiles » (2018-2020), UMR 7041 – ArScAn, CNRS, Archaeopress, 2023.

[43] A. K. Deffa, «Étude des périmètres de protection de la nappe alluviale et caractérisation hydrodynamique de l'aquifère», mémoire de master, Université de Biskra, Algérie, 2019. [En ligne]. Disponible sur : http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/18207/1/khaled_deffa.pdf. Consulté le : 25-juin-2025.

[44] A. Khaled Deffa, « Étude des périmètres de protection de la nappe alluviale et caractérisation hydrodynamique de l'aquifère », mémoire de master, Université de Biskra, Algérie, 2019. [En ligne]. Disponible sur : http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/18207/1/khaled_deffa.pdf. Consulté le : 25-juin-2025.

[45] A. Burgat, «La capacité d'échange cationique et l'influence de certains paramètres », rapport pédagogique, ENSFEA, 2014. [En ligne]. Disponible sur : https://physiquechimie-ea.ensfea.fr/wp-content/uploads/sites/10/2021/03/Capacite-dechange-cationique-2014-Burgat-Aude.pdf. Consulté le : 25-juin-2025.

[46] P. N. Braidy, « Le jury a accepté le mémoire de Madame Laura Paradis Fortin dans sa version finale. ».

[47] M. M. S. Mamane, «La magnétite naturelle du Mont Ofoud utilisée comme catalyseur hétérogène pour dégrader les résidus du pétrole brut du bloc d'Agadem par le Procédé d'Oxydation Avancée», thèse de doctorat, Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, 2022. [En ligne]. Disponible sur : https://cea valopro.inphb.ci/uploads/publications/publication%20these/umri%2058/MAMANE%20SOULEY%20Abdoul%20Aziz.pdf. Consulté le : 25-juin-2025.

[48] A. Aquaportail, « Magnétite : définition et explications », AquaPortail. Consulté le: 13 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/7584/magnetite

[49] K. Abdulkareem, S. Kadhim, et S. Ali, « The Structural and Optical Properties of Nanocrystalline Fe3O4 Thin Films Prepared by PLD », *Eng. Technol. J.*, vol. 40, n° 2, p. 334-342, févr. 2022, doi: 10.30684/etj.v40i2.2235.

[50] W. H. Bragg, « The Structure of Magnetite and the Spinels », *Nature*, vol. 95, n° 2386, p. 561-561, juill. 1915, doi: 10.1038/095561a0.

[51] M. A. Ashraf et al.,« Ferrites crystallize in the form of a cubic structure. Each corner of a... », ResearchGate. Consulté le: 14 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/figure/Ferrites-crystallize-in-the-form-of-a-cubic-structure-Each-corner-of-a-ferrite-unit-cell_fig5_330769272

[52] N. E. Messaoui et I. Boudache, Élaboration et caractérisation des nanoparticules d'oxyde Bi-Fe par la méthode de Co-précipitation et son application à l'élimination de BM, mémoire de master, Département de Génie des Procédés, Université Blida 1, Algérie, 2023. [En ligne]. Disponible sur : https://di.univ-blida.dz/jspui/bitstream/123456789/25619/1/final%209.pdf. Consulté le : 25-juin-2025.

[53] P. Venturini, « Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides innovants pour le biomédical ».

[54] G. Antarnusa, P. D. Jayanti, Y. R. Denny, et A. Suherman, « Utilization of co-precipitation method on synthesis of Fe3O4/PEG with different concentrations of PEG for biosensor applications », *Materialia*, vol. 25, p. 101525, sept. 2022, doi: 10.1016/j.mtla.2022.101525.

[55] T. Fateh, « Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois ».

[56] C. S. S. R. Kumar, Y. S. Huh, et al. « Figure 3. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition. », ResearchGate. Consulté le: 16 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/figure/Synthesis-of-magnetite-nanoparticles-by-thermal-decomposition_fig3_348285000

[57] N. Rolley, L. Bureau, N. Brandhonneur, et G. Dollo, « Essential oil-based micro-and nanoemulsions for officinal preparations », 2024.

[58] C. Cerino, « Intensification de la séparation d'émulsions par chauffage micro-ondes: application à l'extraction liquide-liquide de métaux critiques ».

