REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de fin d'études de Master

Thème :

Synthèse et mise en œuvre d'un matériau composite à base d'argile locale et nanoparticules d'oxydes métalliques.

Présentés par :

BEDDAD Wahiba

DOUIFI Soulef

Soutenue publiquement le : 22 /06/2026, Devant le jury composé de :

Mme AHMEDI Affafe	Grade : MCA	UDYFM	Présidente
Mme FERARSA Soumia	Grade : MCB	UDYFM	Examinatrice
Mme TANDJAOUI Nassima	Grade : MCA	UDYFM	Encadreur

Promotion 2025-2026

ملخص

يركز هذا العمل على تطوير مادة مركبة تعتمد على الطين المحلي المعالج وجزيئات أكسيد الزنك النانوية لمعالجة مياه الصرف الصحي الملوثة بالملوثات العضوية. تم اختيار الطين لوفرته في منطقة المدية، (ZnO) وانخفاض تكلفته، وخصائصه الامتزازية، بينما تم اختيار أكسيد الزنك لنشاطه التحفيزي الضوئي القوي. تم تحضير عدة مركبات من الطين وأكسيد الزنك بنسب مختلفة. تم توصيف المواد الناتجة باستخدام مطيافية الأشعة (FTIR) تحت الحمراء بتحويل فورييه لتقييم التعديلات البنيوية الناتجة عن إضافة أكسيد الزنك.

دُرست فعالية هذه المركبات خلال التحلل التحفيزي الضوئي لصبغة حمض الأصفر العضوية في وسط مائي تحت ضوء الشمس. أظهرت النتائج زيادة في إزالة الصبغة عند درجة حموضة 8، وكانت 5 ساعات من المعالجة كافية لتحقيق إزالة كاملة (100%).

الكلمات المفتاحية: الطين المحلي، أكسيد الزنك، مادة مركبة، التحلل التحفيزي الضوئي، الملوثات العضوية.

Résumé

Ce travail porte sur le développement d'un matériau composite à base d'argile locale traitée et de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) pour le traitement des eaux usées contaminées par des polluants organiques. L'argile a été choisie pour son abondance dans la région de Médéa, son faible coût et ses propriétés d'adsorption, tandis que l'oxyde de zinc a été sélectionné pour sa forte activité photocatalytique. Plusieurs composites argile@ZnO ont été préparés selon différents ratios. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'évaluer les modifications structurales induites par l'ajout d'oxyde de zinc.

L'efficacité de ces composites a été étudiée lors de la dégradation photocatalytique du colorant organique Jaune acide AB en milieu aqueux sous la lumière solaire. Les résultats ont montré une élimination accrue du colorant à pH 8, et 5 heures de traitement étaient suffisantes pour atteindre 100 % d'élimination.

Mots-clés : Argile locale, oxyde de zinc, matériau composite, dégradation photocatalytique, polluant organique.

Abstract

This work focuses on the development of a composite material based on treated local clay and zinc oxide (ZnO) nanoparticles for the treatment of wastewater contaminated with organic pollutant. Clay was chosen for its abundance in Medea region, its low cost, and its adsorption properties, while zinc oxide was selected for its high photocatalytic activity. Several clay@ZnO composites were prepared in different ratios. The resulting materials were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), to evaluate the structural changes resulting from the addition of zinc oxide.

The effectiveness of these composites was investigated during the photocatalytic degradation an organic dye Acid Yellow in an aqueous medium under sunlight. Results showed an enhanced dye removal at pH 8, and 5 hours of treatment were sufficient to reach 100 % of dye removal.

Keywords : Local clay, zinc oxide, composite material, photocatalytic degradation, organic pollutant.

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé, la volonté et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous adressons notre profonde gratitude à notre promotrice**, Mme TANDJAOUI Nassima,** pour son encadrement, sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que ses orientations scientifiques qui ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire.

Nous exprimons également nos sincères remerciements aux honorables membres du jury, **Mme AHMEDI Affafe** et **Mme FERARSA Soumia**, pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'évaluer. Nous leur sommes reconnaissantes pour leurs remarques, leurs suggestions et le temps qu'elles ont consacré à l'appréciation de cette étude.

Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste ouvrage, avant tout, à mes chers parents, qui ont toujours été la source de mon courage, de ma confiance et de ma réussite. Les mots me manquent pour exprimer ma profonde gratitude pour leurs sacrifices, leur amour et leur soutien inestimable tout au long de mon parcours.

À mes chères sœurs, **Fatiha** et **Nassira,** pour leur tendresse, leurs encouragements et leur présence constante à mes côtés.

À mes chers frères, **Karim** et **Abdelkader**, en témoignage de mon amour et de ma reconnaissance pour leur soutien et leur confiance.

À mes chers amis, **Khawla GHARDAOUI** et **Soulef DOUIFI,** pour leur amitié sincère, leurs conseils et les merveilleux moments partagés qui ont rendu ce parcours si agréable.

À tous mes camarades, avec qui j'ai partagé des années d'apprentissage, de travail acharné et de souvenirs inoubliables.

Enfin, je dédie cet ouvrage à tous ceux qui m'ont soutenu, encouragé et aidé de quelque manière que ce soit, même dans l'ombre, avec ma plus profonde gratitude.

Wahiba…

Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire à mes très chers parents, aucun mot ne saurait exprimer ma profonde gratitude pour tous les sacrifices que vous avez consentis afin de me permettre d'atteindre ce jour. Merci pour votre amour, votre soutien, Vos encouragements et vos prières qui m'ont accompagné tout au long de mon Parcours. Ce travail est fruit de vos efforts autant que des miens

À ma **chère sœur** et à mon **cher frère** avec toute mon affection et ma Reconnaissance.

À mon amie **BEDDAD Wahiba,**

En témoignage de mon estime et de ma gratitude pour son soutien, son aide et Son accompagnement tout au long de la réalisation de ce travail.

Enfin, à mes amis et tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin, je dédie Travail avec toute ma reconnaissance et mon respect

Soulef….

Sommaire

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des équations.

Liste des abréviations.

Introduction générale

CHAPITRE I. Matériaux composite

I.1. Les matériaux composites 5
I.1.1. Définition 5
I.1.2. Constituants des matériaux composites 5
I.1.2.1. Matrice 5
I.1.2.2. Renfort 6
I.1.3. Importance des matériaux composites 6
I.1.4. Classification des matériaux composites 7
I.1.4.1. Classification selon la matrice 7
I.1.4.2. Classification en fonction du renfort 9
I.1.5. Matériaux composites à base d'argile 10
I.2. Argile 10
I.2.1. Généralité 10
I.2.2 Structure d'argile 11
I.2.3 Classification des argiles 11
I.2.4 Les propriétés d'argile 12
I.2.4.1 La surface spécifique 12
I.2.4.2 La capacité d'échange cationique 12
I.3. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) 13
I.3.1. Généralité 13
I.3.2. Structure cristalline du ZnO 13
I.3.3. Méthodes de préparation des nanoparticules ZnO 14
I.3.3.1. La co-précipitation 15

I.3.3.2. Méthode hydrothermale 16
I.3.3.3. Méthode sol-gel..... 16
I.3.4. Propriétés du ZnO..... 17
I.3.4.1. Propriété photo catalytique..... 17
I.3.4.2. Propriétés microbiologiques..... 18
I.3.4.3. Propriétés magnétique..... 18
Conclusion..... 18

Chapitre II. Pollution organique et méthodes de traitement

Introduction 20
II.1. Pollution organique.....20
II.1.1. Définition.....20
II.1.2. Les principaux groupes des polluants organiques.....20
II.1.2.1. Les Phénols 20
II.1.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 21
II.1.2.3. Les composés chlorés 21
II.1.2.4. Les pesticides.....21
II.1.2.5. Les colorants 21
II.1.3. Sources de la pollution organique d'eau.....22
II.1.3.1. Eaux usées domestiques.....22
II.1.3.2. Eaux usées industrielles 22
II.1.3.3. Ruissellement agricole.....22
II.1.4. Impact sur l'homme et l'environnement.....23
II.1.4.1. Impact sur l'homme.....23
II.1.4.2. Impact sur l'environnement.....24
II.1.5. Différentes méthodes de traitement 24
II.1.5.1. Méthodes biologiques 24
II.1.5.2. Méthodes physiques.....24
II.1.5.3. Méthodes chimiques 25
II.2. Méthodes d'Oxydation Avancée 25
II.2.1. Définition.....25
II.2.2. Hydroxyles et espèces réactives.....26

II.2.3. Méthodes homogènes.....26
II.2.3.1. Peroxonation (H_2O_2 /O_3)……. 26
II.2.3.2. Méthodes sono-chimiques 27
II.2.3.3. Méthodes électrochimiques……. 27
II.2.4. Méthodes hétérogènes.....27
II.2.3.4.1. Système peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) 27
II.2.4.2. Méthodes photocatalytiques utilisant le ZnO 28
Conclusion.....30

Chapitre III. Matériels et méthodes

Introduction 31
III.1 Produits et matériels utilisés 31
III.1.1. L'échantillon d'argile…… 31
III.1.2. Produits chimiques et matériels utilisés……. 32
III.1.2.1. Produits chimiques…… 32
III.1.2.2. Appareillage électrique 32
III.1.3. Le substrat 33
III.2. Caractérisation préliminaire de l'Argile.....35
III.3. Synthèse de composite (Argile@ZnO).....37
III.3.1. Traitement de l'argile……. 37
III.3.2. Mode opératoire de préparation de composite 38
III.3.3. Caractérisations des composites…… 40
III.4. Evaluation de l'activité photocatalytique des composites.....41
III.4.1. Préparation et Étalonnage de jaune acide AB 41
III.4.2. Protocole expérimental de l'élimination de jaune acide par procédé photocatalytique en phase hétérogène…….. 42
1. Préparation des mélanges 43
2. Initiation de la réaction.....43
3. Échantillonnage 43
4. Séparation du catalyseur 43
5. Analyse de la solution 43
6. Évaluation de l'efficacité 43

III.4.3. Étude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de l'élimination…… 44
1. Effet du Ph.....44
2. Effet de la concentration initiale de jaune acide AB 44
3. Effet de masse de composite 45

Chapitre IV : Résultats et discussion

Introduction…… …… 47
IV.1. Caractérisation préliminaire de l'argile……..... …… 47
IV.1.1. Caractérisation physico-chimique…… …… 47
IV.1.2. Analyse granulométrique…… …… 48
IV.1.3. Caractérisation (FTIR)…… …… 49
IV.2. Synthèse et caractérisation de composite Argile@ZnO..... …..... 50
IV.2.1. Caractérisation FT-IR de composite ZnO@argile..... …… 51
Interprétation des courbes…..…… ….. 52
IV.3. Etude de l'activité catalytique de composite : élimination de jaune acide AB par photocatalyse en phase hétérogène …… …. …… 53
IV.3.1. Effet de PH …… …… 54
À pH 3 (milieu acide) …… …… 54
À pH 4,5, 6 (milieu faiblement acide) …… …… 54
À pH 7,8 (milieu basique) …… …… 55
IV.3.2. Effet de concentration initiale de colorant …… …… 55
IV.3.3. Ordre de la réaction …… …… 56
IV.3.4. Effet de la masse du composite……... …… 57

Liste des figures

Figure I.1	Schéma de matériau composite	2
Figure I.2	Classification des matériaux composite selon le type de la matrice	4
Figure I.3	Classification des matériaux composite selon le type de renfort	6
Figure I.4	Structure de la couche tétraédrique	8
Figure I.5	Structure de la couche octaédrique	8
Figure I.6	Structure wurtzite d'oxyde de zinc	11
Figure I.7	Différentes structures cristallines du ZnO	12
Figure I.8	Synthèse des nanoparticules de ZnO par coprécipitation	13
Figure I.9	Autoclave hydrothermale	13
Figure I.10	Schéma illustrant deux exemples de synthèse du ZnO par la méthode sol-gel	14
Figure II.1	Mécanisme de photocatalyse du ZnO sous irradiation UV	28
Figure III.1	Localisation d'argile	31
Figure III.2	Un échantillon d'argile brute	31
Figure III.3	Solution mère de JA	33
Figure III.4	Poudre de jaune acide AB	33
Figure III.5	Tamiseuse	36
Figure III.6	Préparation de différents composites Argile@ZnO	39
Figure III.7	Appareillage d'infrarouge	40
Figure III.8	Spectrophotomètre UV-visible utilise	41
Figure III.9	Courbe d'étalonnage de jaune acide	42
Figure III.10	Mode opératoire de la réaction	44
Figure III.11	L'effet de la concentration initiale de JA	45
Figure IV. 1	Distributions granulométriques de l'argile	48
Figure IV. 2	Spectre infrarouge d'argile traitée	49
Figure IV.3	Les 3 composites préparés	50
Figure IV.4	Spectre infrarouge de ZnO	51
Figure IV. 5	Spectre infrarouge des différents composites	52
Figure IV. 6	Effet de pH de milieu	53
Figure IV. 7	Effet de concentration de JA	55
Figure IV. 8	Modèle cinétique de premier ordre	56
Figure IV. 9	Effet de catalyseur sur la dégradation du JA par procédé de photocatalyse	57

Liste des tableaux

Tableau III. 1	Produits chimiques utilisés……...	32
Tableau III. 2	Appareillage électrique utilisés…….	32
Tableau III. 3	Propriétés physicochimiques de jaune acide AB…….	34
Tableau III. 4	Les différents composites élaborés……...	38
Tableau IV. 1	Les paramètres de caractérisation préliminaire d'argile……	47

Liste des équations

Eq (1) 25
Eq (2) 25
Eq (3) 26
Eq (4) 26
Eq (5) 26
Eq (6) 27
Eq (7) 27
Eq (8) 27
Eq (9) 27
Eq (10) 28
Eq (11) 34
Eq (12) 35
Eq (13) 35
Eq (14) 35
Eq (15) 37

Liste Des Abréviations

MC : Matériaux composites

C_0 : Concentration initiale

AB : Aminoazobenzene

JA : Le colorant jaune acide

CEC : Capacité d'échange cationique

DO (final) : Densité optique finale DO

(initial) : Densité optique initial

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier KBr

: Bromure de potassium

T : Tétraédrique

O : Octaédrique

OH : Radicaux hydroxyles

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène R

: Rendement (%)

rpm : Rond par minute

SP : Surface spécifique

t : Temps (heure, minute)

TiO_2 : Dioxyde de titane

Introduction générale

Introduction générale

L'industrialisation croissante et le développement de nombreuses activités humaines, notamment dans le secteur de la production tels que la pharmacie, les cosmétiques et l'agroalimentaire, entraînent le rejet de grandes quantités d'eaux usées chargées de composés organiques difficiles à éliminer [1]. La majorité de ces polluants sont préoccupants pour la santé et l'environnement en raison de leur stabilité chimique, de leur toxicité et de leur faible biodégradabilité, constituant ainsi une menace pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques [2]

Les méthodes classiques de traitement des eaux usées sont parfois insuffisantes pour éliminer efficacement ces substances résistantes et parfois sont la cause derrière la génération d'une pollution secondaire comme le traitement chimique à base du chlore [3].

Face à l'impact environnemental et l'insuffisance des procédés traditionnels, la recherche se concentre sur les matériaux biosourcés, recyclables et à faible empreinte carbone. Le développement du secteur des matériaux est le moteur de l'innovation industrielle. Il englobe la conception et l'optimisation de matériaux (métaux, polymères, céramiques, composites) pour créer des procédés plus performants, durables et adaptés aux défis modernes [4]

Les matériaux composites figurent parmi les matériaux les plus avancés en combinant deux ou plusieurs matériaux constitutifs. Une fois combinés, ces matériaux restent distincts au niveau microscopique, mais forment ensemble un matériau dont les performances globales sont supérieures à celles de chacun d'entre eux. Dans le domaine de l'environnement, les matériaux composites servent souvent à un catalyseur en incluant un matériau actif comme les nanoparticules d'oxydes métalliques.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) aussi présentent un intérêt particulier en raison de leur excellente propriété optique et électronique, de leur stabilité chimique, de leur faible toxicité et de leur coût relativement abordable [5]. Sous l'influence de la lumière, notamment solaire, ce composé peut générer des espèces chimiques actives responsables de l'oxydation et de la décomposition des polluants organiques présents dans l'eau [6]

Les matériaux naturels comme les argiles sont largement exploités dans le domaine environnemental du fait de leur disponibilité, de leur faible coût et de leurs fortes propriétés d'adsorption [7]. L'association d'argile avec des nanoparticules d'oxyde de zinc permet d'obtenir

un matériau composite qui combine les propriétés d'adsorption de l'argile et l'activité photocatalytique de l'oxyde de zinc, améliorant ainsi l'efficacité du traitement des eaux usées [8] [9].