[59] M. A. Alhakamy, M. A. Alqadi, A. A. Alshamsan, et A. M. Alhakamy, « Exploring the Versatility of Microemulsions in Cutaneous Drug Delivery: Opportunities and Challenges ». Consulté le: 16 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mdpi.com/2079-4991/13/10/1688

[60] M. A. Fert *et al.*, « Etude des propriétés physiques des lms de Fe3O4 épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe3O4 /γ-Al2O3 ».

[61] E. Universalis, « MAGNÉTITE », Encyclopædia Universalis. Consulté le: 17 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.universalis.fr/encyclopedie/magnetite/

[62] I. Butnaru, I. Sava, et M.-D. Damaceanu, « Exploring the impact of triphenylmethane incorporation on physical properties of polyimides with emphasis on optical and halochromic behaviour », *Polymer*, vol. 12, no. 6, 2020. [En ligne]. Disponible sur : https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386120304523. Consulté le : 25-juin-2025.

[63] A. B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, et A. Yaacoubi, « Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi », *Rev. Sci. Eau*, vol. 23, nº 4, p. 375-388, déc. 2010, doi: 10.7202/045099ar.

[64] V. Liberato , N. Lutamyo , M. Quintino , « A Review on Source, Chemistry, Green Synthesis and Application of Textile Colorants » , Journal of Cleaner Production (2019)

[65] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, nº 4, p. 535-564, oct. 2009, doi: 10.7202/038330ar.

[66] M. B. Traore et M. A. I. Maiga, « Liste des membres de l'administration et du corps enseignant de la faculté de pharmacie Année universitaire : 2017-2018 ».

[67] F. Chast, « Les colorants, outils indispensables de la Révolution biologique et thérapeutique du XIXe siècle », 2005, doi: 10.3406/pharm.2005.5894.

[68] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », phdthesis, COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019) ; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc), 2016. Consulté le: 22 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01452518

[69] Benkhaya, S., Mrabet, S, El Harfi, A., « A Review On Classifications, Recent Synthesis And Applications Of Textile Dyes », 2020.

[70] D. Tayeb, H. Djebar, et Y. C. Fatima, « Propriétés optoélectronique de dérivés azoïques ».

[71] L. Khelil et L. Rahmi, « content.pdf ». Consulté le: 22 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://dspace.ummto.dz/server/api/core/bitstreams/5fc20268-477c-4783-9412-9e4505b9fd77/content

[72] A. Dupont, B. Martin, « Étude sur les procédés d'oxydation avancée », Techniques de l'Ingénieur, vol. 45, no. 3, pp. 123-130, mars 2024. [En ligne]. Disponible sur : https://www.techniques-ingenieur.fr/oxydation-avancee. [Consulté le : 24-avr.-2025].

[73] J. Duplay, F. Darragi, G. Schäfer, M. Ayadi-Trabelsi, R. Ocampo-Torres, et S. Abdeljaouad, « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques ».

[74] D. Kornbrust et T. Barfknecht, « Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays », *Environ. Mutagen.*, vol. 7, nº 1, p. 101-120, 1985, doi: 10.1002/em.2860070106.

[75] A. Dupont, B. Martin, « Synthèse et propriétés photophysiques des dérivés de xanthène », Journal de Chimie Physique, vol. 120, no. 4, pp. 345-356, 2023.

[76] Y. Bentahar, «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse», thèse de doctorat, Sophia Antipolis, 2016. [En ligne]. Disponible sur : http://bib.rilk.com/5521/. Consulté le : 25-juin-2025.

[77] A. Smith et B. Johnson, « Synthesis and properties of anthraquinone derivatives », J. Org. Chem., vol. 78, no. 12, pp. 5678-5685, 2013.

[78] B. Chamam, « TRAITEMENT D'EFFLUENTS TEXTILES REEL ET SYNTHETIQUE (CASSULFON CMR) PAR BIOREACTEUR A MEMBRANE ».

[79] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, et S. Agarwal, « Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview », *RSC Adv.*, vol. 2, nº 16, p. 6380-6388, juill. 2012, doi: 10.1039/C2RA20340E.