Dans ce contexte, ce travail porte comme objectif le développement et l'étude d'un matériau composite à base d'argile locale et de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la décomposition photocatalytique d'un polluant organique en milieu aqueux.

Cette étude est composée de deux parties principales. La première partie, théorique, est subdivisée en deux chapitres : le premier chapitre traite les matériaux composites en termes de structure, classification et les matériaux composites à base d'argile et nanoparticules. Le second aborde la pollution organique de l'environnement et les différentes méthodes de traitement. La deuxième partie, expérimentale, contient également deux chapitres : l'un sur les matériels et méthodes utilisés, et l'autre sur les résultats obtenus et leur discussion. Enfin, nous terminons par une conclusion générale résumant les différents résultats obtenus.

Chapitre I

Matériaux composites

Introduction

Ces dernières années, le développement des matériaux composites a été considérable grâce à leurs caractéristiques supérieures comparées aux matériaux traditionnels. L'association de divers composants permet d'obtenir des matériaux aux performances appropriées pour différents secteurs, y compris l'environnement. [10] Ce chapitre expose les matériaux composites en détail avec une focalisation sur les composites à base des minéraux argileux et les nanoparticules.

I.1. Les matériaux composites

I.1.1. Définition

On peut définir un matériau composite comme l'association d'au moins deux éléments non miscibles. Ce matériau formé possède des caractéristiques que les composants pris individuellement n'ont pas. Il contribue à optimiser la qualité des matériaux en fonction de certaines applications (légèreté, résistance à une contrainte, etc.), ce qui explique l'augmentation de l'emploi des composites dans divers domaines industriels [11]

I.1.2. Constituants des matériaux composites

Les matériaux composites sont typiquement constitués de plusieurs constituants fondamentaux (Figure I.1) :

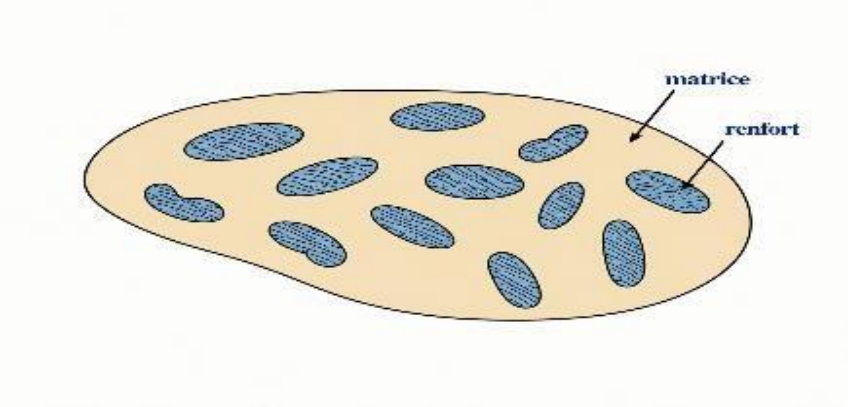


Figure I.1 : Schéma de matériau composite [12]

I.1.2.1. Matrice

La matrice regroupe le renfort grâce à ses propriétés cohésives et adhésives. Elle maintient le renfort dans son orientation et son position prévues et le protège contre les agressions extérieures et donne la forme du matériau. Ses autres attributions englobent la répartition des efforts entre le renfort, l'offre d'une résistance contre la progression des fissures et la fourniture de toutes les résistances en cisaillement des composés. En général,

la matrice fixe la limite de la température d'exploitation et le cadre d'utilisation du matériau [13]

I.1.2.2. Renfort

Le renfort dans les matériaux composite désigne les éléments qui confèrent au matériau ses principales propriétés mécanique, telles que la rigidité, la résistance et la ténacité. Il se présente généralement sous forme de fibres (verre, carbone, aramide ou céramique) ou de particules (de taille variable). Ces éléments supportent la majeure partie des contraintes au sein du composite, tandis que le rôle de la matrice se limite à assurer les transferts des efforts entre eux et à les protéger des agressions extérieures. [14]

I.1.3. Importance des matériaux composites

Les matériaux composites ont une importance significative dans de nombreux domaines industriels et civils grâce à leurs caractéristiques distinctives, tels que. [12] :

- **Rapport poids/résistance** :

Les matériaux composites présentent une légèreté tout en assurant une rigidité et une résistance hors du commun, un facteur indispensable dans les secteurs où la minimisation du poids est essentielle, notamment l'aéronautique et l'automobile.

- **Souplesse de conception** :

Les composites peuvent être modelés en structures complexes, fournissant aux ingénieurs et concepteurs une large attitude pour élaborer des pièces optimisées.

- **Résistance à la corrosion :**

Les matériaux composites possèdent une résistance à la corrosion, les rendant adaptés à une utilisation dans des milieux hostiles ou humides.

- **Isolation électrique et thermique** :

Les matériaux composites peuvent être élaborés pour assurer une isolation tant électrique que thermique, ce qui les rend bénéfiques pour diverses utilisations industrielles.

- **Résistance aux impacts :**

Les matériaux composites ont la capacité de résister et d'absorber les forces d'impact sans subir de dommages, ce qui est essentiel pour les structures de protection contre les collisions.

- **Diminution des coûts :**

Bien que cela puisse fluctuer, les composites peuvent s'avérer plus rentables que les matériaux classiques dans certains cas d'utilisation, en diminuant les frais de production et le volume de déchets.

- **Stabilité thermique :**

Ces matériaux sont capables de supporter la déformation à des températures hautes, c'est un facteur crucial pour les usages soumis à des conditions thermiques extrêmes.

- **Protection de l'environnement** :

Les matériaux composites peuvent s'avérer plus écologiques, étant donné qu'ils génèrent moins de résidus et ont la possibilité d'être conçus à partir de matières biosourcées ou recyclées. [12]

I.1.4. Classification des matériaux composites

Les MC peuvent être catégorisés en fonction de plusieurs critères, y compris leurs composants, leur organisation ou leur application. Les catégories principales des matériaux composites sont les suivantes

I.1.4.1. Classification selon la matrice

La classification selon la matrice est présentée dans la figure suivante (Figure I.2)

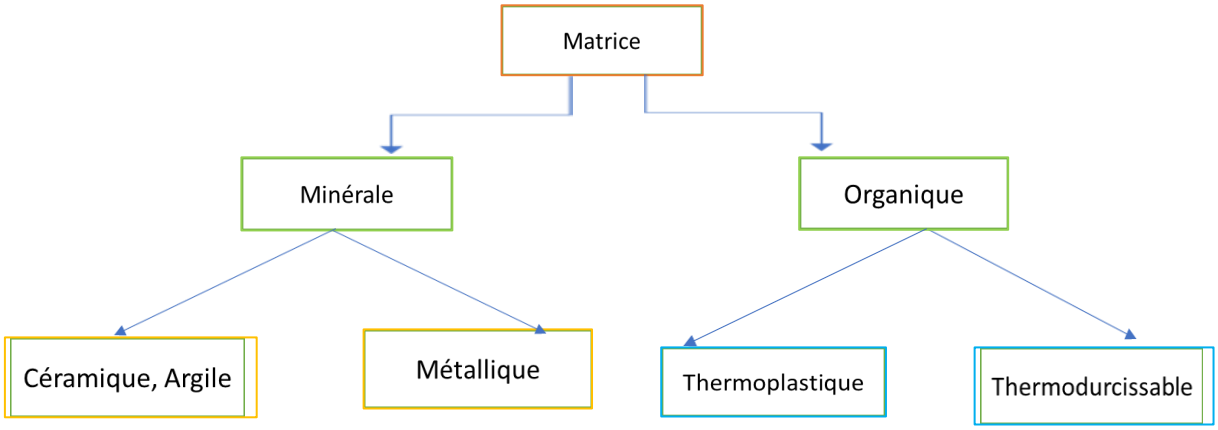


Figure I.2 : Classification des matéraux composite selon le type de la matrice

a) Matrice organique :

Les matrices organiques sont composées de polymères, pouvant être thermoplastiques ou thermodurcissables.

- **Thermoplastique** :

Un polymère thermoplastique est un matériau qui devient malléable lorsqu'il est soumis à la chaleur et reprend sa forme origine une fois refroidi. Cette fonctionnalité permet diverses mises en forme. Les thermoplastiques peuvent être classés en amorphes ou semi-cristallins, ces derniers présentant généralement des propriétés mécaniques et thermiques supérieures. [13]

- **Thermodurcissable** :

Un polymère thermodurcissable est un matériau qui solidifie de manière irréversiblement lorsqu'il est exposé à la chaleur. Apres la polymérisation, il devient un matériau qui ne peut être fondu ou dissous. Les matériaux thermodurcissables conservent leur structure même lorsqu'ils sont soumis à la chaleur et à la pression.[13]

b) Matrice inorganique (minérale) :

Dans un composite, la matrice inorganique est constituée de matières non organiques, telles que le ciment, la céramique ou l'argile. Des composites à matrice minérale sont fréquemment employés dans des applications ou une stabilité excellente contre la chaleur est requise. [13,11]

- **Matrice métallique** :

La matrice métallique est généralement conçue à partir de métaux légers tels que l'aluminium, le magnésium ou le zinc. On utilise fréquemment les composites métalliques dans des domaines nécessitant des propriétés particulières, notamment une excellente résistance à la chaleur et grande solidité mécanique. [13]

- **Matrice céramique :**

La matrice céramique se caractérise par une forte capacité de compression, une rigidité élevée et une ténacité notoire. Elle montre aussi une forte résistance face aux températures hautes et à la corrosion. Les composites à matrice céramique, souvent renforcés par des fibres, sont couramment employés dans des contextes soumis à des conditions sévères.

I.1.4.2. Classification en fonction du renfort

En fonction de la forme du renfort, on peut classer les matériaux composites de la manière suivante (Figure I.3) :

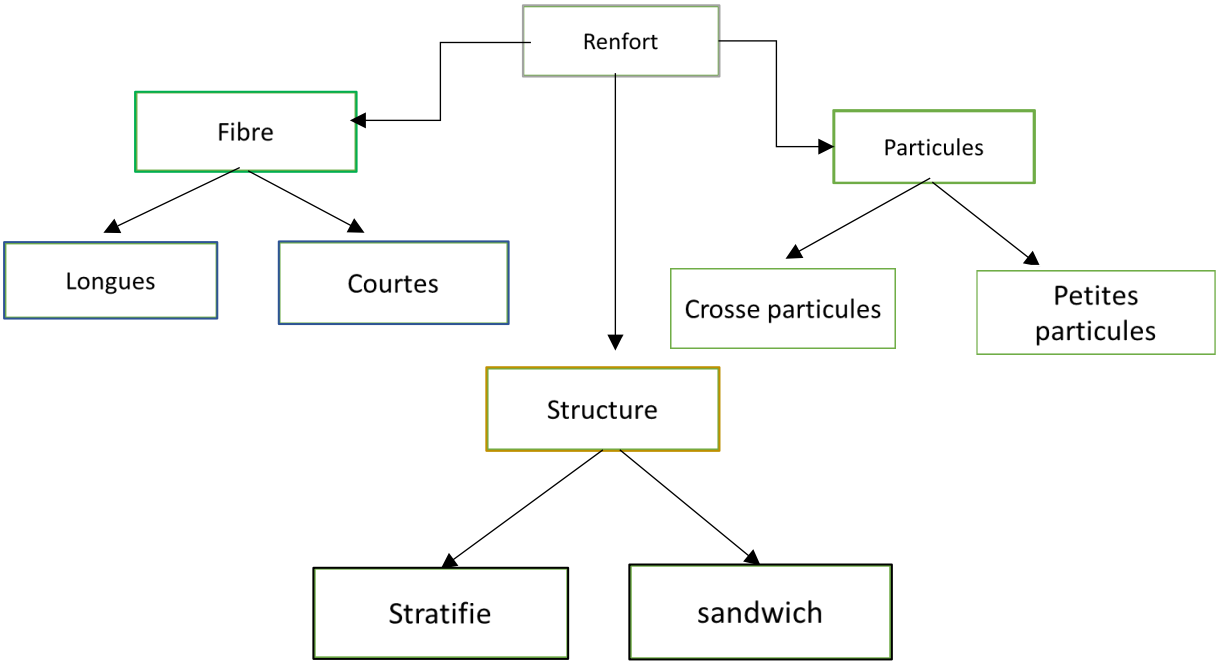


Figure I.3 : Classification des matériaux composite selon le type de renfort

a) Matériaux composites renforcés par des fibres :

L'armature est faite de fibres continues ou non continues, ce qui contribue à renforcer les caractéristiques mécaniques du matériau composite. [11]

b) Composites renforcés par des particules :

Dans ce contexte, le renforcement se présente sous la forme de particules dispersées au sein de la matrice. On utilise fréquemment ce genre de composite pour optimiser certaines caractéristiques physiques. Les particules peuvent être de tailles variables allant de l'échelle nanométrique au macroscopique. [11]

c) **Composites structuraux** :

Les composites structuraux sont conçus pour assurer une bonne rigidité tout en conservant une faible masse. On distingue :

• Les sandwichs :

Ce sont des éléments constitués de deux couches (en cuir ou en peau) très résistantes et fines qui encadrent un cœur épais et peu robuste. Cette configuration globale donne à la structure une grande légèreté [15]

• Les stratifiés :

Les matériaux stratifiés sont constitués de couches individuelles disposées en piles, chacune positionnée selon une orientation particulière en lien avec le cadre commun des couches conçues pour un usage en application laminaire. [15]

I.1.5. Matériaux composites à base d'argile

D'après les recherches recensées dans la littérature, l'argile peut être utilisée comme matrice dans la synthèse des nano-composites, grâce à sa surface spécifique importante et sa structure feuilletée ce qui permet une meilleure répartition et fixation des particules actives et favorise l'interaction dans les systèmes de la catalyse hétérogène [18,21]

I.2. Argile

I.2.1. Généralité

L'argile est une matière naturelle présente dans l'environnement, souvent utilisée dans des industries telles que la céramique la poterie et la construction. L'argile est une roche sédimentaire très fine, caractérisée par des particules dont le diamètre varie généralement entre 2 et 4 micromètres. Elle est constituée principalement de minéraux argileux associés à autres composés, présentant typiquement une texture malléable et une morphologie feuilletée ou fibreuse. [16]

Elle peut également contenir de la silice, des minéraux de fer, des oxydes et hydroxydes d'aluminium ainsi que des matières organiques. L'intérêt scientifique de l'argile a augmenté en raison de son abondance dans la nature, de ses propriétés physique et chimique, ainsi que de sa capacité à adsorber des substances et à échanger des cations. [18]

I.2.2. Structure d'argile

Les argiles se composent à l'échelle microscopique par l'empilement de deux types de couches :

- **La couche tétraédrique** : est formée d'une disposition pseudo-hexagonale comportant six tétraèdres de silicium (SiO_4), chaque tétraèdre est constitué d'atomes de silicium qui sont encerclés par des atomes d'oxygène. Les tétraèdres partageant trois sommets avec ceux qui l'entourent, le tout ayant une épaisseur de 3A° la structure de la couche tétraédrique des minéraux argileux est représentée dans la (Figure I.4) [17,18]

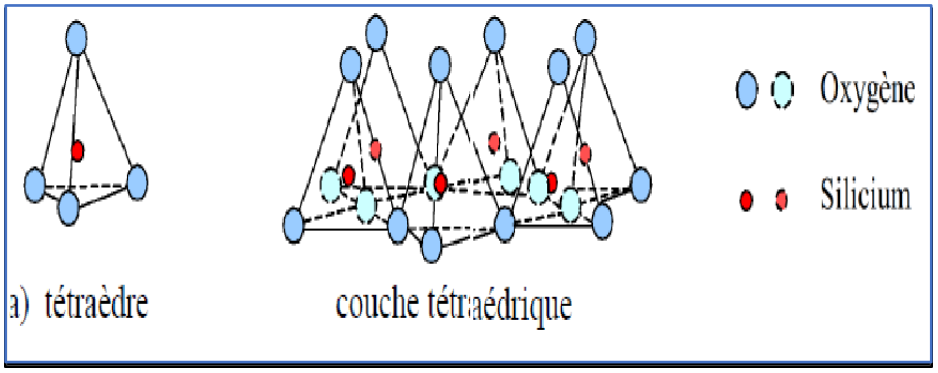


Figure I.4 : Structure de la couche tétraédrique [18]

- **La couche octaédrique :** les octaèdres se compose d'aluminium Al^{3+}ou de magnésium Mg^{2+}associé à des groupes hydroxyles OH. Les octaèdres d'aluminium $Al(OH)_6$ n'ont en commun que leurs faces, avec une épaisseur de 4A° la structure de la couche octaédrique des minéraux argileux est représentée dans la (Figure I.5) [17,18]

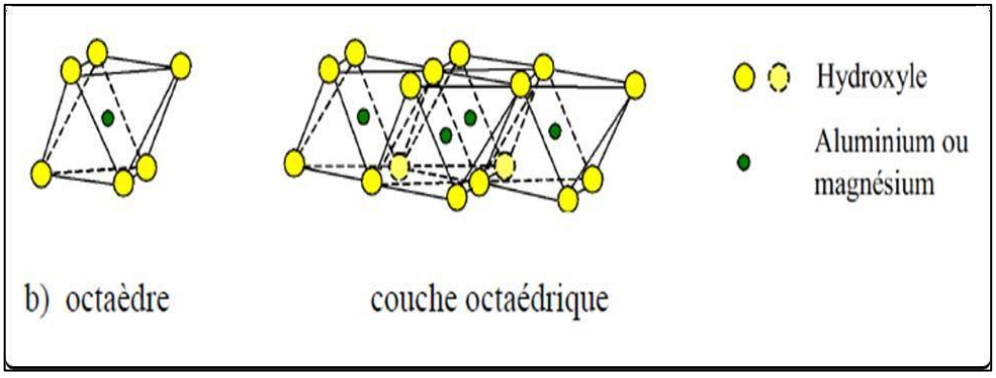


Figure I.5 : Structure de la couche octaédrique [18]

I.2.3. Classification des argiles

D'après la catégorisation mise en place par l'association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA), l'organisation des couches tétraédrique et octaédrique détermine la classification des minéraux argileux. On distingue donc :

1. **Les minéraux de type 1/1 (T_O) :** composés d'un couche tétraédrique liée à une couche octaédrique. Les couches sont neutres sur le plan électrique et leur adhésion est réalisé grâce à des liaisons hydrogénés parmi ce groupe, on trouve principalement la kaolinite, la dickite, la nacrite et l'halloysite [21]
2. **Les minéraux de type 2/1(T_O_T) :** constitués d'une couches octaédrique positionnée entre deux couches tétraédriques. L'équidistance interfoliaire varie de 9.4 à15 A selon la nature de l'interfeuillet. Ce groupe comprend les smectites, les illites, les vermiculites, les micas ainsi que le talc [21]
3. **Les minéraux de type 2/1/1 (T_O_T_O) :** formes de deux niveaux de tétraèdres et de deux niveaux d'octaèdres. Les chlorites font partie de cette catégorie [21]
4. **Les minéraux interstratifies :** qui sont le produit de l'alternance de divers types de couches argileuses. Ils peuvent être réguliers lorsque l'agencement suit un modèle répété, ou irréguliers lorsque la disposition des couches est imprévisible. Des exemples courants incluent les associations entre l'illite et la smectite, ainsi que la smectite et la kaolinite [21]

I.2.4. Les propriétés d'argile

I.2.4.1. La surface spécifique

Il s'agit de la superficie des feuilles et de leurs bords, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. Pour effectuer une estimation théorique de la surface spécifique l'agile doit libérer entièrement l'eau qu'elle a adsorbée. Au fur et à mesure qu'on élimine l'eau présente dans l'argile, cette surface visible augmente [14]

I.2.4.2. La capacité d'échange cationique

Les minéraux argileux peuvent présenter des charges variables, induites par des substitutions isomorphiques. Ces substitutions peuvent être tétraédrique (remplacement de Si^{4+}par $Al^{3+)}$ ou octaédrique (par exemple, remplacement de Al^{3+}par **Fe^{2+}, Mg^{2}+**ou encore **Mg^{2+}** par **Li^{+})** ce qui engendre un manque de charges positives à l'intérieur du cristal. Ce manque de charges positives dans la composition des argiles est contrebalancé par l'existence des cations entre les couches (par exemple : **Na^{+}, Ca^{2+}),** qui sont généralement fixés à la surface par des liaisons électrostatique avec les feuillets. Ces liaisons faibles facilitent l'échange de ces cations contenus dans le minéral argileux avec les cations de la solution externe. On appelle capaciter d'échange cationique la concentration de la cations échangeables, généralement quantifiée en milliéquivalent par 100grammes [14]

I.3. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)

I.3.1. Généralité

L'attrait grandissant pour les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) dans le secteur de la recherche scientifique s'explique par leurs remarquables caractéristiques physico-chimiques. Le ZnO est un matériau semi-conducteur qui fait partie du groupe II-VI. Il se distingue par un large gap direct d'environ 3,37 eV et une énergie de liaison pour les excitons de haute valeur. Les particules de ZnO, à l'échelle nanométrique, bénéficient d'une surface spécifique élevée et d'une réactivité majorée, atouts qui favorisent leur application dans différents secteurs comme l'électronique, l'optoélectronique, les détecteurs, la photocatalyse et le traitement des eaux. En outre, la stabilité chimique, le coût réduit et la faible toxicité des nanoparticules de ZnO en faisant des matériaux prometteurs pour une multitude d'applications industrielles et environnementales [20].

I.3.2. Structure cristalline du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) se cristallise principalement en adoptant une structure hexagonale de type wurtzite (Figure I.6), qui représente la phase la plus stable à température et pression ambiantes. Cette structure se distingue par une superposition de couches ioniques où chaque atome de zinc est tétraédriquement lié à quatre atomes d'oxygène, et vice versa. La structure wurtzite a une influence significative sur les caractéristiques physiques du ZnO, en particulier ses propriétés optiques, électriques et piézoélectriques [20]

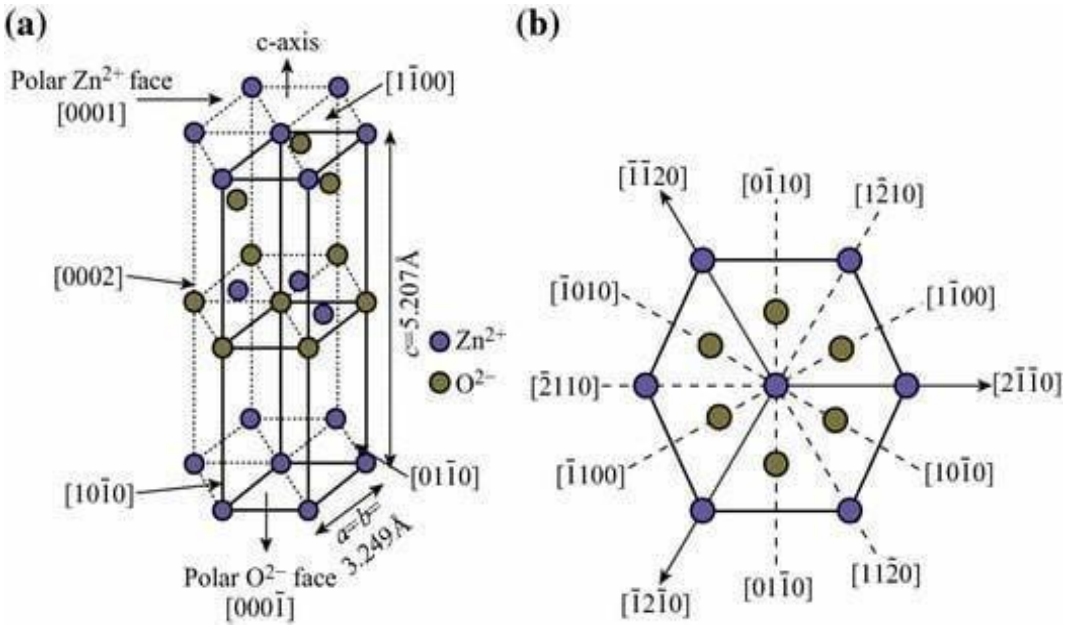


Figure I.6 : Structure wurtzite d'oxyde de zinc [27]

D'autre structure cristalline d'oxyde de zinc peut exister en plus de la structure wurtzite. Le ZnO peut se cristalliser en trois formes majeures : la phase wurtzite (hexagonale), la forme la plus stable à température et pression ambiantes, la phase blende de zinc (cubique), qui est métastable et se forme dans des conditions spécifiques, et la forme rocksalt (cubique) qui se manifeste généralement à haute pression. Parmi ces trois configurations, la phase wurtzite est la plus fréquemment rencontrée et la plus utilisée dans le domaine de la photocatalyse, grâce à sa stabilité thermodynamique. [26]

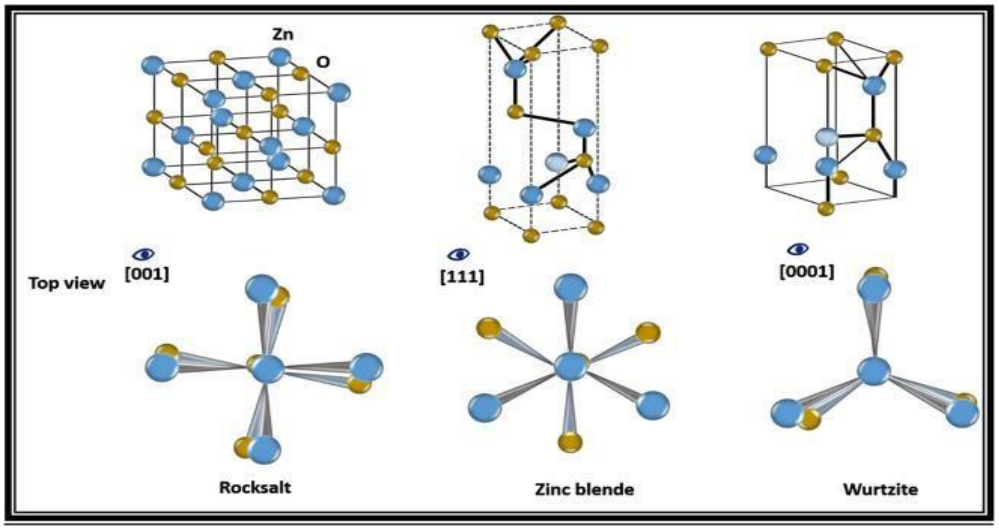


Figure I.7 : Différents structure cristallines du ZnO [26]

I.3.3. Méthodes de préparation des nanoparticules ZnO

Différentes techniques de synthèse sont employées pour la fabrication des nanoparticules de ZnO. La méthode de synthèse choisie a un impact direct sur la dimension des particules, leur forme ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. Parmi ces méthodes on trouve :

I.3.3.1. La co-précipitation

La méthode de co-précipitation, largement adoptée pour la production de matériaux nanostructures, permet de synthétiser facilement et à moindre coût des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO). La méthode de co-précipitation, largement adoptée pour la production de matériaux nanostructures, permet de synthétiser facilement et à moindre coût des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO). Dans ce processus, on prépare une solution aqueuse de sel de zinc, habituellement le nitrate de zinc hexa hydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), tout en maintenant une agitation continue. Par la suite, on introduit lentement une solution basique comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour faire augmenter graduellement le pH du milieu réactionnel (pH ≈ 10–12). Cette phase entraîne la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, qui se transforme ensuite en ZnO lors d'un traitement thermique (vieillissement et calcination). La cristallinité et la pureté sont rehaussées par une calcination à haute température, après le processus de lavage et de séchage. [20]

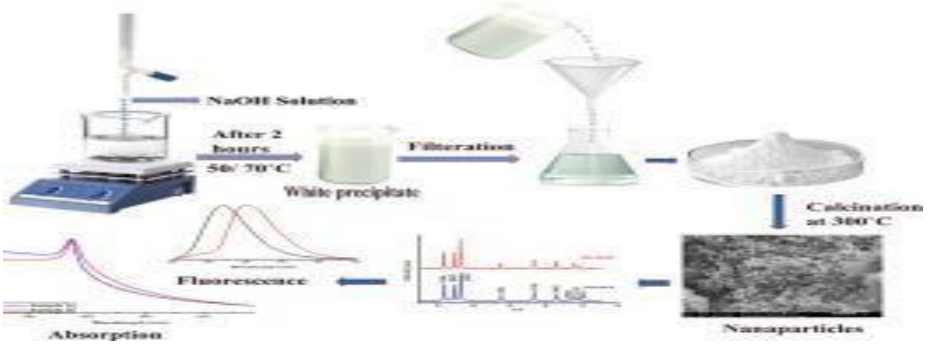


Figure I.8 : Synthèse des nanoparticules de ZnO par coprécipitation [28]

Cette méthode permet la fabrication de nanoparticules à faible coût et à température contrôlée, bien que le contrôle précis de la dimension pourrait être limité.

I.3.3.2. Méthode hydrothermale

La technique hydrothermale est un procédé de synthèse qui implique la réalisation de réactions chimiques dans un environnement aqueux à des températures et des pressions élevées, habituellement dans un autoclave hermétique (Figure I.9). Cette technique conduit à la production de nanoparticules dotées d'une excellente cristallinité, d'une grande pureté et d'une morphologie soigneusement maîtrisée. Les caractéristiques de synthèse comme la température, la pression, la durée de réaction et le pH ont un impact significatif sur les propriétés finales des matériaux produits. [22] L'inconvénient majeur de cette technique est la durée qui peut atteindre des semaines pour certains cristaux.

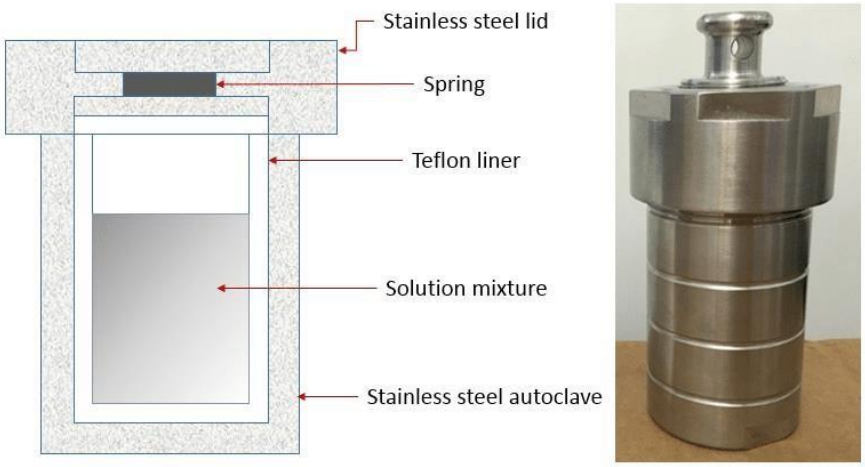


Figure I.9 : autoclave hydrothermale [23]

I.3.3.3. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est considérée comme l'une des techniques les plus utilisées pour la synthèse des matériaux nanométriques, en particulier les oxydes métalliques nanostructurés. Cette technique repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs métalliques tels que les alcoxydes ou les sels métalliques en milieu liquide. Elle permet d'obtenir des nanoparticules homogènes, de taille contrôlée et possédant des propriétés physico-chimiques adaptées à de nombreuses applications. [22]

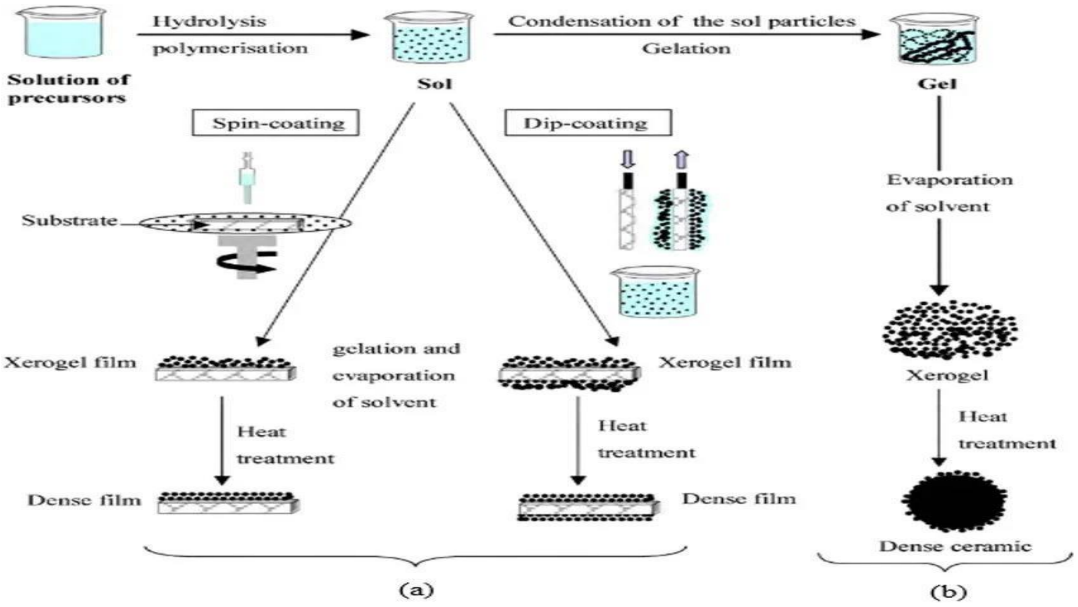


Figure I.10 : Schéma illustrant deux exemples de synthèse du ZnO par la méthode sol-gel [25]

I.3.1. Propriétés du ZnO

I.3.1.1. Propriété photo catalytique

Le ZnO est largement employé comme semi-conducteur dans le secteur de la photolyse. Il possède un gap direct large d'environ 3,37 eV à température ambiante. Sous l'influencedes rayons UV, des couples électron-trou sont créés à sa surface. Ces charges stimulent la création d'espèces réactives capables de décomposer les polluants organiques. Le ZnO est perçu comme un matériau d'avenir pour épurer les eaux et nettoyer l'environnement. [24]

I.3.1.2. Propriétés microbiologiques

Les nanoparticules de ZnO ont un effet antimicrobien vis-à-vis de diverses bactéries et certains types de champignons. Cette action est associée à la génération d'espèces réactives et à la libération d'ions Zn^{2+} capable de détériorer les celles microbiennes et de freiner leur développement. Ces caractéristiques encouragent l'emploi du ZnO dans les applications biomédicales ainsi que les matériaux antibactériens [25]

I.3.1.3. Propriétés magnétiques

Sous sa forme massive, l'oxyde de zinc (ZnO) est généralement perçu comme un matériau diamagnétique, sans montrer de caractéristiques magnétiques intrinsèques notables. Cependant, à l'échelle nanométrique, certaines recherches ont démontré l'émergence d'une faible activité magnétique, essentiellement due à la présence de défauts structuraux comme les manques d'oxygène ou les anomalies du réseau cristallin. Ces défauts ont la capacité de modifier la distribution électronique du matériau et de provoquer une réaction magnétique quantifiable. Ainsi, les caractéristiques magnétiques du ZnO sont étroitement liées à la technique de synthèse utilisée, à la dimension des nanoparticules et à la densité de défauts. Malgré leur caractère restreint, ces caractéristiques éveillent un intérêt scientifique pour l'élaboration de matériaux fonctionnels à base de ZnO.

Conclusion

Ce premier chapitre a fourni une présentation des concepts essentiels liés aux matériaux composites, en traitant de leurs composants et de leurs classifications principales, tout en soulignant leur vitalité dans divers secteurs, y compris les applications pour l'environnement. On a accordé une attention spéciale aux argiles, grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques attrayantes comme la grande surface spécifique et le potentiel d'échange ionique, sans oublier leur abondance et leur coût modique.

Chapitre II

Pollution organique et méthodes de traitement

Introduction

La pollution de l'eau par des matières organiques constitue un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. Le développement industriel et l'intensification des activités humaines ont entraîné le rejet de grandes quantités de polluants organiques dans les milieux aquatiques, notamment des colorants, des pesticides, des hydrocarbures et des produits pharmaceutiques [1]. Parfois, les procédés conventionnels de dépollution, tels que les traitements biologiques, physiques et chimiques, sont insuffisants pour éliminer efficacement les polluants organiques persistants à cause de leur grande stabilité chimique [30].

II .1. Pollution organique

II .1.1. Définition

La pollution organique est la présence de quantités excessives de matières organiques dans les eaux naturelles ou les eaux usées. Ces matières peuvent être d'origine anthropique ou naturelle et entraînent généralement une consommation importante d'oxygène dissous lors de leur biodégradation [31]. Ce déficit en oxygène perturbe l'équilibre des écosystèmes aquatiques et peut provoquer l'extinction de certains organismes.

La pollution organique est généralement évaluée à l'aide de plusieurs critères, tels que la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO), qui permettent d'estimer la charge organique présente dans l'eau [32].

II.1.2. Les principaux groupes des polluants organiques

II.1.2.1. Les Phénols

Les phénols constituent une famille de composés organiques aromatique de formule chimique C_6H_5OH, constitué d'un noyau benzénique directement lié à un groupe hydroxyle (-OH). Les phénols sont largement utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutique et pétrochimique. Leur présence dans les eaux usées est préoccupante en raison de leur forte toxicité et de leur résistance à la biodégradation. Même à faibles concentrations, ils peuvent avoir un impact significatif sur les organismes aquatiques et la qualité des ressources en eau. [34].

II.1.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques composés de plusieurs cycles aromatiques condensés. Ils proviennent principalement de la combustion incomplète de la matière organique et des activités industrielles. Ces composés se caractérisent par leur stabilité dans l'environnement, ils présentent aussi des propriétés cancérigènes et mutagènes [35].

II.1.2.3. Les composés chlorés

Les composés chlorés comprennent diverses matières organiques contenant un ou plusieurs atomes de chlore. Ils sont utilisés dans les solvants, les pesticides et les produits industriels. Leur stabilité chimique leur permet de persister longtemps dans l'environnement, favorisant ainsi leur accumulation dans les sols et les milieux aquatiques [36].

II.1.2.4. Les pesticides

Les pesticides sont des substances conçues pour lutter contre les organismes nuisibles dans les activités agricoles. Leur utilisation excessive peut entraîner une pollution des eaux de surface et souterraines. Certains pesticides sont très toxiques pour les organismes aquatiques et peuvent perturber l'écosystème aquatique [37].

II.1.2.5. Les colorants

Les colorants constituent une source importante de pollution dans les déchets industriels, notamment dans les secteurs du textile, du papier et de l'agroalimentaire. Les colorants consistent un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition), et de groupes auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène) [55].

Leur structure chimique complexe les rend souvent difficiles à éliminer par les méthodes de traitement conventionnelles. Leur rejet dans l'environnement réduit la pénétration de la lumière dans l'eau et peut avoir des effets toxiques sur les organismes aquatiques, pouvant entraîner leur mort [28].

II.1.3. Sources de la pollution organique d'eau

II.1.3.1. Eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques constituent une source majeure de pollution organique de l'eau. Elles proviennent principalement des activités quotidiennes telles que la préparation des aliments, la lessive et l'élimination des produits d'hygiène personnelle. Ces eaux usées contiennent une quantité importante de matières organiques biodégradables, de détergents, de graisses et de micro-organismes, qui dégradent la qualité des ressources en eau. Rejetées sans traitement adéquat, elles augmentent la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) des milieux aquatiques [30].

II.1.3.2. Eaux usées industrielles

Les activités industrielles produisent des eaux usées contenant divers polluants organiques, notamment des colorants, des solvants, des hydrocarbures, des produits pharmaceutiques et des composés phénoliques. La nature et la concentration de ces polluants varient selon le secteur industriel. Les industries textile, agroalimentaire, pétrochimique et pharmaceutique figurent parmi les principales sources de pollution organique de l'eau. Ces substances se caractérisent par une grande stabilité chimique et une faible biodégradabilité, ce qui rend leur élimination difficile [31].

II.1.3.3. Ruissellement agricole

Les activités agricoles contribuent également à la pollution de l'eau par la matière organique, notamment par l'utilisation intensive d'engrais et de pesticides, ainsi que par les déjections animales. Le ruissellement transporte ces substances vers les rivières, les lacs et les nappes phréatiques. La présence excessive de matière organique et de nutriments, en particulier d'azote et de phosphore, peut entraîner l'eutrophisation, provoquant une prolifération excessive d'algues et une diminution du taux d'oxygène dissous dans les milieux aquatiques [37].

II.1.4. Impact sur l’homme et l’environnement

Les composés organiques rejetés dans l’environnement présentent un risque permanent pour les êtres humain et pour l’environnement

II.1.4.1. Impact sur l'homme

La pollution organique de l'eau représente une menace importante pour la santé humaine. L'exposition aux polluants organiques peut se produire par la consommation d'eau contaminée ou via la chaîne alimentaire. Certains composés organiques persistants (COP) sont très toxiques et peuvent s'accumuler dans les organismes, entraînant des effets néfastes tels que des troubles du système nerveux, des lésions hépatiques et rénales, des perturbations endocriniennes et un risque accru de certaines maladies chroniques.

• Les effets des phénols sont des composés toxiques pouvant provoquer des irritations et affecter des organes tels que le foie, les reins et le système nerveux [34].

• Les effets des HAP ont des effets toxiques et cancérogènes, notamment en cas d'exposition prolongée [35].

• Les effets des composés chlorés peuvent s'accumuler dans l'organisme et entraîner des troubles neurologiques et hormonaux [36].

• Les effets des pesticides peuvent perturber le fonctionnement des systèmes nerveux et endocrinien et avoir des effets néfastes sur la santé humaine [37].

• Certains colorants et leurs produits de dégradation peuvent provoquer des réactions allergiques et sont toxiques pour l'homme [55].

De plus, la dégradation de la qualité de l'eau contribue à la prolifération de micro-organismes pathogènes susceptibles de provoquer de nombreuses maladies d'origine hydrique [36].

II.1.4.2. Impact sur l'environnement

- Réduction de l'oxygène dissous

La décomposition biologique de la matière organique entraîne une forte consommation d'oxygène dissous dans l'eau, pouvant provoquer l'asphyxie des organismes aquatiques [30].

- Augmentation de DBO et du DCO

La présence de grandes quantités de composés organiques entraîne une augmentation de la demande biologique en oxygène (DBO) et de la demande chimique en oxygène (DCO), reflétant la dégradation de la qualité de l'eau [31].

- Diffusion des maladies

La pollution de l'eau favorise la prolifération de micro-organismes pathogènes responsables de nombreuses maladies hydriques graves pouvant affecter la santé humaine et animale [36].

II.1.5. Différentes méthodes de traitement

L'élimination de la pollution organique dans l'eau s'effectue généralement grâce à divers procédés qui peuvent être utilisés individuellement ou conjointement pour garantir une élimination efficace des contaminants [3].

II.1.5.1. Méthodes biologiques

Les procédés biologiques utilisent des micro-organismes capables de décomposer la matière organique présente dans les eaux usées. Ces traitements peuvent être aérobies ou anaérobies, selon les conditions opératoires. Les méthodes aérobies s'effectuent en présence d'oxygène (par exemple : boues activées) tandis que les procédés anaérobies s'effectuent en absence d'oxygène [42]. Ces techniques peuvent être efficaces mais dans la majorité des cas nécessitent un temps de contact prolongé.

II.1.5.2. Méthodes physiques

Les méthodes physiques comprennent principalement la filtration (ultrafiltration, microfiltration, nanofiltration), la coagulation-floculation et l'adsorption sur des solides. Ces techniques permettent la séparation des polluants ou la transformation des polluants d'une phase à une autre phase sans altérer leur composition chimique [43].

II.1.5.3. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont utilisées lorsque les procédés physiques sont insuffisants ou comme combinaison des méthodes de traitement. Le traitement chimique implique l'utilisation de substances chimiques capables de convertir ou d'éliminer complètement les polluants organiques tels que le chlore (Cl_2), ozone (O_3) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [3].

Cependant, souvent le traitement chimique peut générer des sous-produits de dégradation cancérigènes, comme les trihalométhanes, en particulier lorsque la molécule initiale contient de l'azote ou des composés organiques chlorés qui sont plus dangereux que les molécules initiales [59].

Par conséquent, une amélioration a été introduite sur les techniques d'oxydation classiques pour les rendre plus performantes, les techniques alternatives sont appelées les procédés d'oxydation avancés (POAs).

II.2. Méthodes d'Oxydation Avancée

II.2.1. Définition

Les méthodes d'oxydation avancée (POAs) représentent un groupe de techniques physico-chimiques employées pour la purification des eaux contaminées. Ils s'appuient sur la production in situ des entités hautement réactifs, notamment les radicaux hydroxyles (OH•), qui ont la capacité d'oxyder les polluants organiques tenaces face aux méthodes traditionnelles.

Ces méthodes facilitent la conversion graduelle des composés organiques complexes en molécules plus élémentaires, pouvant conduire à leur minéralisation totale en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O). Ils conviennent particulièrement pour le traitement des eaux usées qui contiennent des colorants et des composés réfractaires [45].

II.2.2. Hydroxyles et espèces réactives

On considère que le radical hydroxyle (OH•) est l'espèce active majeure dans les POAs en raison de sa force oxydante particulièrement élevée (E° = 2,8 V). Il est marqué par une réactivité extrêmement rapide et non discriminatoire à l'égard des composés organiques.

Les modes d'attaque des polluants comprennent :

• L'extraction d'hydrogène

• L'addition sur les doubles liaisons.

• L'oxydation directe.

Réactions habituelles :

$RH + OH\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O$ **Eq (1)**

$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$ **Eq (2)**

En présence d'une irradiation lumineuse, le ZnO génère des électrons (e^-) et des trous positifs (h^+). Ces espèces réagissent avec l'eau et l'oxygène dissous pour former des radicaux

hydroxyles (OH•) et des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$), qui sont responsables de la dégradation des polluants organiques jusqu'à leur minéralisation en CO_2 et H_2O.

Ces espèces interviennent dans des processus en chaîne qui mènent à la décomposition des polluants [46].

Les méthodes d'oxydation avancée peuvent être classifiées comme méthodes homogènes ou hétérogènes selon la nature des phases existantes dans le mélange :

II.2.3. Méthodes homogènes

Dans les processus homogènes, toutes les espèces impliquées dans la réaction sont présentes dans la même phase (habituellement aqueuse), ce qui favorise les interactions entre les contaminants et les agents de l'oxydation, parmi ces méthodes on distingue [45] :

II.2.3.1. Peroxonation (H_2O_2 / O_3)

La peroxonation est une méthode qui associe l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans le but d'accroître la génération de radicaux hydroxyles.

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow OH\bullet + O_2 + HO_2\bullet \qquad \textbf{Eq (3)}$$

L'introduction de H_2O_2 facilite la rupture de l'ozone en radicaux OH•, ce qui améliore la vitesse de décomposition des polluants organiques [4].

II.2.3.2. Méthodes sono-chimiques

Ces techniques emploient les ultrasons pour provoquer un phénomène de cavitation dans le milieu liquide. Au moment de l'implosion des microbulles, des conditions extrêmes de température et de pression sont créées, ce qui provoque la décomposition de l'eau :

$$H_2O \rightarrow OH\bullet + H\bullet \qquad \textbf{Eq (4)}$$

Les radicaux générés contribuent par la suite à l'oxydation des polluants organiques [48].

II.2.3.3. Méthodes électrochimiques

Dans ce procédé, l'eau est oxydée à la surface des électrodes pour produire des radicaux hydroxyles :

$$H_2O \rightarrow OH\bullet + H^+ + e^- \qquad \textbf{Eq (5)}$$

Les espèces oxydantes produites peuvent être adsorbées à la surface de l'électrode ou se diffuser dans la solution pour interagir avec les contaminants [49].

II.2.4. Méthodes hétérogènes

Ces techniques s'appuient sur l'emploi de catalyseur solide (souvent un semi-conducteur ou un métal supporté) comme l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de titane (TiO_2), la magnétite Fe_3O_4 qui ont la capacité de produire des espèces oxydantes dans certaines circonstances (exposition à la lumière ou présence d'oxydants) [5]. A titre d'exemple on peut citer :

II.2.4.1. Système peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxyde de zinc (ZnO)

Le dispositif qui utilise le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) offre une option séduisante par rapport aux systèmes traditionnels. Le H_2O_2 a la capacité de se décomposer pour produire des radicaux hydroxyles :

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

Le ZnO sert de catalyseur en facilitant cette décomposition et en optimisant la production des espèces réactives. Ce dispositif facilite donc une décomposition plus efficace des polluants organiques dans une solution aqueuse [50].

II.2.4.2. Méthodes photocatalytiques utilisant le ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite qui peut être activé sous l'influence du rayonnement ultraviolet. Lors de l'absorption d'une énergie lumineuse suffisante, des paires électron-trou (e^-/h^+) sont générées à la surface de l'oxyde de zinc (ZnO) selon la réaction suivante :

$$ZnO + hv \rightarrow e^- + h^+ \qquad \textbf{Eq (7)}$$

Les trous positifs (h^+) réagissent avec les molécules d'eau ou les ions hydroxyles adsorbés à la surface du catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs :

$$H^+ + H_2O \rightarrow OH\bullet + H^+ \qquad \textbf{Eq (8)}$$

Simultanément, les électrons (e^-) réduisent l'oxygène dissous dans le milieu pour former des radicaux peroxydes :

$$E^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \textbf{Eq (9)}$$

Les espèces réactives générées, notamment les radicaux hydroxyles (OH•) et les radicaux peroxydes ($O_2^{\bullet-}$), participent à l'oxydation et à la décomposition progressive des polluants organiques jusqu'à leur conversion en dioxyde de carbone et en eau [6].

La figure II.1 suivante illustre le mécanisme de photocatalyse du ZnO sous irradiation UV, conduisant à la formation d'espèces réactives responsables de la dégradation des polluants organiques :

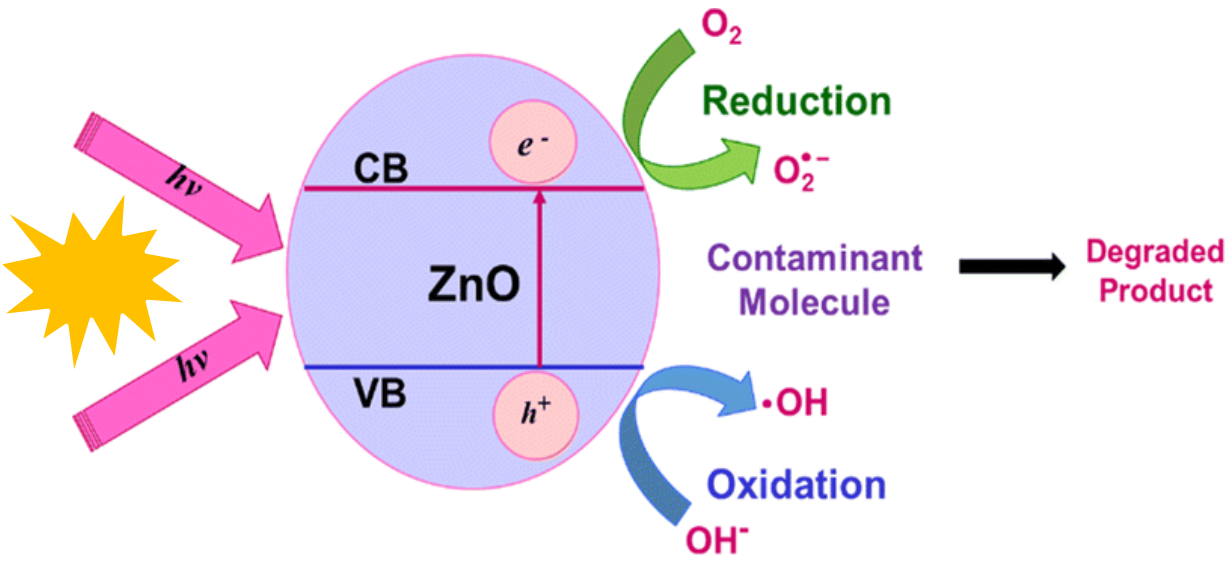


Figure II.1 : Mécanisme de photocatalyse du ZnO sous irradiation UV [53].

L'oxyde de zinc (ZnO) peut être fixé sur un substrat solide, tel que l'argile, afin de former un matériau composite aux propriétés d'adsorption et de photocatalyse intégrées. L'argile agit comme substrat d'adsorption grâce à sa grande surface spécifique et à sa capacité à fixer les polluants organiques, tandis que l'oxyde de zinc assure leur dégradation photocatalytique sous l'effet de l'irradiation lumineuse [51].

Le mécanisme de traitement repose sur la pré-adsorption des particules polluantes à la surface du composite, suivie de leur dégradation par les espèces réactives générées lors de l'exposition à l'oxyde de zinc. Ce procédé peut être représenté par la réaction globale suivante :

Polluant organique + OH• $\rightarrow$ CO_2 + H_2O +Produits intermédiaires **Eq (10)**

L'association de l'argile et de l'oxyde de zinc (ZnO) présente plusieurs avantages, notamment une grande surface spécifique, une bonne stabilité chimique, un faible coût de

préparation, une activité photocatalytique accrue et une récupération aisée du matériau après traitement [53].

Conclusion

L'association de l'oxyde de zinc à l'argile permet d'obtenir un matériau composite combinant propriétés d'adsorption et photocatalyse. Cette association favorise la dispersion du catalyseur, améliore sa stabilité et facilite sa récupération après traitement. Ainsi, le composite argile/oxyde de zinc traité apparaît comme un matériau prometteur et essentiel pour la décomposition des colorants organiques et le traitement des eaux contaminées.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Introduction

Ce travail expérimental a pour objectif la synthèse d'un matériau composite minéral composé de l'argile comme matrice et les nanoparticules d'oxyde de zinc comme renfort. Le matériau synthétisé serait par la suite utilisé comme catalyseur pour la dégradation d'un polluant organique via un procédé d'oxydation avancée en se basant sur les rayonnements solaires.

III.1. Produits et matériels utilisés

III.1.1. L'échantillon d'argile

L'argile utilisée dans cette étude provient de la zone située entre Bougzoul et Ksar El Boukhari (Figure III. 1), au sud-ouest de la province de Médée. Cette région est caractérisée par des gisements d'argile associés à des formations argilo-sableuses. Ces matériaux présentent des propriétés physico-chimiques particulières. [53].

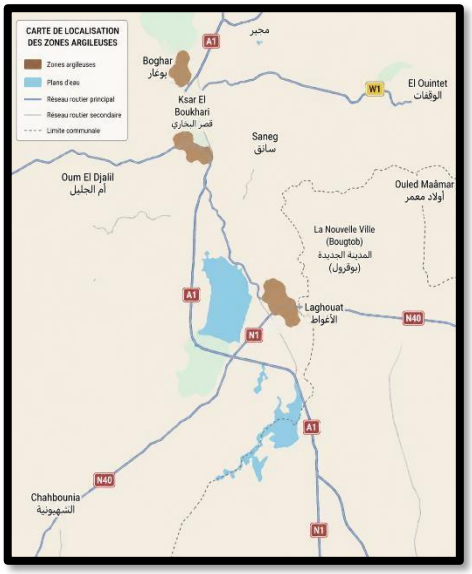


Figure III.1 : Localisation d'argile



Figure III.2: Un échantillon d'argile brute

III.1.2. Produits chimiques et matériels utilisés

III.1.2 .1. Produits chimiques

Au cours de ce travail, différents produits chimiques ont été mis en œuvre. Leurs caractéristiques analytiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau III-1) :

Tableau III. 1 : produits chimiques utilisés

Produits	**Formule**	**Masse Molaire (g/mol)**	**Provenance**	**Utilisation**
Acide Chlorhydrique	HCl (37%)	36.46	Biochem	Ajustement de pH Traitement acide d'argile
Hydroxyde de sodium	NaOH	39.99	Biochem	Préparation de composite Ajustement de PH
Acétate de zinc	$Zn(CH_3CO_2)_2.2H_2O$	219.51	Biochem	Préparation de composite
Argile locale	—	—	—	Matrice du composite Argile@ZnO
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	169,87	—	Caractérisation préliminaire de l'Argile

III.1.2 .2. Appareillage électrique

L'ensemble du matériel électrique employé dans ce travail est résumé dans le tableau suivant (Tableau III.2) :

Tableau III. 2 : Appareillage électrique utilisés

Matériel	**Marque**
Agitateur magnétique	Heidolph
Centrifugeuse	HETTICH ZENTRIFUGEN
pH-mètre	Multi Fonction
Tamiseuse	Retsch
Etuve	Memmert
Spectrophotomètre UV visible	UVmini_1240
Infrarouge	ATR-FTIR
Balance électrique	Radwag
Four de calcination	Magma therm

III.1.3. Le substrat

Dans cette étude, le colorant jaune acide AB (E 105) a été choisi comme polluant organique modèle pour évaluer les performances de composite argile/oxyde de zinc et démontrer son efficacité dans les procédés d'oxydation avancée.

Ce colorant organique appartient à la famille des colorants azoïques il était largement utilisé dans les industries textile, alimentaire et cosmétique. Il se caractérise par sa stabilité chimique, sa résistance à la biodégradation et sa persistance en milieu aqueux, ce qui complique son élimination par les procédés de traitement des eaux conventionnels.

Son utilisation est strictement interdite dans l'alimentation en Europe (depuis 1977) et aux États-Unis. C'est un additif nocif et allergisant, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Il a été impliqué dans le développement d'asthme non atopique [54].

Grâce à ces propriétés, le jaune acide AB constitue un substrat modèle pour étudier la dégradation photocatalytique des polluants organiques et évaluer l'efficacité de notre photocatalyseur à base d'oxyde de zinc [55].

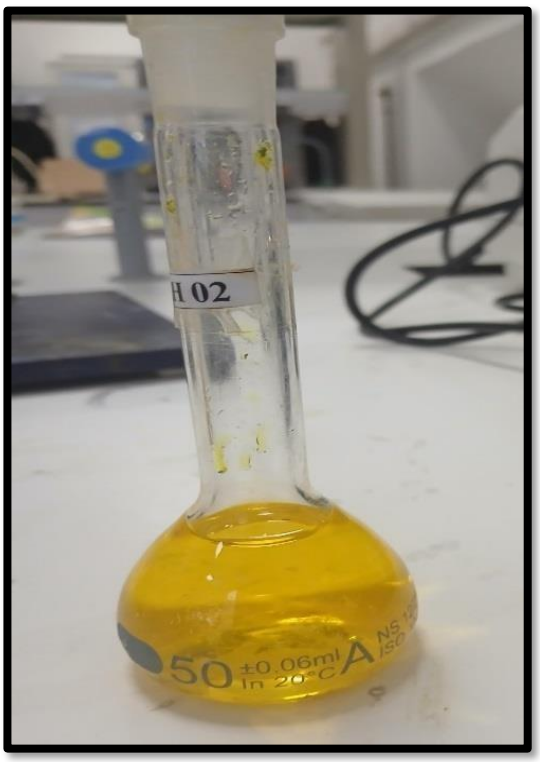


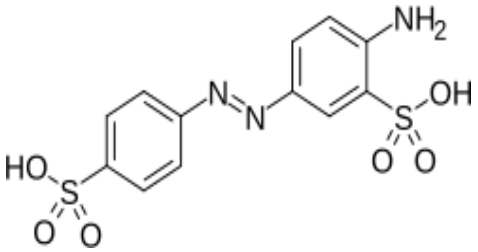
Figure III. 3 : Solution mère de JA



Figure III. 4 : Poudre de jaune acide AB

L'ensemble des Propriétés physicochimiques de jaune acide AB sont récapitulées dans le tableau suivant (Tableau III.3) :

Tableau III. 3 : Propriétés physicochimiques de jaune acide AB

Nom de compose	Jaune acide AB
Famille	Colorant azoïque
Désignation	E105
Structure chimique	
Nom chimique	4-aminoazobenzene-3,4'-disulfonic acid
Code dans Colleur Indeex	19140
Aspect	Poudre jaune
Formule brute	$C_{12}H_{11}N_3O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	357,36
$\boldsymbol{\lambda}$ Max (nm)	428
Solubilité	Bonne à 20 °C

III.2. Caractérisation préliminaire de l'Argile

Il est crucial de réaliser une caractérisation préliminaire de l'argile pour comprendre ses propriétés physiques, chimiques et minéralogiques. Voici les étapes et méthodes clés utilisées :

✓La masse volumique

Nous avons employé la méthode traditionnelle pour déterminer la densité. Une éprouvette graduée de 100 ml contenant 60 ml d'eau distillée accueille une masse de 50 g d'argile brute qui y est immergée. On mesure ensuite le volume déplacé, noté V, puis on calcule la densité en gramme par litre à l'aide de l'équation suivante :

$$P = m/v \qquad \textbf{Eq (11)}$$

✓ **Teneur en eau naturelle (H %)**

On pèse une quantité d'argile brute et on la note (m_0=200g). Suite à un séchage à 50 °C dans l'étuve, on enregistre la masse en fonction du temps de séchage, une fois la masse devient stable, elle est notée masse finale de l'échantillon (m_f=176.76g). On procède ensuite au calcul du taux d'humidité en se basant sur la formule ci-après :

$$H\ (\%) = \frac{m0 - mf}{m0} \times 100 \qquad \textbf{Eq (12)}$$

✓ **Évaluation du Ph et de la conductivité électrique**

On a préparé une suspension d'argile à 2% de concentration, qu'on a agitée pendant 24 heures à température ambiante pour favoriser la libération des ions dans la solution. Suite à l'homogénéisation, les valeurs du pH et de la conductivité électrique ont été obtenues directement en utilisant un pH-mètre et un conductimètre [12].

✓ **Identification de la présence de $CaCO_3$**

Un test à l'acide chlorhydrique peut révéler la présence de carbonates dans l'argile brute. Dans ce contexte, on a ajouté quelques gouttes d'une solution de HCl (1 M) à l'échantillon d'argile. L'apparition d'une effervescence indique la libération de dioxyde de carbone, signalant ainsi la présence de carbonate de calcium [12]. La réaction chimique mise en jeu est la suivante :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \qquad \textbf{Eq (13)}$$

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

L'identification des ions chlorure s'effectue en utilisant une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) à 1 M. L'introduction de quelques gouttes de ce réactif à l'échantillon provoque la création d'un précipité blanc, typique du chlorure d'argent (AgCl), attestant donc la présence des ions Cl^- [12]. La réaction chimique impliquée est la suivante :

$$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl_{(S)} + NO_3^- \qquad \textbf{Eq (14)}$$

✓ **Analyse granulométrique**

Le tamisage a été utilisé pour effectuer l'analyse granulométrique de l'argile, ciblant les particules dont le diamètre dépasse 45 µm. Cette technique implique de faire circuler un échantillon d'argile, préalablement asséché et minutieusement moulu, à travers une succession de tamis disposés en fonction de la taille décroissante des mailles (Figure III. 5). Les données recueillies permettent de tracer une courbe granulométrique qui illustre la répartition des particules selon leur dimension, exprimée en termes de pourcentage de masse.

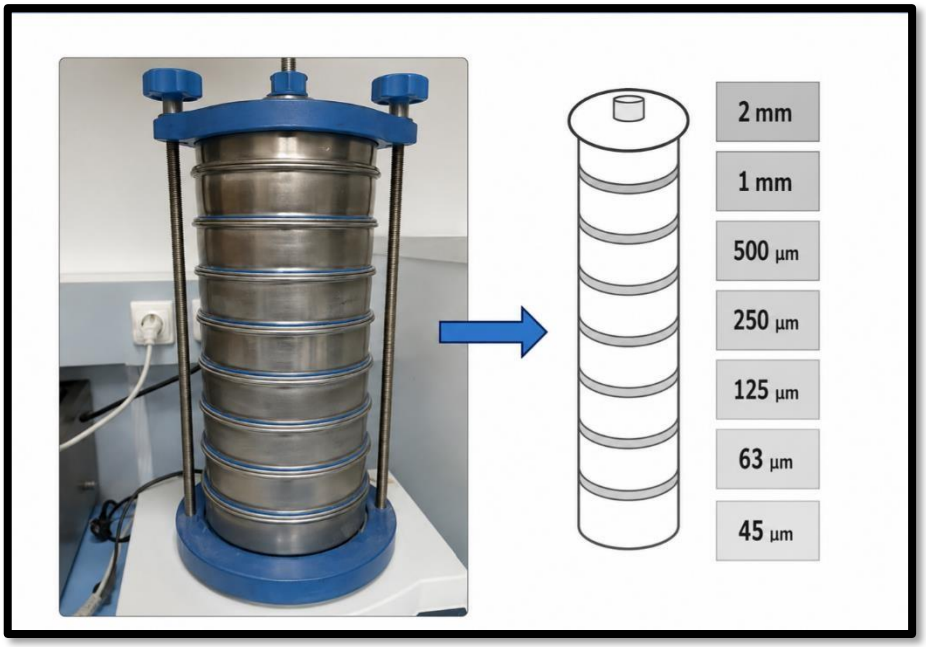


Figure III. 5 : Tamiseuse

III.3. Synthèse de composite (Argile@ZnO)

III.3.1. Traitement de l'argile

Le traitement acide des argiles est une étape indispensable avant son utilisation dans les différents processus chimiques. Le traitement acide permet l'amélioration des propriétés de l'argile telles que l'augmentation de sa surface spécifique, la libération des pores, L'échange des cations métalliques (comme le calcium ou le magnésium) par des protons hydrogène H+ confère à l'argile des propriétés acides élevées, ce qui est

idéal pour son utilisation en tant que catalyseur dans l'industrie pétrolière et chimique [56].

Le traitement a été réalisé de la manière suivante :

• Une suspension contenant 100 g d'argile et 300 ml d'eau distillée est agitée pendant une 24 heures pour favoriser la dissolution des ions.

• Une solution d'HCl à 1 M a été ajoutée progressivement pour modifier le pH de la suspension, tout en maintenant une agitation constante. Le pH de la suspension est évalué après chaque ajout jusqu'à atteindre un pH de 4.

• La suspension à pH 4 est maintenue en agitation constante pendant 24 heures pour favoriser l'échange ionique.

• L'argile a été séparée de la suspension par la centrifugation, après elle a subie plusieurs cycles de lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH devienne neutre (7). Puis, elle a été séchée pendant trois jours dans l'étuve à une température de 50 °C.

• A la fin, l'argile traitée était broyée par un mortier en porcelaine afin de réduire la taille des fragments et la poudre d'argile était tamisée à l'aide d'un tamis de très petite maille, environ 45 µm, et conservée dans un flacon hermétique.

III.3.2. Mode opératoire de préparation de composite

La préparation du matériau composite Argile@ZnO repose sur une série d'étapes visant à assurer une bonne dispersion des nanoparticules de ZnO au sein de la matrice argileuse. Les conditions opératoires, notamment l'agitation, le traitement thermique, et les rapports massiques jouent un rôle essentiel dans l'obtention d'un matériau homogène et performant. Les étapes de synthèse ci-dessous sont représentées sur la figure 6 :

a) **Le mélange :** Une quantité exacte de poudre d'argile traitée a été mise en solutions avec 50 ml d'acétate de zinc de diverses concentrations comme indiqué dans le tableau 4 (voir tableau III-4). Le mélange est maintenu sous agitation constante pendant 24 heures à température ambiante.

b) **La précipitation :** 200 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1 M est utilisée pour précipiter les cations de zinc (Zn^{2+}) sous forme d'hydroxyde de zinc ($ZnOH_2$). Ces particules s'intègrent ensuite à la structure de l'argile, notamment dans les espaces inter-foliaires

Pour cela, la solution de NaOH était introduite dans une burette et a été ajoutée goutte à goutte au mélange d'acétate de zinc et d'argile. L'ajout progressif de la solution d'hydroxyde de sodium provoque la précipitation complète des cations de zinc (Zn^{2+}). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures à température ambiante.

c) **Séparation et calcination :** Le produit blanc obtenu est séparé par centrifugation à 4600 tr/min pendant 10 minutes. Le produit est lavé trois fois à l'eau distillée. Il est ensuite calciné à 500 °C pendant 5 heures (300 min).
La calcination a pour but la décomposition thermique d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc selon la réaction en dessous et l'élimination des ions acétates :

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \qquad \textbf{Eq (15)}$$

A la fin, le matériau composite calcinée et conservé dans des boites hermétiques pour utilisation ultérieure.

Toutes les combinaisons préparées sont présentées dans le tableau III-4 :

Tableau III-4 : Les différents composites élaborés.

	Masse d'argile (g)	Concentration de l'Acétate de zinc (M)
Composite 1	1	1
Composite 2	0.5	1
Composite 3	1	0.5



Le mélange : Argile + Zn $(CH_3CO_2)_2$



La solution après la co-précipitation par NaOH



Le composite après centrifugation



Four à moufle



Le composite final

Figure III. 6 : Préparation de différents composites Argile@ZnO

III.3.3. Caractérisations des composites

La caractérisation structurale des matériaux préparés a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec accessoire de réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Cette technique d'analyse chimique rapide elle permet d'identifier des liaisons et structures moléculaires de matières solides ou liquides en les pressant simplement contre un cristal, sans nécessiter de préparation d'échantillon de KBr.

Généralement, FTIR est utilisée pour l'identification des principaux groupes fonctionnels présents dans l'argile, ainsi que dans les composés argile/oxyde de zinc préparés [57].

La spectroscopie FTIR repose sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et le matériau. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et fournit des informations sur la structure moléculaire des analytes. [58].



Figure III. 7 : Appareillage d'infrarouge

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

Afin d'évaluer les performances du matériau composite argile@ZnO, nous avons étudié son activité catalytique en étudiant la décomposition d'un colorant organique, notament le jaune acide E105.

Plusieurs tests ont été menés dans différentes conditions expérimentales afin d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de décomposition du colorant. Les expériences ont été réalisées conformément au protocole expérimental décrit dans la section correspondante.

III.4.1. Préparation et Étalonnage de jaune acide AB

Une solution étalon de jaune acide, à une concentration de 1 g/L, a été préparée en dissolvant la poudre correspondante dans 50 ml d'eau distillée. Les solutions nécessaires à l'établissement de la courbe d'étalonnage ont ensuite été obtenues par dilutions successives de cette solution jusqu'à l'obtention des différentes solutions de jaune acide souhaitées (1,2,3,4 et 5mg/l).

Le dosage des différentes solutions de jaune acide est réalisé par spectrophotomètre UV Visible de type «UVmini_1240 » représenté sur la suivante (Figure III.8) :



Figure III. 8: Spectrophotomètre UV-visible utilise

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une substance colorée en solution est directement liée à sa concentration C et à l'épaisseur l de la solution qu'elle traverse.

$$Abs = \varepsilon \times l \times C \qquad \textbf{Eq (4)}$$

Le facteur ε est connu sous le nom de coefficient d'extinction molaire. Le jaune acide présente une absorption dans le domaine visible (λmax = 428 nm). La courbe d'étalonnage effectuée est la suivante (Figure III. 9) :

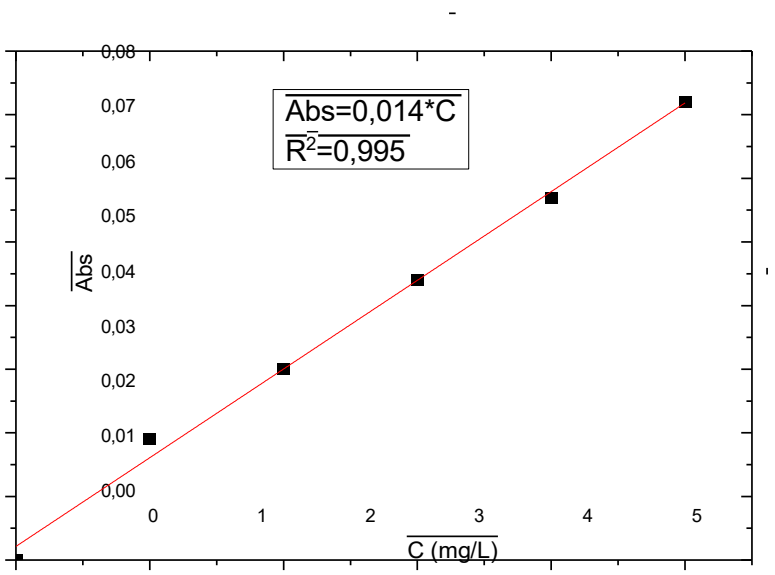


Figure III. 9 : Courbe d'étalonnage de jaune acide

III.4.2. Protocole expérimental de l'élimination de jaune acide par procédé photocatalytique en phase hétérogène

Le protocole expérimental repose sur l'optimisation de plusieurs paramètres opérationnels influençant l'efficacité du procédé, notamment :

- Le pH de la solution
- La concentration initiale de jaune acide
- La masse du composite argile@ZnO utilisé.

Le protocole suivi est le suivant :

1. Préparation des mélanges

Les mélanges réactionnels sont constitués de 100 ml d'une solution aqueuse de jaune acide AB à une concentration initiale donnée. Le pH de ces solutions est préalablement ajusté à la valeur souhaitée par ajout d'une solution de HCl ou NaOH à 0.1M.

Une masse en mg du composite Argile@ZnO est ajoutée aux solutions. Les mélanges sont soumis à une agitation magnétique pendant une heure à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre entre l'adsorption et la désorption.

2. Initiation de la réaction

La réaction de décomposition est initiée par exposition des mélanges à la lumière solaire naturelle sous agitation continue. Ceci permet la photo activation de l'oxyde de zinc et la génération des espèces réactives responsables de la décomposition du colorant.

3. Échantillonnage

Des échantillons de 5 ml sont prélevés à intervalles réguliers (chaque heure) afin de suivre la progression de la décomposition du colorant au cours du temps.

4. Séparation du catalyseur

Les échantillons prélevés sont centrifugés pendant 15 minutes à 4 600 tr/min afin d'assurer une séparation efficace du composite Argile@ZnO de la solution aqueuse.

5. Analyse de la solution

L'absorbance de la solution de surnageant est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant Jaune acide (λ = 428 nm) par spectroscopie UV-visible.

6. Évaluation de l'efficacité

Le rendement de décomposition est déterminé selon la relation suivante :

$$R = \frac{DO\ (initiale) - DO(finale)}{DO\ (initiale)} \times 100 \qquad \textbf{Eq (4)}$$

Où :

$DO_{initiale}$: représente l'absorbance initiale

DO_{finale} : représente l'absorbance mesurée au moment de prélèvement.



Mode opératoire



Solution de surnageant

Figure III. 10 : Mode opératoire de la réaction

III.4.3. Étude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de l'élimination

1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans les processus photocatalytiques, influençant à la fois la surface spécifique du catalyseur et la composition des espèces réactives. Dans cette étude, le pH des solutions de colorant jaune acide a été ajusté à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH), à différents valeurs (3, 4, 5, 6, 7 et 8). Tout en maintenant une concentration initiale de colorant constante. Les expériences sont réalisées selon le protocole décrit précédemment.

2. Effet de la concentration initiale de jaune acide AB

L'effet de la concentration initiale de colorant sur le rendement photocatalytique a été étudié à un pH optimal prédéterminé. Des solutions de différentes concentrations

(1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 et 50 mg/L) ont été préparées, puis mélangées à une quantité fixe de composite.



Figure III. 11 : L'effet de la concentration initiale de JA

3. Effet de masse de composite

La masse du composite Argile@ZnO influence de manière significative la dégradation du colorant. Des masses de : 50, 75, 125 et 150 mg ont été sélectionnées. Tous les autres paramètres expérimentaux ont ensuite été maintenus constants afin d'évaluer l'effet de la masse du composé seule sur le rendement de dégradation.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats de ce travail. Premièrement, les propriétés physico-chimiques de l'argile brute sont discutées. Également, nous discutons la préparation des matériaux composites Argile@ZnO et les résultats de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR),

Deuxièmement, les performances du matériau composite sélectionné pour l'élimination du colorant jaune acide AB par photocatalyse seront évaluées. L'effet de différents paramètres opératoires, tels que le pH, la concentration initiale du colorant et la masse du composite, sera étudié afin de déterminer les conditions optimales de dégradation du polluant et d'évaluer l'efficacité du composite préparé.

IV.1. Caractérisation préliminaire de l'argile

IV.1.1. Caractérisation physico-chimique

Le tableau IV-1 présente les résultats préliminaires de la caractérisation physico-chimique de l'argile.

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

Paramètre	Résultats
La masse volumique (kg/L)	2.63
Teneur en eau naturelle %	11.62
pH	8.34
La conductivité électrique (ms)	49.5
Test de présence de $CaCO_3$	Présence de $CaCO_3$
Test de présence de Cl^-	Présence de Cl^-

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons déduire les …sur ce matériau argileux :

1. La densité obtenue (2,63 kg/L) indique un minéral homogène et intégré, une qualité qui se situe dans la plage optimale pour les aluminosilicates [60]. Ceci est particulièrement important pour le contrôle du matériau lors des processus d'exploitation.

2. Teneur en eau naturelle (11,62 %), cette valeur contribue à comprendre la plasticité de l'argile et son comportement vis-à-vis de l'eau aussi son aptitude au gonflement et changement de volume.

3. La valeur du pH=8.34 est revenue à un niveau normal. Ce minéral présente souvent l'apparition de certains sels, ce qui peut montrer un pH alcalin.

4. la conductivité électrique 49,5 mS^2/s, ceci reflète la teneur en minéraux du matériau argileux et sa capacité à libérer des ions dans le milieu aqueux.

5. La présence de carbonate de calcium $CaCO_3$ dans l'échantillon indique que la surface nécessite également un traitement avant utilisation dans la préparation du composite.

6. Les chlorures Cl^- testés indiquant la présence de sels minéraux dissous. L'origine de ces ions peut être liée à la nature de région.

IV.1.2. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des particules d'argile a été établie à partir des matériaux bruts séché et broyé. Le résultat est représenté sur la figure suivante (Figure IV.1) :

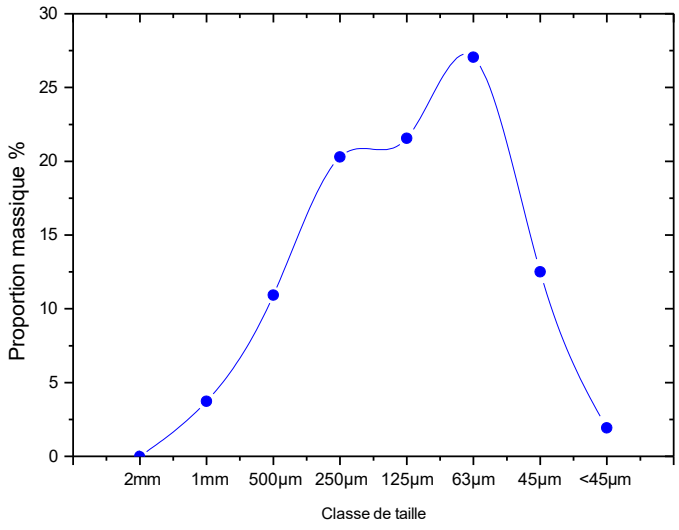


Figure IV. 1 : Distributions granulométriques de l'argile

La distribution granulométrique obtenue révèle que l'argile étudiée présente une fines. Les pourcentages les plus élevés de particules ont été enregistrés dans la gamme de 125 à 63 µm, indiquant une présence significative de petites particules.

Cette distribution est particulièrement avantageuse pour le développement du composite Argile@ZnO, car les particules fines offrent des surfaces spécifiques plus importantes pour le matériau synthétisé. Par conséquent la texture est relativement adaptée aux applications de dépollution, où les caractéristiques de surface jouent un rôle primordial et également dans la catalyse hétérogène

IV.1.3. Caractérisation (FTIR)

La caractérisation ATR-FTIR de l'argile traitée par l'acide chlorhydrique (HCl) a été réalisée. Le spectre infrarouge obtenu est présenté sur la figure suivante (Figure IV.2) :

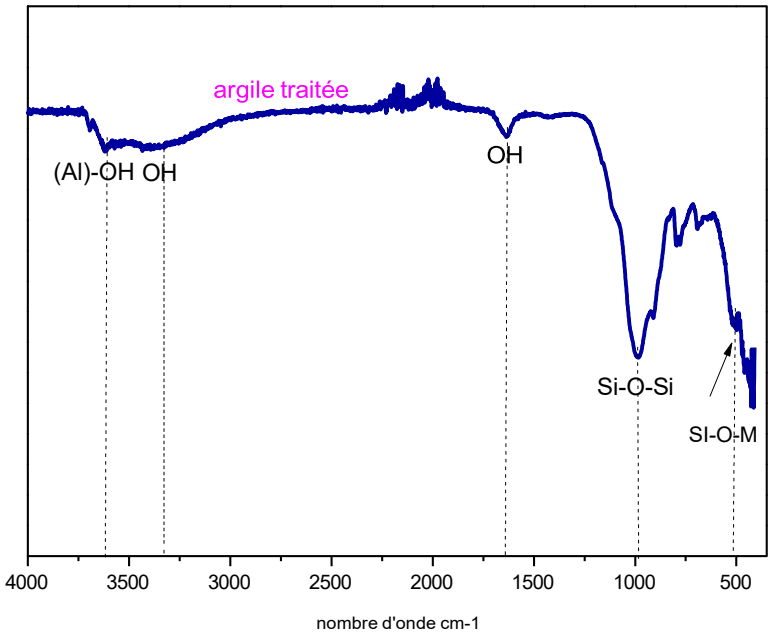


Figure IV. 2 **:** Spectre infrarouge d'argile traitée

L'analyse du spectre met en évidence les principales bandes caractéristiques de la structure aluminosilicatée de l'argile.

La bande d'absorption la plus intense est observée aux environs de 1000 cm^{-1}. Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si–O–Si des couches

tétraédriques des silicates, ce qui confirme la présence du réseau silicaté et la conservation de la structure fondamentale de l'argile après traitement [57].

Les bandes observées dans la région comprise entre 800 et 500 cm^{-1} sont associées aux vibrations de déformation des liaisons Si–O et Al–O–Si, caractéristiques des matériaux aluminosilicatés [57,61].

L'absence de la bande située autour de 1420 cm^{-1}, généralement attribuée aux ions carbonates (CO_3^{2-}), indique l'élimination d'une grande partie des impuretés carbonatées après traitement. Cette disparition peut être expliquée par la dissolution des carbonates sous l'effet de l'attaque acide [57].

Par ailleurs, les bandes relatives aux groupements hydroxyles et à l'eau adsorbée apparaissent très faibles dans la région comprise entre 3200 et 3700 cm^{-1}, ce qui traduit une diminution de la teneur en eau interfoliaire et en eau adsorbée à la surface de l'argile après traitement [62].

Ces résultats montrent que le traitement appliqué préserve la structure aluminosilicatée du matériau. Cette modification favorise généralement l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique [57,62].

IV2. Synthèse et caractérisation de composite Argile@ZnO

Les matériaux composites préparés sont représentés sur la figure en dessous (Figure IV 3), l'examen macroscopique révèle une structure homogène des trois poudres obtenues, la couleur est plus au moins foncée :



Figure IV 3 : Les 3 composites préparés

Avant de réaliser une exploitation des spectres ATR-FTIR des trois composites obtenus, il était nécessaire d'exploiter et analyser le spectre d'oxyde de zinc pur préparé par co-précipitation d'acétate de zinc par l'hydroxyde de sodium (NaOH) et calciné dans les mêmes conditions à 500 °C, afin de définir les bandes caractéristiques de ce dernier. Le spectre ainsi obtenu est représenté sur la figure suivante (Figure IV.4)

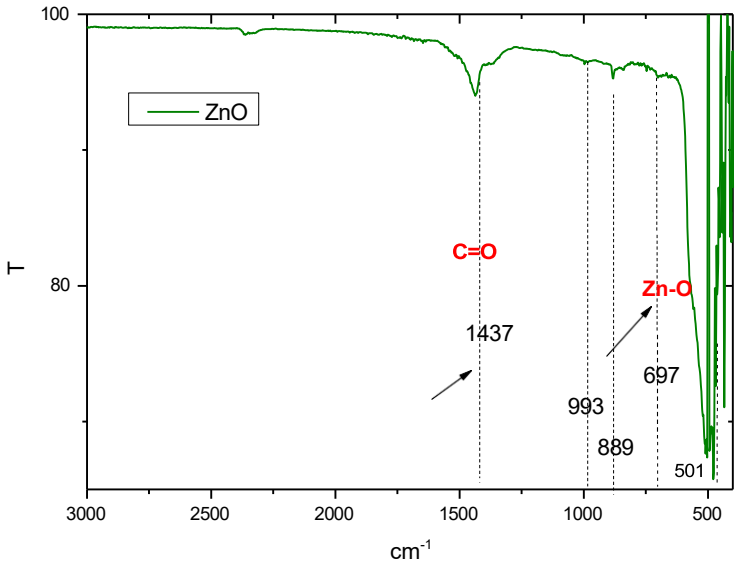


Figure IV. 4 **:** Spectre infrarouge de ZnO

Les oxydes métalliques présentent généralement une absorption dans la région en dessous de 1000 cm^{-1}, La bande caractéristique la plus importante apparaît dans la région 400–600 due aux vibrations interatomiques. Les pics à 501, 697 et 889 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation et à la déformation de la liaison Zn–O. Cette bande confirme la formation de l'oxyde de zinc après la synthèse. La bande à 1437 cm^{-1} correspond à la liaison C=O de l'acétate de zinc [63].

IV.2.1. Caractérisation FT-IR de composite ZnO@argile

La caractérisation ATR-FTIR de ZnO et des composite 1,2 et 3 a été réalisée. Les spectres infrarouges obtenus sont illustrés dans la figure en dessous :

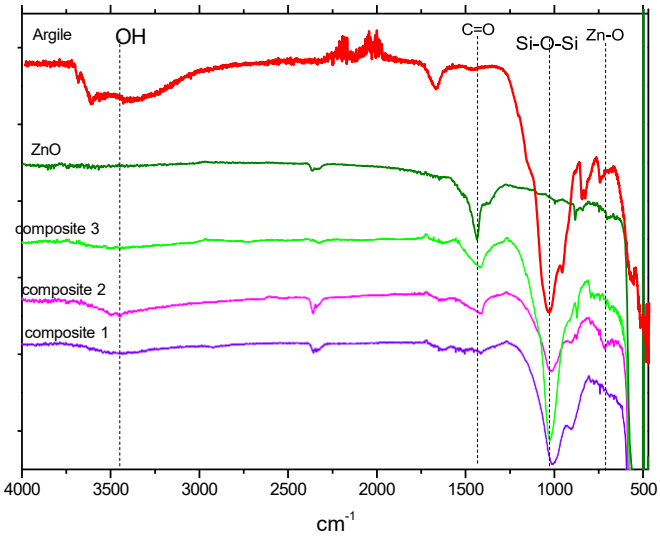


Figure IV.5 **:** Spectre infrarouge de des différents composites

Interprétation des courbes :

La comparaison des spectres FTIR de l'argile traitée et des composites préparés (Comp 1, Comp 2 et Comp 3) montre la conservation de la bande caractéristique du réseau silicaté autour de 1000 cm^{-1}, attribuée aux vibrations de la liaison Si–O–Si. Cette observation indique que la structure fondamentale de l'argile est préservée après l'incorporation de l'oxyde de zinc.

Par ailleurs, l'apparition et/ou le renforcement d'une bande dans la région comprise entre 500 et 800 cm^{-1} dans les matériaux composites préparés est attribuée aux vibrations caractéristiques de la liaison Zn–O, confirmant la présence de l'oxyde de zinc au sein de la matrice argileuse [65,66]. En plus, le pic caractéristique à l'oxyde de zinc à 1437 cm^{-1} est présent dans le composite 2 et 3

La comparaison des différents composites montre que le composite 2 présente les bandes les plus caractéristique du ZnO, et de l'argile ainsi qu'une meilleure définition des pics par rapport aux autres échantillons. Cette observation suggère une meilleure incorporation des particules d'oxyde de zinc et une interaction plus importante avec la surface de l'argile. Ces résultats permettent de considérer cette préparation comme la plus efficace pour l'obtention du composite argile@ZnO.

L'ensemble de ces observations confirme la formation du composite argile@ZnO et met en évidence l'influence de la méthode de préparation sur la stabilité et la dispersion de l'oxyde de zinc dans la matrice argileuse.

IV.3. Etude de l'activité catalytique de composite : élimination de jaune acide AB par photocatalyse en phase hétérogène

IV.3.1. Effet de PH

Le pH est un paramètre fondamental dans les processus photocatalytiques. Des essais de dégradation du jaune acide ont été réalisés dans différents milieux réactionnels. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

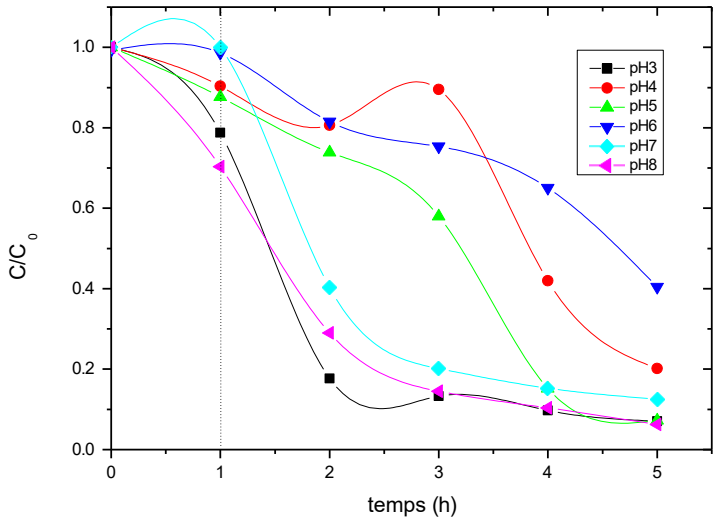


Figure IV. 6 : Effet de pH de milieu (10mg/L de JA,100 mg de composite argile@ZnO, T ambiante)

• À pH 3 (milieu acide)

Le milieu acide présente une dégradation rapide. Nous avons observé une diminution rapide de la concentration relative du colorant Jaune acide durant les premières heures d'irradiation, atteignant des valeurs très faibles en fin d'expérience (0.07). Ce comportement est considéré comme favorable aux réactions photocatalytiques et indique une meilleure interaction entre le colorant et la surface du composé.

• À pH 4,5, 6 (milieu faiblement acide)

La dégradation du colorant est moins significative qu'à pH 3. Le rapport (C/C_0) diminue progressivement au fil du temps, indiquant une activité photocatalytique non satisfaisante. Cela suggère que les conditions de réaction deviennent moins favorables, bien que le processus de dégradation demeure faisable.

• À pH 7,8 (milieu basique)

En milieu basique, la diminution de rapport (C/C_0) du colorant est plus prononcée. Les courbes obtenues indiquent une vitesse de dégradation plus rapide qu'en milieux acide et faiblement acide. Cette tendance reflète une augmentation de l'efficacité du système photocatalytique avec l'élévation du pH. Ainsi, les résultats montrent que le milieu basique offre des conditions optimales pour la dégradation du colorant Jaune acide par le composite argile@oxyde de zinc.

Ces résultats confirment l'influence significative du pH légèrement basique sur les performances photocatalytiques de l'oxyde de zinc. Le pH 8 a été sélectionné comme pH optimal le plus adaptés à l'élimination du colorant Jaune acide avec une élimination de 93%.

IV.3.2. Effet de concentration initiale de colorant

Afin d'évaluer l'influence de la concentration initiale du colorant Jaune acide sur les performances photocatalytiques du composite argile/oxyde de zinc, plusieurs tests ont été menés en faisant varier la concentration du colorant dans le milieu réactionnel. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous :

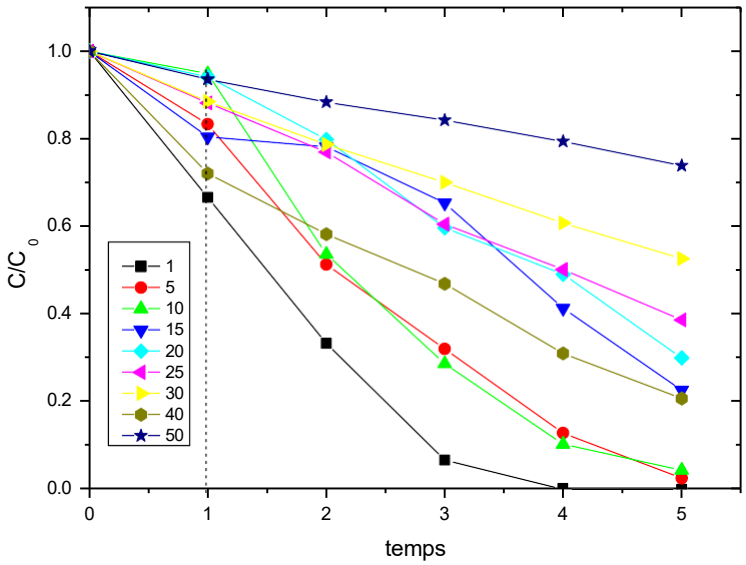


Figure IV. 7 : Effet de concentration de JA

Les résultats montrent que la concentration initiale du colorant Jaune acide affecte significativement l'efficacité du processus photocatalytique. Pour toutes les concentrations étudiées, une diminution progressive de rapport C/C_0 du colorant a été observée une fois les solutions sont exposées aux rayons solaires.

Cependant, les meilleures performances ont été enregistrées aux concentrations les plus faibles (1,5 et 10 mg/L), où la dégradation était plus rapide et plus marquée.100% d'élimination de 1mg/L au bout de 4h et 100% d'élimination de 5 et 10 mg/L au bout de 5h. L'augmentation de la concentration à 20 et 30 mg/L a entraîné une diminution progressive du rendement, indiquant une baisse d'efficacité du système. Cette diminution s'est accentuée à concentration de 50 mg/L, où le rapport C/C_0 de colorant est resté plus élevée dans les 5h d'exposition au soleil.

Ce comportement est attribué à l'augmentation du nombre de molécules de colorant dans le milieu réactionnel, ce qui accroît la compétition sur la surface catalyseur. De plus, des concentrations élevées peuvent limiter la pénétration de la lumière dans la solution, réduisant ainsi l'efficacité du processus photo catalytique [67]. Par conséquent, les résultats obtenus mettent en évidence une relation inverse entre la concentration initiale du colorant jaune solide et la vitesse de dégradation, les concentrations les plus faibles offrant des durées plus courte de traitement.

IV33. Ordre de la réaction

La modélisation cinétique de la réaction photocatalytique (Figure IV.8) révèle une réaction d'ordre « 1 ». Le modèle cinétique de premier ordre est défini par l'équation suivante :

Ln ($[C]/[C_0]$) = $-kt$ Où C_0 et C sont les concentrations initiales et au moment t

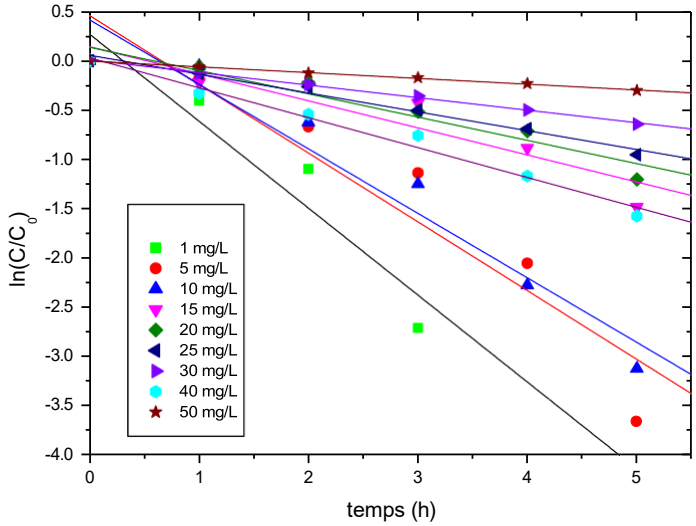


Figure IV. 8 : modèle cinétique de premier ordre

Les coefficients de corrélation obtenus et les constantes de vitesse apparentes sont représentés sur le tableau suivant :

	R^2	K app (h^{-1})
1	0.865	0.881
5	0.867	0.697
10	0.929	0.654
15	0.843	0.247
20	0.916	0.235
25	0.979	0.191
30	0.997	0.127
40	0.978	0.303
50	0.996	0.058

Les coefficients de corrélation obtenus sont dans l'ensemble supérieurs à 0.9, ce qui indique que ce modèle cinétique est adapté aux réactions de dégradation de Jaune acide AB sur la surface de catalyseur Argile@ZnO. Donc comme conclusion, on peut dire que la réaction est d'ordre 1.

IV.3.4. Effet de la masse du composite

Afin d'évaluer l'influence de la masse du composite Argile@ZnO sur l'efficacité du procédé photocatalytique, plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier la quantité de catalyseur ajoutée au milieu réactionnel. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante :

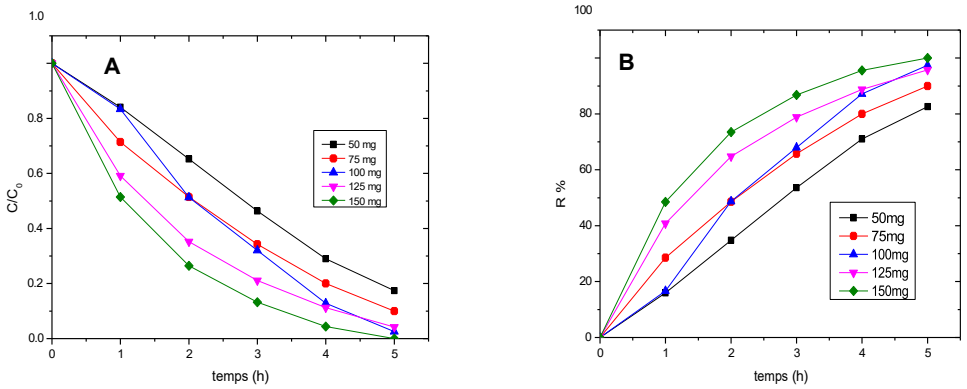


Figure IV. 9 : Effet de catalyseur sur la dégradation du JA par procédé de photocatalyse, (A) :C/C_0 =f(h), (B) : R%=f(h) ; pH=8, C=5 mg/L)

Les résultats présentés démontrent que la masse du composite argile/oxyde de zinc influence significativement l'efficacité de la dégradation photocatalytique du colorant Jaune acide. Pour toutes les masses étudiées, une diminution progressive de la concentration relative (courbe A) du colorant a été observée au cours du temps d'irradiation, témoignant de l'efficacité du matériau pour éliminer le contaminant. Cependant, cette diminution est plus marquée avec l'augmentation de la masse du composite.

En effet, les courbes correspondant aux masses de 125 mg et 150 mg montrent une augmentation plus rapide et des rendements plus élevés (courbe B) que celles obtenues pour les masses de 50 mg ,75 mg et 100mg. A titre d'exemple, au bout de 3 heures, le rendement est supérieur à 85% et 75% respectivement pour les masses de 150 et 125

mg respectivement.

Cette amélioration est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles à la surface du composite, ce qui renforce les interactions entre le matériau et les molécules de colorant. Cela peut se détecter sur les deux courbes (A, B) à la première heure de contact colorant –catalyseur avant l'exposition aux soleils, ou le phénomène d'adsorption était prononcé avec l'augmentation de masse initiale de catalyseur (Argile@ZnO).

De plus, l'effet de la masse s'accentue avec l'augmentation du temps de contact, reflétant l'influence combinée de ces deux facteurs sur les performances du procédé. Plus la masse du composite est élevée, plus l'efficacité de dégradation est importante.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le développement de matériaux innovants capables d'éliminer efficacement les substances persistantes est devenu un défi scientifique ces dernières années. Cette étude a abordé cette problématique avec l'objectif de la synthèse d'un matériau composite à base d'argile locale et d'oxyde de zinc (ZnO) par une méthode de chimie douce « la coprécipitation ».

L'argile utilisée avait une taille des particules majoritairement dans la classe de 63µm. Elle a subi un prétraitement par acide minéral pour améliorer ses propriétés physico-chimiques et libérer sa surface pour faciliter l'insertion des nanoparticules dans son espace interfolier

Le matériau composite obtenu caractérisé par ATR-FTIR a montré la conservation de la structure microscopique d'argile, avec l'apparition des principaux pics d'oxyde de zinc à l'intérieure de structure

L'introduction de ce matériau élaboré dans un procédé de photocatalyse hétérogène a montré son efficacité avec minimum de réactif et sous la lumière solaire. Les résultats trouvés révèlent un rendement d'élimination de 100% en milieu légèrement alcalin (pH 8) pour des concentrations en colorant allant de 1 à 10 mg/L au bout de 5 h avec seulement 100 mg de catalyseur. Pour des concentrations plus élevées, un temps de contact plus longs et une masse de catalyseur plus grande sont nécessaires. L'étude cinétique aussi a montrée que la réaction est d'ordre 1 par rapport au colorant.

Perspectives

Comme perspectives de ce travail on propose premièrement la caractérisation de matériau préparé par des méthodes avancées comme :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la phase cristalline de ZnO et la taille des cristallites en nm
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour étudier la stabilité de ce matériau vis-à-vis la température
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour analyser la surface et la forme des nanoparticules de ZnO
- La BET pour déterminer la surface spécifique de catalyseur

En deuxième lieu, une étude détaillée sur l'adsorption de colorant sur la surface de catalyseur doit être réaliser pour déterminer l'isotherme adéquat et modéliser la cinétique hétérogène par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Bibliographies

.

[1] Ahmed S., Rasul M.J., Brown R., Hashib M.A., « Water Pollution and Treatment Technologies », Environmental Chemistry Letters, vol. 18, pp. 1801–1821, 2020.

[2] Forgacs E., Cserháti T., Oros G., « Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review », Environment International, vol. 30, n° 7, pp. 953–971, 2004.

[3] Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 5e édition, McGraw-Hill Education, New York, États-Unis, 2014.

[4] Karim Khan, abcd Ayesha Khan Tareen, Muhammad Aslam, Renheng Wang, Yupeng Zhang, Asif Mahmood, Zhengbiao Ouyang, Han Zhang and Zhongyi Guo, Recent developments in emerging twodimensional materials and their applications, Journal of Materials Chemistry C,2019.

[5] Wang Z.L., « Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications », Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, n° 25, pp. R829–R858, 2004.

[6] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », Chemical Reviews, vol. 95, n° 1, pp. 69–96, 1995.

[7] Bergaya F., Lagaly G. (Eds.), Handbook of Clay Science, 2e édition, Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 2013.

[8] Herrmann J.-M., « Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants », Catalysis Today, vol. 53, n° 1, pp. 115–129, 1999.

[9] Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., « Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review », Water Research, vol. 44, n° 10, pp. 2997–3027, 2010.

[10] Callister W.D., Rethwisch D.G., Materials Science and Engineering: An Introduction, 10e édition, Wiley, Hoboken, New Jersey, États-Unis, 2018.

[11] Chawla K.K., Composite Materials: Science and Engineering, 3e édition, Springer, New York, États-Unis, 2012.

[12] Younga R.F.E., Gadouri R., « Conception et utilisation d'un matériau composite minéral à nanoparticules », Mémoire de Master, Université Yahia Farès de Médéa, Algérie, 2025.

[13] Mallick P.K., Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, 3e édition, CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis, 2007.

[14] Guesmi A., « Généralités sur les matériaux composites », Mémoire de Master 2 en Mécanique Avancée, Université 8 Mai 1945 de Guelma, Algérie, 2015.

[15] Bourbia I., Ouali A., « Analyse numérique du comportement mécanique des ponts renforcés par matériaux composites », Mémoire de Master, Faculté des Sciences de l'Ingéniorat, Département de Génie Mécanique, Université Badji Mokhtar d'Annaba, Algérie, 2021–2022.

[16] Benguella B., « Adsorption des métaux lourds sur un adsorbant naturel : application aux argiles du groupe smectite », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2009.

[17] Kumari M., Mohan C., « Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties », dans Clay Minerals – Properties and Applications, IntechOpen, pp. 1–29, 2021.

[18] Bellouti R., Zekrifa K., « Élaboration d'un composite argile–nanoparticules de fer : application pour la dégradation d'un polluant par oxydation avancée », Mémoire de Master, Faculté des Sciences, Département des Sciences de la Matière, Université Yahia Farès de Médéa, Algérie, 2024.

[19] Kafi B., « Préparation et caractérisation de bentonite modifiée par polyoxométallate : application à l'adsorption du bleu de méthylène », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar d'Annaba, Algérie, 2019.

[20] Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H., « A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices », Journal of Applied Physics, vol. 98, n° 4, article 041301, 2005.

[21] Bchellaoui N., « Élaboration par voie microfluidique de microcapsules monodisperses de verre de silice à caractéristiques morphologiques et optiques contrôlées », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay et Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie, 2017.

[22] Byrappa K., Yoshimura M., « Hydrothermal Technology for Nanotechnology », Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 53, pp. 117–166, 2007.

[23] Sara M., « Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes », Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, Algérie, 2023.

[24] Raghupathi K.R., Koodali R.T., Manna A.C., « Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles », Langmuir, vol. 27, n° 7, pp. 4020–4028, 2011.

[25] Ayoub I., Kumar V., Abolhassani R., Sehgal R., Sharma V., Swart H.C., Mishra Y.K., « Advances in ZnO Manipulation of Defects for Enhancing Their Technological Potentials », Nanotechnology Reviews, vol. 11, n° 1, pp. 575–619, 2022.

[26] Klingshirn C., « ZnO: From Basics Towards Applications », Physica Status Solidi (b), vol. 244, n° 9, pp. 3027–3073, 2007.

[27] Mohan A.C., Renjanadevi B., « Reaction Temperature-Based Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Co-Precipitation Method: Detailed Structural and Optical Characterization », Optik, vol. 243, article 167506, 2021.

[28] Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des Sciences de l'Eau, vol. 24, n° 3, pp. 209–238, 2011.

[29] Chapman D., Water Quality Assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring, UNESCO, Londres, Royaume-Uni, 1996.

[30] Bitton G., Wastewater Microbiology, 3e édition, Wiley-Liss, Hoboken, New Jersey, États-Unis, 2005.

[31] Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4e édition, McGraw-Hill, New York, États-Unis, 2003.

[32] Spellman F.R., Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis, 2013.

[33] Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A., « Synthetic Organic Dyes as Contaminants of the Aquatic Environment and Their Implications for Ecosystems: A Review », Science of the Total Environment, vol. 717, article 137222, 2020.

[34] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Phenol, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, États-Unis, 2008.

[35] International Agency for Research on Cancer (IARC), Some Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 92, Lyon, France, 2010.

[36] World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking-Water Quality, 4e édition, Genève, Suisse, 2017.

[37] World Health Organization (WHO), Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture, Genève, Suisse, 2020.

[38] Kant R., « Textile Dyeing Industry: An Environmental Hazard », Natural Science, vol. 4, n° 1, pp. 22–26, 2012.

[39] Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., « The Effect of Operational Parameters on Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pollutants in Wastewater: A Review », Journal of Environmental Management, vol. 261, article 110265, 2020.

[40] Alloway B.J., Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability, Springer, Dordrecht, Pays-Bas, 2013.

[41] Gupta V.K., Suhas, « Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review », Journal of Environmental Management, vol. 90, n° 8, pp. 2313–2342, 2009.

[42] Féron J.M., « Traitement biologique anaérobie », Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés, Paris, France, 2000.

[43] Shah J., Jan M.R., Khitab F., « Sonophotocatalytic Degradation of Textile Dyes over Cu-Impregnated ZnO Catalyst in Aqueous Solution », Process Safety and Environmental Protection, vol. 116, pp. 149–158, 2018.

[44] Gupta V.K., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Suhas, « Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment », Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol. 39, n° 10, pp. 783–842, 2009.

[45] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., « Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: A Review », Water Quality Research Journal of Canada, vol. 44, n° 4, pp. 321–340, 2009.

[46] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F., « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », Revue des Sciences de l'Eau, vol. 22, n° 4, pp. 535–564, 2009.

[47] Fassi S., « Élimination de deux colorants par techniques photochimiques et sonochimiques », Mémoire de Master, Université de Batna, Algérie, 2014.

[48] Trabelsi S., « Étude du traitement des lixiviats par procédés d'oxydation avancée », Thèse de Doctorat, Université de Tunis El Manar, Tunisie, 2015.

[49] Hamoud H.I., « Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles », Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2015.

[50] Kumar S.G., Rao K.S.R.K., « Zinc Oxide Based Photocatalysis: Tailoring Surface–Bulk Structure and Related Interfacial Charge Carrier Dynamics for Better Environmental Applications », RSC Advances, vol. 5, pp. 3306–3351, 2015.

[51] Fadillah G. et al., « Magnetic Iron Oxide/Clay Nanocomposites for Adsorption and Catalytic Oxidation in Water Treatment Applications », Journal of Water Process Engineering, vol. 38, 2020.

[52] Sabouni R. et al., « Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using ZnO-Based Materials », Environmental Science and Pollution Research, vol. 26, pp. 8704–8721, 2019.

[53] Bakhtiar A., « Développement de photocatalyseurs à base d'argile pour l'élimination de la pollution organique des solutions aqueuses », Thèse de Doctorat, Université de Lille et Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, 2022.

[54] Sigma-Aldrich, Statement of Hazardous Nature: 4-Amino-1,1'-Azobenzene-3,4'-Disulfonic Acid, Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne, 2021.

[55] Benkhaya S., Mrabet S., El Harfi A., « A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes », Inorganic Chemistry Communications, vol. 115, article 107891, 2020.

[56] Djelloul A., Bensmaili A., « Acid Activation of Clay Minerals and Their Applications in Environmental Remediation », Applied Clay Science, vol. 215, article 106321, 2022.

[57] Madejová J., « FTIR Techniques in Clay Mineral Studies », Vibrational Spectroscopy, vol. 31, n° 1, pp. 1–10, 2003.

[58] Hussain A., Al-Hadeethi Y., Umar A., « Recent Advances in FTIR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials and Clay-Based Composites », Materials Today: Proceedings, vol. 62, pp. 3956–3962, 2022.

[59] Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone and Hydrogen Peroxide », Ozone: Science & Engineering, vol. 9, n° 4, pp. 335–352, 1987.

[60] Nkhoma W., Kasongo T.K., et al., « Characterisation of Kapiri Mposhi Aluminosilicate Minerals », Oriental Journal of Chemistry, vol. 29, n° 4, pp. 1481–1488, 2013

[61] Hussain A., Al-Hadeethi Y., Umar A., « Recent Advances in FTIR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials and Clay-Based Composites », Materials Today: Proceedings, vol. 62, pp. 3956–3962, 2022.

[62] Vaculíková L., Plevová E., Vallová S., Koutník I., « Characterization and Differentiation of Clay Minerals by FTIR Spectroscopy », Applied Clay Science, vol. 151, pp. 65–76, 2018.

[63] Khan S.H., Suriyaprabha R., Pathak B., Fulekar M.H., « Photocatalytic Degradation of Organophosphate Pesticides (Chlorpyrifos) Using Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles by Membrane Filtration Reactor under UV Irradiation », Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology, vol. 1, n° 1, pp. 25–29, 2015.

[64] Shah J., Jan M.R., Khitab F., « Sonophotocatalytic Degradation of Textile Dyes over Cu-Impregnated ZnO Catalyst in Aqueous Solution », *Process* Safety and Environmental Protection, vol. 116, pp. 149–158, 2018.

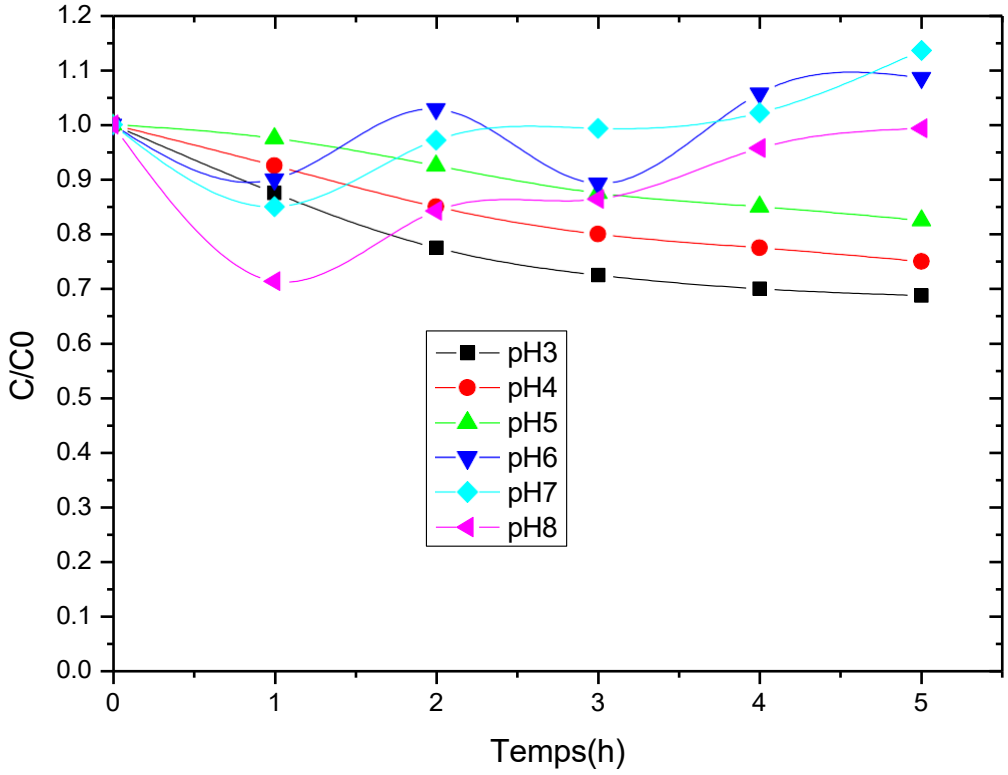
[65] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., « Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review », Materials, vol. 7, n° 4, pp. 2833–2881, 2014.

[66] Baruah S., Dutta J., « Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures », Science and Technology of Advanced Materials, vol. 10, n° 1, article 013001, 2009.

[67] Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A., « Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A Review on Current Status and Developments », Desalination, vol. 261, n° 1–2, pp. 3–18, 2010.

Annexe 1 : Effet de pH sur le système sans catalyseur

(Jaune acide + 100 mg argiles+ rayons solaires)



Annexe 2 : Effet de pH sur le système sans catalyseur

(Jaune acide + rayons solaires)