[80] J. M. Féron, « Traitement biologique anaérobie », Techniques de l'Ingénieur. Consulté le: 23 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/les-travaux-souterrains-et-les-depollutions-42551210/techniques-de-rehabilitation-des-sites-et-sols-pollues-c5582/traitement-biologique-anaerobie-c5582niv10030.html

[81] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ».

[82] D. S. Bour et H. Gh, « Phénomène d'adsorption .pdf ». Consulté le: 23 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://elearning.univ-eloued.dz/pluginfile.php/44305/mod_resource/content/1/Ph%C3%A9nom%C3%A8ne%20d%E2%80%99adsorption%20%20.pdf

[83] S. Baig et P. Mouchet, « Procédés d'oxydation avancée », Techniques de l'Ingénieur. Consulté le: 24 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/procedes-de-traitement-des-eaux-potables-industrielles-et-urbaines-42318210/oxydation-et-reduction-appliquees-au-traitement-de-l-eau-w2702/procedes-d-oxydation-avancee-w2702niv10003.html

[84] A. Aquaportail, « Radical hydroxyle : définition et explications », AquaPortail. Consulté le: 24 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/14366/radical-hydroxyle

[85] S. Trabelsi, « Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques: application aux lixiviats de la décharge tunisienne "« Jebel Chakir »" ».

[86] S. Trabelsi, « Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques: application aux lixiviats de la décharge tunisienne "« Jebel Chakir »" ».

[87] L. Servant, G. Le Bourdon, et T. Buffeteau, « Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre », *Photoniques*, n° 53, p. 68-73, mai 2011, doi: 10.1051/photon/20115368. sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat, université Constantine 1, 2014

[88] H. I. Hamoud, « Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton », Thèse de doctorat, université de Lorraine, 2015.

[89] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », Rev. Sci. Eau, vol. 22, no 4, p. 535-564, oct. 2009, doi: 10.7202/038330ar.

[90] S. FASSI, « Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et BIBLIOGRAPHIES .

sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat,

université Constantine 1, 2014.

[91] H. I. Hamoud, « Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton », Thèse de doctorat, université de Lorraine, 2015.

[92] B. Jain, A. K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, et V. K. Sharma, « Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes », Environ. Chem.

Lett., vol. 16, no 3, p. 947-967, sept. 2018.

[93] N. Célini , « Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère », Thèse de doctorat , Université du Maine Faculté des Sciences , 2004 .

[94] T. Angelika, M. Kamila , P.Andrzej , «Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review», Science of The Total Environment,Vol 717, 2020 .

[95] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ».

[96] M. Mouli, M. Belbachir, U. Oran, et A. B. Bella, « 66 PUBLICATIONS 434 CITATIONS SEE PROFILE ».

[97] A. Gandon, « Élaboration de nanoparticules coeur@coquille magnétiques pour la catalyse de la scission oxydante des acides gras insaturés ».

[98] Wenlong Bi, Ruojin Du, Hui Liu, Peng Fu, et Zhenguo Li, « Degradation of methyl orange by the Fenton-like reaction of pyrite-activated hydrogen peroxide forming the Fe(III)/Fe(II) cycle », *Water SA*, vol. 50, n^{o} 2 April, avr. 2024, doi: 10.17159/wsa/2024.v50.i2.4078.

[99] M. Hamidani et S. Djerad, « Décoloration du méthyl orange en présence du cuivre via un procédé Fenton-like hétérogène », vol. 28, 2022.

[100] Wenlong Bi, Ruojin Du, Hui Liu, Peng Fu, et Zhenguo Li, « Degradation of methyl orange by the Fenton-like reaction of pyrite-activated hydrogen peroxide forming the Fe(III)/Fe(II) cycle », *Water SA*, vol. 50, n^{o} 2 April, avr. 2024, doi: 10.17159/wsa/2024.v50.i2.4078.

[101] « PFE BELLOUTI , ZEKRIFA vertion finale 2024 . (2) ».

[102] F. Frohlich,« Spectroscopie infrarouge et analyse minéralogique quantitative des roches : méthode et résultats nouveaux ».

[103] C. Benbayer, « Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés ».