



Année Universitaire : 2016-2017

**Master Sciences et Techniques : CMBA
Chimie des Molécules Bio Actives**



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

TITRE

***ETUDE COMPARATIVE DE DEUX METHODE DE PREPARATION D'UN
CATALYSEUR À BASE DE CUIVRE POUR L'OXYDATION DU CRYSTAL VIOLET***

Présenté par: Janati Samir

Encadré par:

ü Nom et prénom : **Pr. Anissa Lahrichi**

ü Nom et prénom : **Pr. Fouad Ouazzani**

Soutenu Le 16 juin 2017 devant le jury composé de:

- **Pr. Mme. Anissa LAHRICHI**
- **Pr. Mr. Fouad OUAZZANI**
- **Pr. Mr. Khalid MISBAHI**
- **Pr. Mr. Nouredine IDRISSE KANDRI**

Stage effectué au laboratoire de chimie à la Faculté de Médecine et de
Pharmacie de FES.



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques



Nom et prénom: Janati Samir

Année Universitaire : 2016/2017

Titre: « ETUDE COMPARATIVE DE DEUX METHODE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR À BASE DE CUIVRE POUR L'OXYDATION DU CRYSTAL VIOLET »

Résumé

L'oxydation par voie humide utilisant le peroxyde d'hydrogène associé à un catalyseur solide, constitue une méthode récente et efficace pour le traitement des rejets organiques en milieu aqueux dilué. Afin d'évaluer l'activité catalytique, Deux catalyseurs à base de cuivre supportés sur la calcite CaCO_3 ont été préparé par deux méthodes différentes : la méthode d'imprégnation « CIC » et la méthode du chauffage à reflux « CRC ». Ces deux derniers ont a été caractérisés par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage couplée à L'EDX. Ensuite, les deux catalyseurs ont été testés dans l'oxydation, par H_2O_2 , du cristal violet. Les résultats expérimentaux montrent que le catalyseur CIC est un oxydant plus efficace que le CRC. La suite des expériences a été faite avec le CIC pour étudier l'effet des différents paramètres sur le taux d'abattement tels que : la masse du catalyseur, la concentration du colorant, l'effet de la concentration de l'oxydant H_2O_2 , l'effet du pH et enfin l'effet de la température. L'évaluation de l'ensemble de résultat a permis de conclure que le Catalyseur Cu/CaCO_3 préparé par la méthode de l'imprégnation présente une grande capacité d'oxydation en présence de H_2O_2 .

Mots clés : CaCO_3 , Catalyseur, Oxydation, Peroxyde d'Hydrogène, Cuivre, Cristal Violet.

Dédicace

A ma mère

A mon père

A mes sœurs

A mon frère

Qui m'ont toujours soutenu et aidé à réaliser mes rêves

A ma belle-sœur

A mes beaux-frères

A mes nièces et mes neveux

A tous ceux et celles qui me sont chers

Avec toute mon affection.

Sommaire

Liste de figures.....	1
Introduction Générale.....	3

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	5
I/ GENERALITES SUR LES COLORANTS	5
I-1/ Définition d'un colorant.....	6
I- 2/ Classification des colorants	7
I-2-1/ <u>Classification technologique ou appellation usuelle</u>	8
I-2-2/ <u>Classification technique</u>	8
a. Colorants naturels.....	8
b. Colorants synthétiques	8
I-2-3/ <u>Classification chimique</u>	9
a. Colorants anthraquinoniques	9
b. Colorants azoïques	10
c. Colorants triphénylméthanes.....	10
d. Colorants indigoïdes.....	11
e. Colorants xanthènes.....	11
f. Colorants phtalocyanines	12
g. Colorants nitrés et nitrosés.....	12
I-2-4/ <u>Classification tinctoriale</u>	12
a. Colorants réactifs	13

b. Colorants directs	13
c. Colorants dispersés	14
d. Colorants acides ou anioniques.....	14
e. Colorants basiques ou cationiques	15
f. Colorants à mordants	15
g. Colorants de cuve	15
I- 3/ Toxicité des colorants.....	16
I-4/ Procédés de traitement des colorants	16
I-4-1/ <u>Procédés physiques</u>	17
a. Adsorption sur charbon actif.....	17
b. Filtration membranaire.....	17
c. Coagulation/floculation	17
I-4-2/ <u>Procédés biologiques</u>	18
I-4-3/ <u>Procédés chimiques</u>	18
II/ CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SUPPORTES	20
II-1/ Généralités.....	20
II- 2/ Préparation des catalyseurs monométalliques supportés.....	21
II-2-1/ <u>Imprégnation simple</u>	21
II-2-2/ <u>Imprégnation par échange ionique</u>	21
II-2-3/ <u>Dépôt précipitation</u>	22
II-2-4/ <u>Chauffage à reflux</u>	22

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

I/ MAERIEL	24
I-1/ Cristal violet.....	24
I-2/ Nitrate de cuivre	25
I-3/ Peroxyde d'hydrogène	26

I-4/ Carbonate de calcium	27
II/ METHODES.....	27
II-1/ Diffraction des rayons X « DRX ».....	27
II- 2/ Analyse microstructurale « MEB ».....	28
II- 3/ Préparation du CaCO ₃	28
II-4/ Préparation des catalyseurs.....	30
II-4-1/ <u>Méthode d'imprégnation</u>	30
II-4-2/ <u>Méthode de chauffage à reflux</u>	31
II-5/ Protocole opératoire	32
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	33
I/ CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	33
I-1/ Analyse par diffraction de rayons X «DRX.....	33
I-2/ Analyse morphologique par « MEB couplé EDX	34
I-2-1/ <u>Analyse du support Ca CO₃</u>	34
I-2-2/ <u>Analyse du « CCR »</u>	35
I-2-3/ <u>Analyse du « CIC »</u>	36
II/ TESTS CATALYTIQUES	37
II-1/ Effet des deux catalyseurs préparés sur le taux d'abattement.....	37
II-2/ Effet de la masse du Catalyseur	38
II-3/ Effet de la concentration du Crystal violet.....	39
II-4/ Effet de la concentration de H ₂ O ₂	40
II-5/ Effet du pH	40
II-6/ Effet de la température	41
Conclusion	42
Perspective.....	44
Références bibliographiques	45

Liste de figures

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1: Structure chimique de quelques colorants	6
Figure 2 : Molécule anthraquinone	10
Figure 3 : Molécule de colorants azoïques	10
Figure 4 : Structure du colorant triphénylméthane	11
Figure 5 : Structure de l'indigo	11
Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène	11
Figure 7 : Structure de phtalocyanine de cuivre	12
Figure 8 : Structure de colorants nitrés et nitrosés	12
Figure 9 : Groupes réactifs du colorant réactif	13
Figure 10 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	15
Figure 11 : Aptitude de diverses technologies de traitement	19
Figure 12 : Schéma illustrant le montage chauffage à reflux	22

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Figure 1: Structure du Crystal violet	24
Figure 2 : Poudre du nitrate de cuivre	25
Figure 3 : Image de l'appareille de diffraction des rayons X.....	27
Figure 4: Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage	28
Figure 5: Image de l'étape de lavage-filtration	29
Figure 6 : Image illustrant la méthode de l'imprégnation	30
Figure 7 : Image illustrant la Méthode du chauffage à reflux	31
Figure 8 : Image représentant l'expérience d'oxydation catalytique	32

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 1 : Spectre DRX du catalyseur imprégné à 2,5% en cuivre.....	33
Figure 2 : Micrographie MEB et EDX de Ca CO ₃	34
Figure 3 : Micrographie MEB et EDX du «CCR».....	35
Figure 4 : Micrographie MEB et EDX du «CIC»	36
Figure 5 : Effet de la méthode de préparation du catalyseur sur l'oxydation du CV	37
Figure 6 : Image représentant l'expérience de l'oxydation.....	38
Figure 7 : Effet de la masse du catalyseur sur l'oxydation du CV	39
Figure 8 : Effet de la concentration du Cristal violet sur l'oxydation.....	39
Figure 9 : Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur l'oxydation du CV	40
Figure 10 : Effet du pH sur l'oxydation du CV	41
Figure 11 : Effet de la température sur l'oxydation du CV	41

Introduction Générale :

Dans le cadre des études en master de recherche en chimie de molécules bioactives «CMBA » à la Faculté des Sciences et techniques « FST », Chaque étudiant est tenu d'améliorer, d'enrichir son savoir et d'examiner ses capacités dans le domaine de la recherche. En effet, toute formation en Master ne peut aboutir que par un stage d'initiation à la recherche scientifique qui consiste en une bonne maîtrise de la recherche bibliographique et une initiation aux expériences de laboratoire.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un stage effectué au sein du laboratoire de chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès afin d'accentuer et de développer le savoir-faire acquis au cours de mes études et d'enrichir mes connaissances sur certaines thématiques de recherche réalisées au sein de ce laboratoire.

L'élaboration de ce rapport a pour principale source, les enseignements tirés de la pratique quotidienne des différentes tâches auxquelles j'ai assisté et des entretiens que j'ai pu avoir avec le personnel du laboratoire. Ainsi, que l'étude d'un ensemble de tâches qui concerne les méthodes d'identification d'un minéral.

La ville de Fès est la troisième ville du Maroc. Elle déverse un volume annuel très large d'eaux non traitées engendrant 40% de la pollution du Sebou. L'oued Sebou est actuellement l'un des oueds les plus pollués à l'échelle nationale, avec des répercussions néfastes sur la santé, les capacités d'irrigation et la potabilisation de l'eau. La dépollution de l'oued Sebou est une priorité nationale qui passe impérativement par l'épuration des eaux usées de la ville de Fès.

Ce travail a pour objectif, l'étude de la capacité d'oxydation du crystal violet par deux catalyseurs à base de cuivre préparés sur du CaCO_3 , par deux méthodes différentes le premier par la méthode de l'imprégnation et le deuxième par le système de chauffage à reflux.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

✚ Le premier chapitre a pour objectif de faire une synthèse bibliographique récente sur les colorants, les procédés de traitement et les méthodes de préparation des catalyseurs.

✚ Le deuxième chapitre consiste en la présentation des équipements au sein du laboratoire,

de même la description des méthodes de caractérisation de nos échantillons ainsi que leur traitement.

✚ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

La problématique de l'environnement, fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

Les domaines de l'automobile, de la chimie, de la papeterie et plus particulièrement du secteur textile sont classés parmi les principales activités génératrices de pollution, qui contribuent d'une manière spectaculaire à cette détérioration.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la qualité de la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants.

Certains de ces colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérogènes et des produits toxiques. Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique, c'est à dire que leur faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

Avec la nouvelle prise de conscience écologique la législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue de plus en plus sévères.

I/ GENERALITES SUR LES COLORANTS :

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, les cuirs ou les papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [1].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [2].

❖ Exemples de structures de colorants :

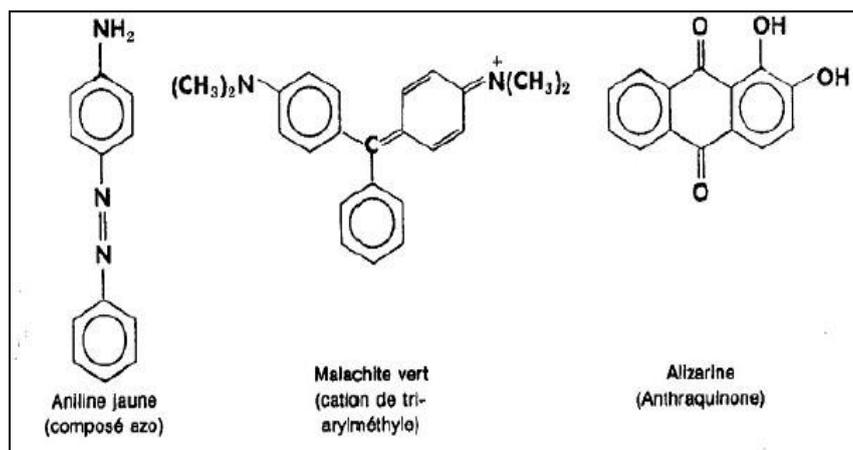


Figure 1: Structure chimique de quelques colorants.

Les colorants rejetés par les industries de textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont généralement peu ou non biodégradables ; et résistent aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [3].

I-1/ Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [4].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ; par transmission ou diffusion ; résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène dont l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur est intense. Les différents groupes chromophores sont classés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂) Amine
Nitroso (-N=O) Carbonyl	secondaire (-NHR) Amine tertiaire
(=C=O) Vinyl (-CH=CH-)	(-NR ₂) Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂) Sulphure (>C=S)	Alkoxy (-OR) Donneurs d'électrons
	(-Cl)

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore: ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaisons π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition.

Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [5].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [6].

I- 2/ Classification des colorants :

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

I-2-1 Classification technologique ou appellation usuelle :

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

- ✓ Le nom générique de la classe d'application ;
- ✓ La couleur ;
- ✓ Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index " .

I-2-2/ Classification technique :

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ironiquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [7].

On peut classer les colorants organiques en deux grandes catégories selon leur synthèse : colorants naturels et colorants synthétiques.

a. Colorants naturels :

Les colorants naturels sont généralement très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué.

Du fait de leur coût, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

b. Colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement

à partir des produits pétroliers, notamment le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [8].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [9].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

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

I-2-3/ Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique est représenté sur le tableau 1 et repose sur la nature du groupe chromophore Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude, seront traités plus en détail au paragraphe V.

a. Colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [11].

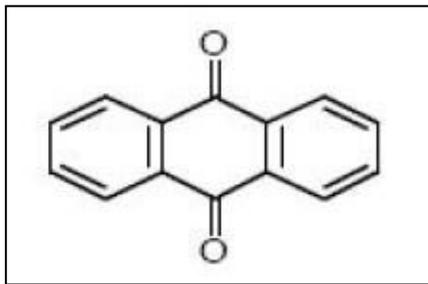


Figure 2 : Molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).

b. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [12,13].

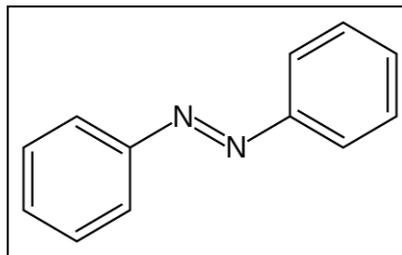


Figure 3 : Molécule de colorants azoïques.

c. Colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

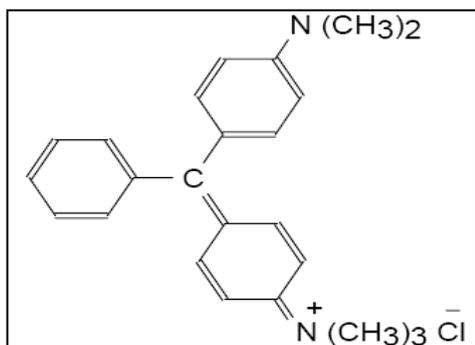


Figure 4 : Structure du colorant triphénylméthane.

d. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [14] Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

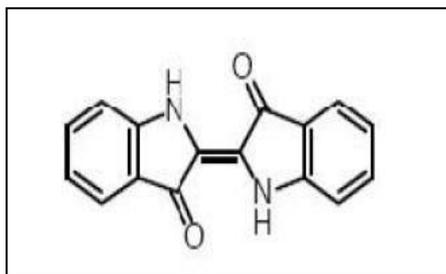


Figure 5 : structure de l'indigo.

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

e. Colorants xanthènes :

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [15,16]

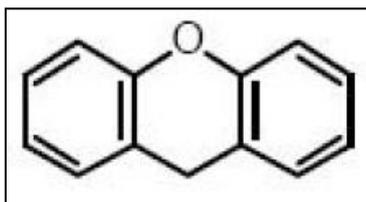


Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

f. Colorants phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [17].

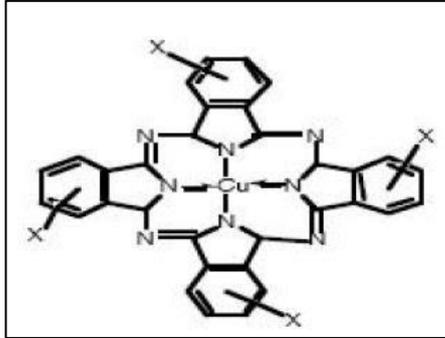


Figure 7 : structure de phtalocyanine de cuivre.

g. Colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

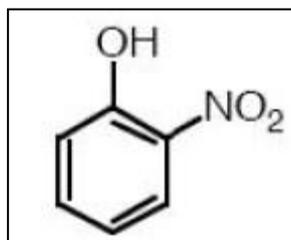


Figure 8 : structure de colorants nitrés et nitrosés.

I-2-4/ Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

a. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. [18]

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électrophile du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. [19]

Ces colorants ont les structures suivantes :

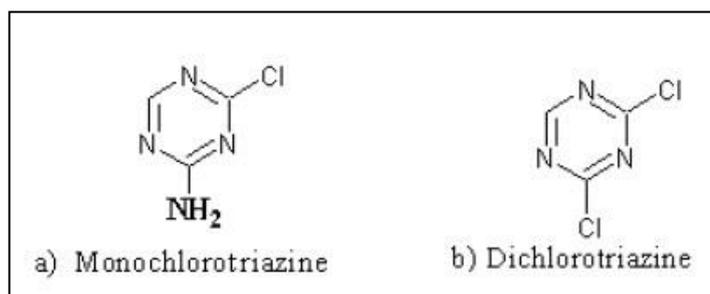


Figure 9 : Groupes réactifs du colorant réactif.

b. Colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [20].

c. Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO₃Na). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc. [20]

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [21]

d. Colorants acides ou anioniques :

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

e. Colorants basiques ou cationiques :

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

f. Colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

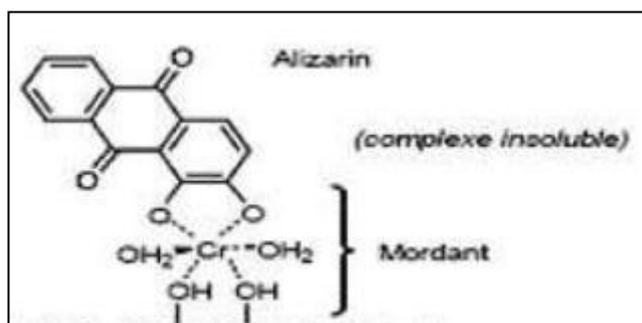


Figure 10 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

g. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [22].

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [23].

I- 3/ Toxicité des colorants :

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études [24 ,25] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. [10].

Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [26] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

I-4/ Procédés de traitement des colorants :

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte qu'on a développé des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

I-4-1/ Procédés physiques :

a. Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [27-28].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [29].

b. Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [30], mais l'osmose inverse reste la plus répandue. [31]

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran".[32]

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [33], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

c. Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. [20]

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le

sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I-4-2/ Procédés biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables.

Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [34,35]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité.

De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [36] la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO5 > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO5/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées. Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration.

I-4-3/ Procédés chimiques :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- Les procédés d'oxydation avancée.

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

- **Cl₂**: Il représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone ;
- **O₂**: Il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- **H₂O₂** : Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- **O₃**: C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

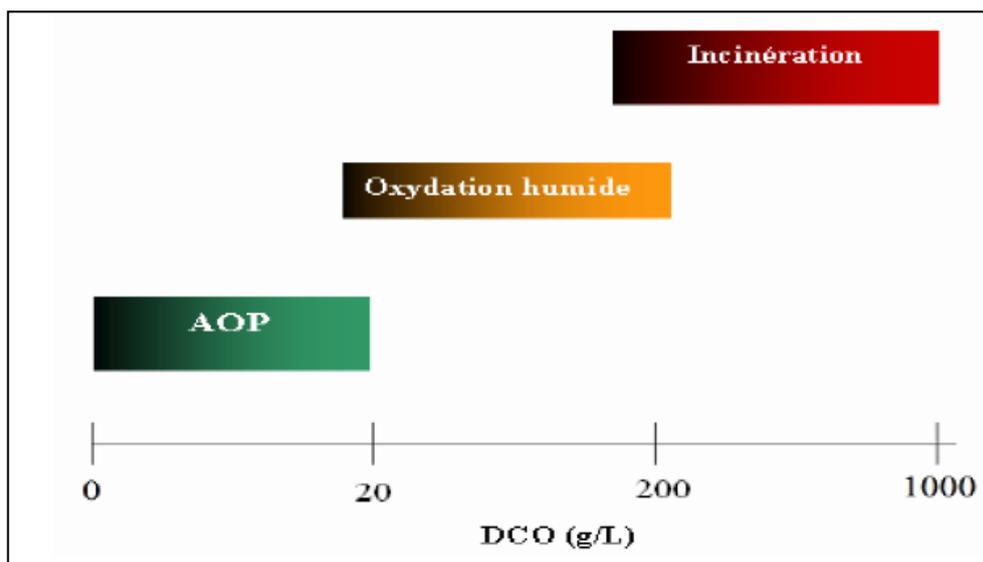


Figure 11 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [37].

Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en

procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents w ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g L⁻¹ peuvent être traités par les POA.

II/ CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SUPPORTES :

Un catalyseur métallique supporté se compose généralement d'un métal appartenant aux colonnes 8, 9, 10 et 11 de la classification périodique des éléments, déposé sur un support (alumine, silice, charbon,...). Ce type de métal a la particularité de posséder des orbitales au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, c'est-à-dire des niveaux à la fois donneurs et accepteurs d'électrons. De ce fait, les électrons se déplacent librement dans ces orbitales, permettant de créer, soit des liaisons avec des molécules déficitaires en électrons, soit des trous, ce qui permet aux molécules riches en électrons de s'adsorber facilement. Le métal peut donc chimisorber et par conséquent activer des molécules très diverses. Le métal est rarement utilisé à l'état massif, car il possède alors une surface spécifique trop faible. C'est pourquoi il est généralement déposé sur un support, à raison de quelques pourcents en masse, afin d'augmenter sa surface active.

II-1/ Généralités :

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [38] et d'augmenter ainsi sa surface active. Cependant, l'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [39,40] :

- ❖ Géométries tout d'abord, puisqu'il doit :

- Offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
- Permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contre-pression.
- ❖ Mécaniques ensuite, puisqu'il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

II- 2/ Préparation des catalyseurs monométalliques supportés :

Les catalyseurs monométalliques supportés sont généralement préparés à partir d'un sel métallique ou d'un composé organométallique. Différentes techniques de préparation couramment utilisées sont présentées dans ce qui suit.

II-2-1/ Imprégnation simple :

Le support est mis en contact avec une solution de sel métallique. L'imprégnation est dite à sec lorsque le volume de la solution est égal au volume poreux du support. Inversement, lorsque le volume de la solution est supérieur au volume poreux, l'imprégnation est dite en excès de solvant. Le solvant est par la suite évaporé. Par cette méthode de préparation, l'interaction entre le précurseur métallique et le support est faible. La morphologie du catalyseur obtenu est généralement guidée par la taille des pores.

II-2-2/ Imprégnation par échange ionique :

Les oxydes comme le dioxyde de titane ou l'alumine présentent des groupements hydroxyles en surface. Ils peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise en contact avec une solution aqueuse. La nature et la densité de ces charges sont principalement fonction du type de support et du pH de la solution. La valeur de pH pour laquelle il n'y a pas de charge de surface est appelée point isoélectrique (PIE). Dans le cas de l'oxyde de titane, Brunelle [43] donne une valeur du PIE de 5,5 pour le rutile. Ainsi en milieu acide, le dioxyde de titane se charge positivement et peut échanger des anions. A l'inverse en milieu basique, il peut échanger des cations. Plus le pH du milieu s'éloigne du point isoélectrique, plus la charge du solide et donc sa capacité d'échange augmentent [41].

Par rapport à la méthode d'imprégnation simple, cette technique permet une meilleure interaction entre le métal et le support, conduisant généralement à une meilleure dispersion du métal. Cependant, compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs préparés par échange ionique permettent de déposer de plus faibles teneurs en métal.

II-2-3/ Dépôt précipitation :

Par cette méthode, la solution de sel métallique est mise en contact avec le support, et est ensuite précipitée par ajout d'une base (par exemple $K\tau H$). Le mélange est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage. Le solide est ensuite récupéré et lavé à l'eau. A la suite du dépôt par imprégnation ou dépôt précipitation, les catalyseurs sont activés par différents traitements thermiques.

II-2-4/ Chauffage à reflux :

C'est une méthode d'extraction solide-liquide à chaud. Le reflux permet la réalisation d'une extraction à une température constante (température de reflux) égale à la température d'ébullition du solvant. Ainsi le solvant s'évapore et le réfrigérant recondense les vapeurs qui retombent dans le ballon, permettant au solvant d'être ainsi recyclé (figure 4).

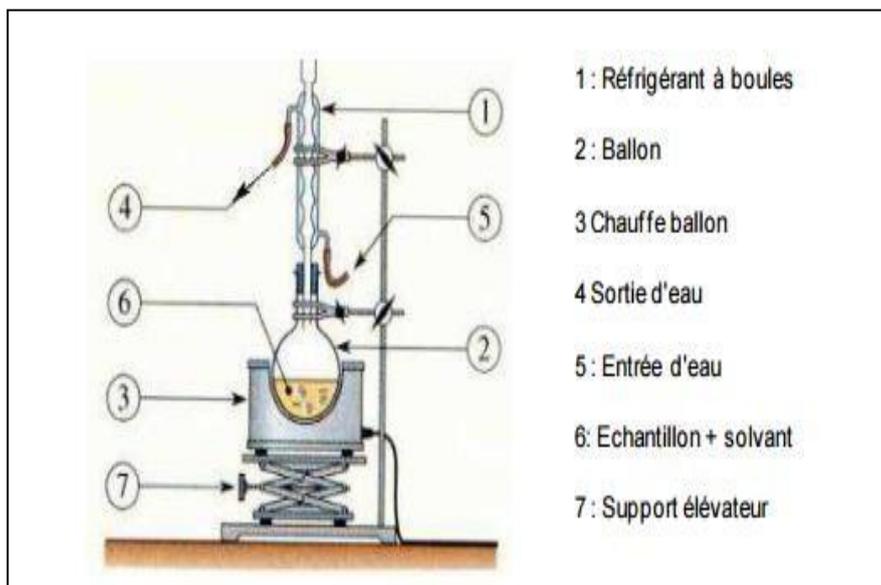


Figure 12 : Schéma illustrant le montage chauffage à reflux.

Le chauffage (augmentant solubilité et transfert de matière), l'ébullition (agitation) et le reflux (recyclage du solvant) permettent une extraction efficace avec un appareillage relativement simple. Le chauffage à reflux est utilisé pour extraire efficacement des composés phytochimiques [42].

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

I/ MAERIEL:

I-1/ Cristal violet :

Le nom Crystal violet est le nom commun donné au mélange de méthyl violet 2B, 6B et 10B selon que la molécule contient 4, 5 ou 6 groupements méthyle. On appelle parfois cristal violet ou violet de Paris représenté sur la figure 1 le méthyl violet 10B, tandis que le méthyl violet 2B est connu en tant que violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente, utilisé surtout en microbiologie.

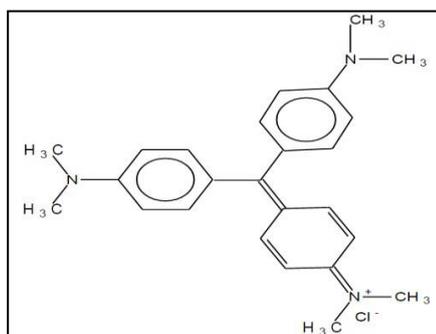


Figure 1: Structure du Crystal violet.

Une étude effectuée sur des souris a démontré la présence d'une dose probablement cancérigène sur différents organes. L'administration de nourriture et de médicaments en US (FDA) a déclaré que le cristal violet n'est pas sans danger pour être utilisé comme nourriture adressée aux animaux, ceci a été prouvé par des une base de données scientifiques. L'utilisation du cristal violet dans la nourriture d'animaux rend ce dernier adultère, ce qui présente une violation des actes fédéraux de nourriture, médicaments et produits cosmétiques en US. Le 28 juin 2007, La FDA annonce une alerte d'importation d'une ferme en chine qui soulève des fruits de mer, car ils comportent des antimicrobiens non approuvés ainsi que cristal violet. Le rapport de la FDA a été comme suit:

Tout comme le MG [le vert de malachite], le CV [cristal violet] est facilement absorbé dans les tissus des poissons par exposition à l'eau et est réduit métaboliquement par ces derniers à une fraction leuco, violet leuco Crystal (LCV). Plusieurs études menées par le programme national de toxicologie ont rapporté que le Crystal violet présente des effets cancérigènes et

mutagènes chez les rongeurs, la forme leuco induit rénale, hépatique et la tumeur du poumon chez les souris [43].

La coloration de la peau et du tissu est un effet secondaire fréquent du Crystal violet, mais la peau peut être facilement lavée avec une solution d'eau de Javel et de l'eau. Cependant, si elle est utilisée sur des ulcérations ou des plaies ouvertes, il peut provoquer des traces tatouées. Il est généralement considéré sauf pour être utilisé chez les enfants et les mères qui allaitent. Il a même été appliqué à la bouche et les lèvres des enfants prématurés, et a été utilisé en toute sécurité pendant une longue durée [citation nécessaire]. Cependant, en grandes quantités, le cristal violet peut conduire à une ulcération de la bouche et de la gorge d'un bébé et est lié avec le cancer de la bouche et a été lié au cancer dans le tube digestif d'autres animaux [43].

I-2/ Nitrate de cuivre :

La poudre de nitrate de cuivre est représentée sur la figure 2. Elle se présente sous la forme d'une poudre bleue et est formé par la combinaison d'un ion cuivre (Cu^{2+}) et de deux ions nitrates (NO_3^-). Il a donc pour formule : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Il se dissout dans l'eau en donnant un ion cuivre (Cu^{2+}) et deux ions nitrate (NO_3^-).



Figure 2 : Poudre du nitrate de cuivre.

Les différentes propriétés du nitrate de cuivre sont représentées sur le tableau 1.

Tableau 1 : Différentes propriétés du nitrate de cuivre.

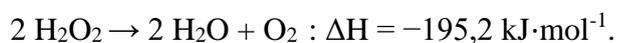
Masse molaire	187,556 g/mol
Masse volumique	2,32 g·cm ⁻³ (anhydre)
Température de fusion	114.5°C
Température d'ébullition	170 °C (décomposition)
Solubilité	1 380 g·l ⁻¹ (eau, 0 °C) (trihydrate)
Pourcentage du cuivre	33,88 %,
Pourcentage d'azote	14,94 %,
Pourcentage d'oxygène	51,18 %,

I-3/ Peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique de formule H₂O₂. Sa solution aqueuse est appelée eau oxygénée. Elle est incolore et légèrement plus visqueuse que l'eau.

Le peroxyde d'hydrogène possède à la fois des propriétés oxydantes par exemple vis-à-vis d'ions iodure et des propriétés réductrices par exemple vis-à-vis des ions permanganate. C'est un agent de blanchiment efficace. Il est utilisé comme antiseptique.

Le peroxyde d'hydrogène existe naturellement chez les êtres vivants comme sous-produit de la respiration cellulaire. Tous les organismes aérobies possèdent des enzymes, appelées *peroxydases*, qui catalysent la dismutation de H₂O₂ en H₂O et O₂ :



La concentration des solutions de peroxyde d'hydrogène est parfois indiquée en volumes ou en mol.L⁻¹. Une solution à x volumes correspond au dégagement de x litres d'O₂ par la décomposition d'un litre de solution. La correspondance est approximativement de 10 volumes pour 1 mol.L⁻¹. Il a été utilisé comme ergol oxydant.

I-4/ Carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) (Günther et coll. 2005). Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires (Pascal 1958) et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries. Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six différentes formes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vaterite, la monohydrocalcite ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'ikaite ou $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le CaCO_3 amorphe.

II/ METHODES :

II-1/ Diffraction des rayons X « DRX » :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour analyser la structure cristalline. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température).

La figure 3 présente l'image de l'appareil diffraction des rayons x :



Figure 3 : Image de l'appareille de diffraction des rayons X « XPERT-PRO ».

II- 2/ Analyse microstructurale « MEB » :

La Microscopie Electronique à Balayage « MEB » est une technique qui repose principalement sur l'interaction électrons - matière. L'observation directe par microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour étudier la texture des matériaux. Elle permet de visualiser en particulier les hétérogénéités d'une poudre : taille des grains et les agglomérations. Dans les céramiques denses, elle permet en plus de déterminer la morphologie des phases et des joints de grains, la porosité et le degré de cohésion obtenu lors du frittage.

La Microscopie Electronique à Balayage (*MEB*) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons *X* (*EDX*) permet une analyse locale ou globale des matériaux non organiques les plus divers. De plus, cette technique permet de réaliser une analyse quantitative aussi bien sur échantillons massifs de quelques centimètres carrés que sur des fragments, particules ou résidus de quelques dixièmes de millimètre.

La figure 4 présente l'image du microscope électronique à balayage « MEB » se trouvant au centre des interfaces de l'Université sidi Mohammed Ben Abdellah ; utilisé dans notre travail.



Figure 4: Image de l'appareille de microscopie électronique à balayage « Quanta 200 FEL équipé de sonde EDAX ».

II- 3/ Préparation du CaCO_3 :

Le matériel utilisé dans cette étape de préparation du CaCO_3 est:

- ✓ Agitateur magnétique ;
- ✓ Barreau magnétique ;

- ✓ Fiole jugée de 1L ;
- ✓ Etuve ;
- ✓ Papier filtre ;
- ✓ Deux erlenmeyers de 250ml ;
- ✓ Bêchers de 200ml ;
- ✓ Fioles jaugées de 50ml ;
- ✓ L'étamine ;
- ✓ Papier stérilisé ;
- ✓ Mortier ;
- ✓ Mixeur.

Le catalyseur utilisé dans cette étude est nitrate de cuivre supporté sur le calcaire (CaCO_3) qui a été préparé par la méthode de l'imprégnation. Le CaCO_3 est obtenu à partir de la coquille d'œuf, cette dernière subit un prétraitement. La coquille d'œuf est d'abord lavée pour éliminer les impuretés, ensuite séchée, puis broyée à l'aide d'un mixeur, et tamisée pour obtenir le produit brut (CaCO_3), sur un papier stérilisé. Afin d'obtenir un CaCO_3 pur, le produit brut est mis dans une fiole jaugée de 1L, trois lavages sont effectués par un litre de l'eau distillé en maintenant une agitation pendant 2h, pour éliminer tous les impuretés, puis la poudre obtenue est filtré afin d'éliminer l'eau de lavage. Le produit filtré dans l'étuve à 100°C pendant 24h est filtré, puis broyé à l'aide d'un mortier pour obtenir des particules plus fines et tamisé vers la fin pour éliminer les grandes particules. Après toutes ces étapes, le produit obtenu est du CaCO_3 .



Figure 5: Image de l'étape de lavage-filtration.

II-4/ Préparation des catalyseurs :

II-4-1/ Méthode d'imprégnation :

Le matériel utilisé dans cette étape de préparation du catalyseur est :

- ✓ Bêcher de 200ml ;
- ✓ Agitateur magnétique avec réchauffe ;
- ✓ Barreau magnétique,
- ✓ Etuve ;
- ✓ Autoclave.

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode consiste à déposer un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi, à partir d'une solution donnée.

Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de nos catalyseurs. Elle comporte les étapes suivantes : *dissolution, agitation, vaporisation, séchage et calcination* (figure 6).

Une solution aqueuse de sel métallique (nitrates de Cu de concentration 0,1 M et de 2.5% du cuivre) est ajoutée au support (CaCO_3) préalablement mouillé dans un minimum d'eau. La suspension est mise sous agitation magnétique à une haute température presque (100°C). L'évaporation du mélange est effectuée au bain marie en agitant constamment presque 2 heures ou jusqu'à ce que le mélange devienne sous forme d'une pâte. La pâte résultante est séchée à l'étuve à 100°C pendant 24 heures puis broyée, puis elle est calcinée à 550°C sous un débit constant d'air durant 5 heures pour l'élimination du carbonate ou le dioxyde du carbone. Après toutes ces étapes on obtient notre catalyseur (Cu/CaO).



Figure 6 : Image illustrant la méthode de l'imprégnation.

II-4-2/ Méthode de chauffage à reflux :

Le matériel utilisé dans cette étape de préparation de notre catalyseur est:

- ✓ Réfrigérant à boule ;
- ✓ Ballon ;
- ✓ Réchauffe ;
- ✓ Bain du sable ;
- ✓ Etuve ;
- ✓ Cristallisoirs ;
- ✓ Mortier ;

Le chauffage à reflux représenté sur la figure 7 est une technique expérimentale ayant pour but de permettre la conduite d'une réaction à température constante et ce sans perte de matière qui sont le précurseur Cu (2.5%) et le support CaCO_3 . Un ballon contenant un milieu réactionnel constitué par nitrate du cuivre, CaCO_3 et l'eau distillée, est chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon ou un bain de sable pour stabiliser la température. Les vapeurs issues du chauffage sont condensées grâce à un réfrigérant à boules placé en position verticale au-dessus du ballon. L'ébullition du composé s'effectue à une température constante, assurée par un bain de sable à 120 °C pendant 6h environ. Le produit est séché à l'étuve pendant 24h, puis broyé à l'aide d'un mortier pour obtenir des particules très fines. Cette poudre est tamisée pour éliminer les particules de grandes tailles.



Figure 7: Image illustrant la Méthode du chauffage à reflux.

II-5/ Protocole opératoire:

Le matériel utilisé dans cette étape de préparation de notre catalyseur est :

- ✓ Fiole jugé. ;
- ✓ Bêchers de 200ml ;
- ✓ Agitateur magnétique avec réchauffe ;
- ✓ Barreau magnétique ;
- ✓ Seringue ;
- ✓ Filtre à seringue ;
- ✓ Spectrophotomètre ;
- ✓ Chronomètre.

Une photo prise sur le traitement d'une solution saturée en cristal violet par oxydation catalytique est montré sur la figure 8.



Figure 8 : Image représentant l'expérience d'oxydation catalytique.

Durant l'expérience, une quantité de 100 ml de Cristal violet à 20 mg/l est placé dans un bêcher, puis 1g de catalyseur et 2 ml de H_2O_2 à 3,6% sont ajoutés simultanément. Le mélange est porté sous agitation à température ambiante jusqu'à stabilisation des résultats.

Des échantillons de 3 ml sont prélevés toutes les 5 min. Ces derniers sont filtrés à l'aide d'un filtre à seringue (45 μm de diamètre). L'absorbance de chaque échantillon est mesuré par spectrophotomètre UV. Cette opération continue jusqu'à la stabilisation de la valeur de l'absorbance.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I/ CARACTERISATION DES ECHANTILLONS :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par la diffraction des Rayons X et par la Microscopie électronique à Balayage.

I-1/ Analyse par diffraction de rayons X «DRX» :

Le spectre de DRX, obtenue sur un catalyseur imprégné à 2,5% en cuivre est représenté sur la figure 1. Chaque échantillon possède un diffractogramme distinct caractérisée par des structures cristallines distinctes qui sont leurs « empreintes digitales ». En effet, chaque phase contenue dans l'échantillon à analysé produit un signal indépendant des autres. Pour l'identification des phases présentes, il est indispensable de faire appel à une base de données numérique ICDD, pilotée par un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement (X'Pert High Score).

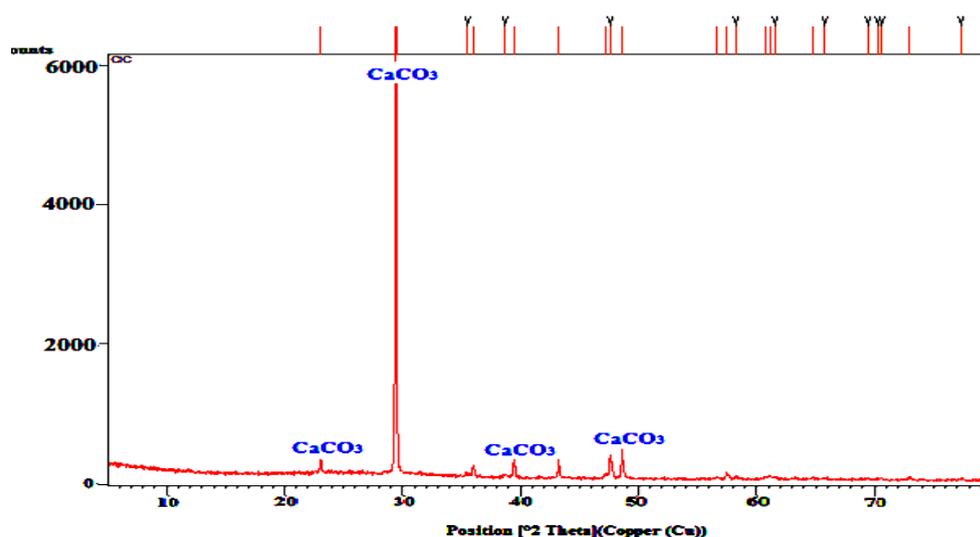


Figure 1 : Spectre DRX du catalyseur imprégné à 2,5% en cuivre.

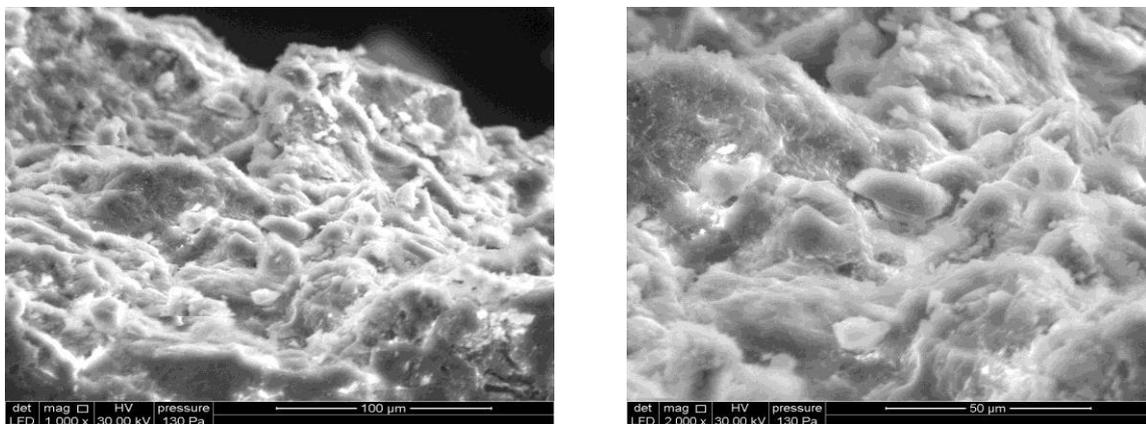
L'analyse du spectre montre la présence d'un pic intense autour de $2\theta = 29^\circ$ et d'autres pics moins intenses, tous caractéristiques de la présence de la calcite CaCO_3 . Sur le spectre, il n'y a aucun pic caractéristique de la présence du cuivre, ceci peut être expliqué par la faible teneur en pourcentage du précurseur en cuivre (2.5%).

I-2/ Analyse morphologique par « MEB couplé EDX » :

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage 'MEB' couplé à EDX. L'utilisation de cette technique permet de visualiser la morphologie de la surface de notre support quant à la distribution de l'oxyde et à sa teneur sur la surface pour chaque échantillon.

I-2-1/ Analyse du support Ca CO₃ :

Les images obtenues par le MEB avec un grossissement de 1000x et de 2000x et le spectre obtenu par EDX de l'échantillon de CaCO₃ sont représentés sur la figure 2.



Grossissement ×1000

Grossissement ×2000

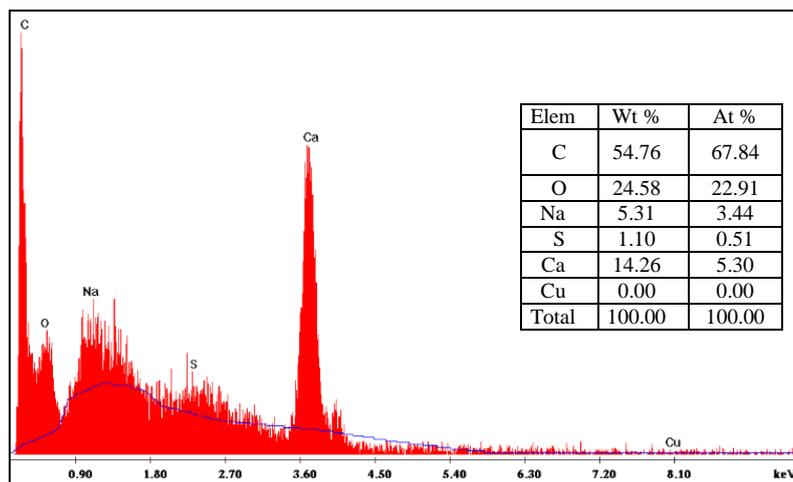


Figure 2 : Micrographie MEB et EDX de Ca CO₃.

Les images de la micrographie MEB montrent un aspect poreux de notre matériau, ce qui va permettre la fixation de l'oxyde métallique sur le support. D'autre part, le spectre EDX montre

la présence des éléments tels que le Carbone C, l'oxygène O et le Calcium Ca, ce qui confirme la validité de l'analyse par diffraction des rayons X.

I-2-2/ Analyse du catalyseur préparé par chauffage à reflux :

Les images obtenues par le MEB avec un grossissement de 1000x et de 2000x et le spectre obtenu par EDX de l'échantillon de catalyseur préparé par chauffage « CCR » sont représentés sur la figure 3.

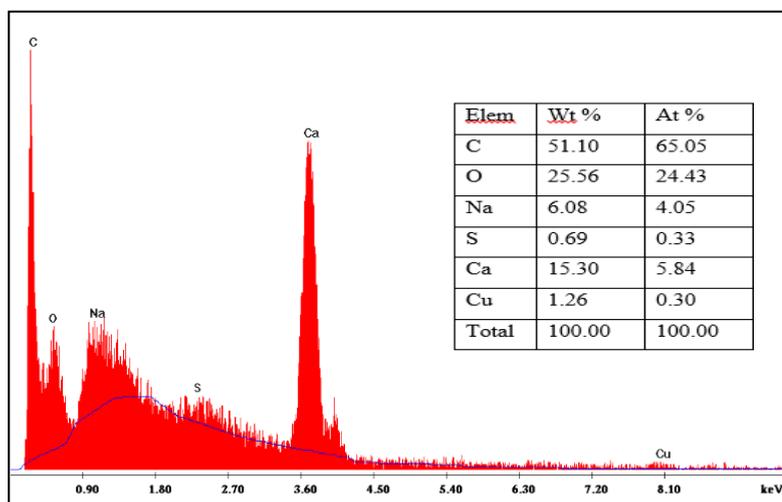
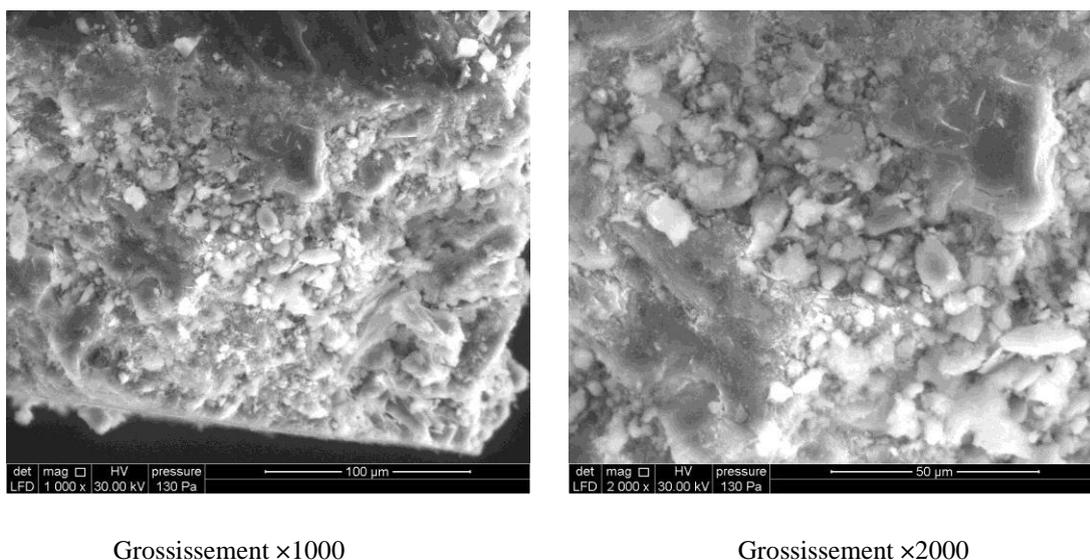


Figure 3: Micrographie MEB et EDX du « CCR ».

L'examen des images obtenues par le MEB montre l'existence de certains pores à la surface. Le tableau des analyses donne une teneur en métal de Cu égale à 1,26 % inférieure à la vraie teneur en cuivre qui est égale à 2,5%. Ce résultat peut être expliqué par la quantité du métal qui est retenue par le support Ca CO₃.

I-2-3/ Analyse du Catalyseur imprégné :

Les images obtenues par le MEB avec un grossissement de 1000x et de 2000x et le spectre obtenu par l'analyse EDX de l'échantillon de catalyseur imprégné «CIC» sont représentés sur la figure 4.

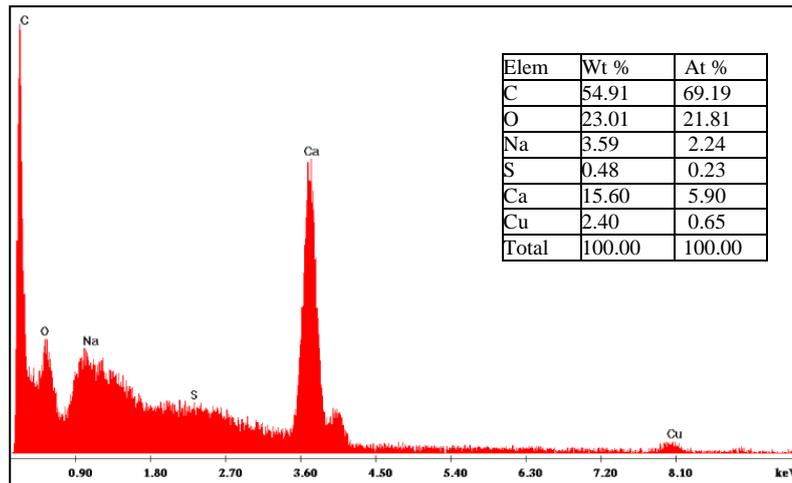
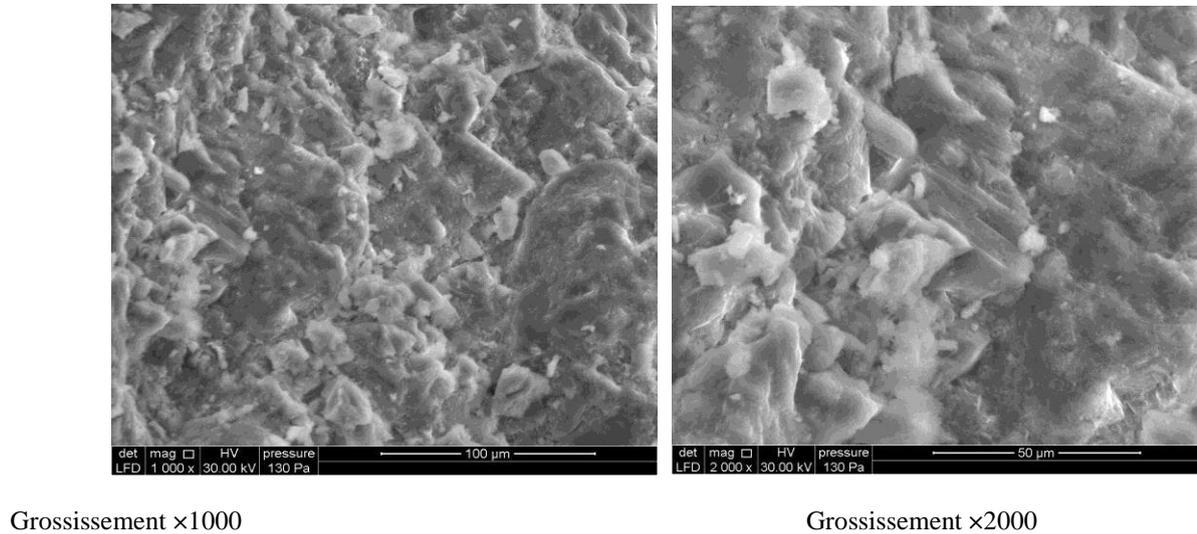


Figure 4: Micrographie MEB et EDX du «CIC».

L'analyse par MEB montre que notre échantillon présente une forme lamellaire et feuilletée avec la présence des tâches des Cu bien répartie à la surface de catalyseur.

En outre, l'analyse par EDX assure que la quantité du métal qui est effectivement retenue par le support Ca CO_3 est de l'ordre de 2.4 %.

II/ Tests catalytiques :

La détermination des paramètres optimaux de la réaction d'oxydation du colorant nécessite l'étude des différents effets réagissant sur cette réaction, tel que : la méthode de préparation du catalyseur, la masse du catalyseur, la concentration du colorant, la concentration de l'oxydant, le pH de la solution et la température.

II-1/ Effet des deux catalyseurs préparés sur le taux d'abattement:

Cette étape permet d'étudier et de comparer la performance des deux catalyseurs : le premier préparé par la méthode du Chauffage à reflux (CCR) et le deuxième préparé par la méthode d'imprégnation (CIC). Les deux expériences ont démarré simultanément selon les conditions opératoires suivantes : la concentration du cristal violet à 20 mg/L, l'agent oxydant H_2O_2 à 3.6%, et la masse du catalyseur est 1g/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5:

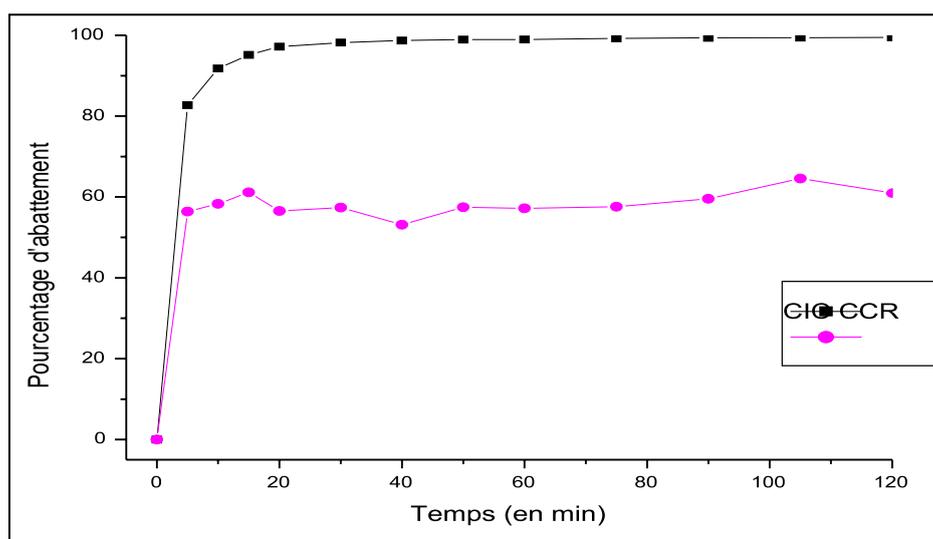


Figure 5 : Effet de la méthode de préparation du catalyseur sur l'oxydation du cristal violet.

$V=100\text{ml}$; $C_{\text{colorant}} = 20\text{mg/l}$; $m_{\text{cata}}=1\text{g/l}$; $\text{pH}_{\text{(solution)}} = 5$; $2\text{ml de } H_2O_2 (3,6\%)$;

On remarque qu'il y a une augmentation rapide du taux d'abattement durant les 10 premières minutes puis stabilisation. Ceci est dû à l'oxydation rapide et à la dégradation de la matière organique. L'analyse des deux courbes montre une grande différence du taux d'abattement « TA », à l'équilibre, pour les deux catalyseurs. En effet le TA est égal à 61 % pour le catalyseur CCR alors qu'il atteint 98% pour le catalyseur CIC. Ce résultat pourrait avoir un lien direct

avec les valeurs données par EDX quant à la teneur en cuivre par le catalyseur. En effet, le cuivre se fixe totalement sur le CaCO_3 par la méthode de l'imprégnation « CIC ».

L'analyse des images données par le MEB montre qu'il y a plus de pores pour le catalyseur CCR que pour le catalyseur CIC. Vu que le « TA » plus important pour le CIC, on peut conclure qu'il s'agit bien d'une oxydation.



Début de la réaction

Fin de la réaction

Figure 6 : Image représentant l'expérience de l'oxydation : début et fin de la réaction.

Le résultat est aussi confirmé par la couleur de l'effluent représenté sur la figure 6 qui disparaît pendant l'expérience contrairement à l'adsorption.

D'après ce résultat nous avons retenu le catalyseur CIC pour la suite des expériences.

II-2/ Effet de la masse du Catalyseur :

Les courbes représentatives du TA pour différentes masses du catalyseur CIC sont représentées sur la figure 7. Cette étape permet de choisir la masse qui offre le meilleur pourcentage d'abattement.

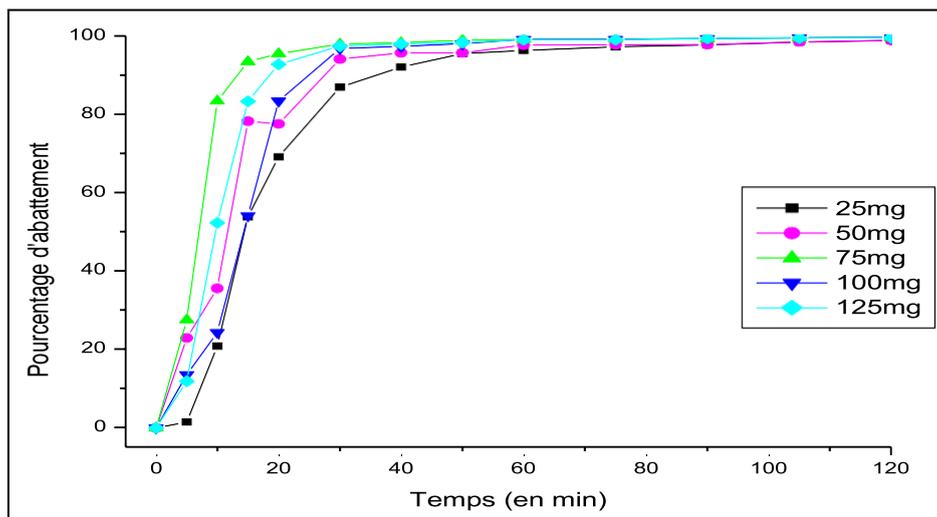


Figure 7 : Effet de la masse du catalyseur sur l'oxydation du cristal violet.

$V=100\text{ml}$; $C_{\text{colorant}} = 20\text{mg/l}$; $\text{pH}_{\text{(solution)}} = 5$; 2ml de H_2O_2 (3,6%);

L'analyse des résultats obtenus montrent que TA atteint la valeur de 99% pour les différentes masses utilisées. La cinétique d'oxydation est plus rapide pour des masses supérieures ou égales à 0,75g/l. La masse du catalyseur retenue pour la suite des expériences est 0,75 g/l.

II-3/ Effet de la concentration du Cristal violet :

L'étude de l'influence de la concentration du cristal violet sur la TA est représentée sur la figure 8.

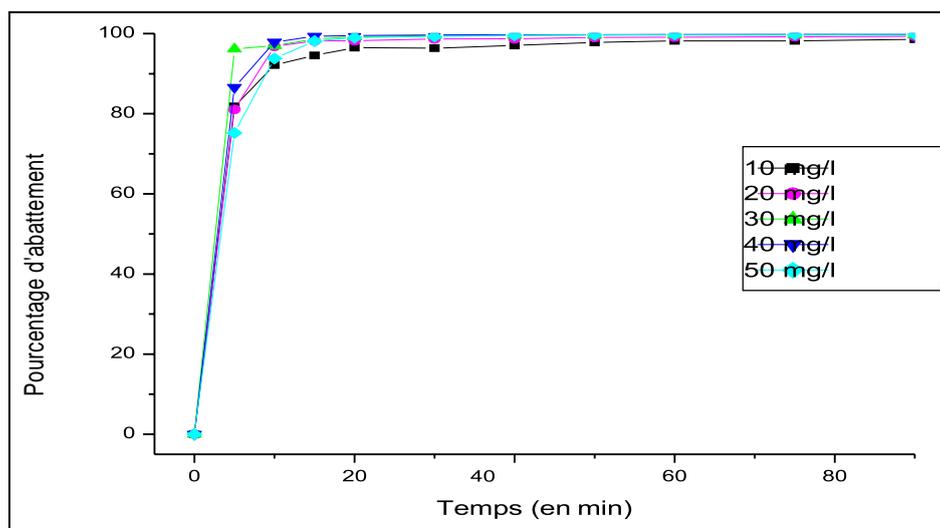


Figure 8: Effet de la concentration du Cristal violet sur l'oxydation.

$V=100\text{ml}$; $m_{\text{catal}} = 0,75\text{g/l}$; $\text{pH}_{\text{(solution)}} = 5$; 2ml de H_2O_2 (3,6%);

L'analyse des différentes courbes obtenues donnent le même TA pour les différentes concentrations du cristal violet. On peut conclure que notre catalyseur CIC est un oxydant très puissant puisqu'il a pu dégrader des solutions très concentrées en cristal violet allant jusqu'à 50mg/l.

II-4/ Effet de la concentration de H₂O₂ :

Les courbes obtenues à partir de l'étude de l'effet de la concentration de l'oxydant H₂O₂ sur le TA sont représentées sur la figure 9.

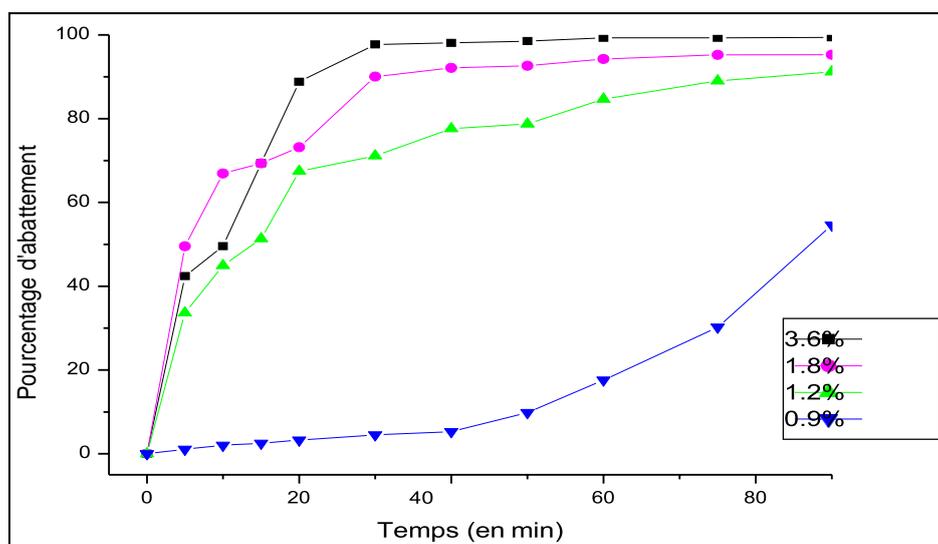


Figure 9: Effet de la concentration de H₂O₂ sur l'oxydation du cristal violet.

V=100ml ; m_{catal} = 0,75g/l ; C_{colorant} = 30mg/l ; pH (solution) = 5;

L'analyse des courbes obtenues montrent que le TA atteint la valeur de 98% pour un pourcentage en H₂O₂ égale 3,6% alors qu'il ne dépasse pas 55% pour une valeur de 0,9%. De plus, on remarque que le TA augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

II-5/ Effet du pH :

Sur la figure 10 sont représentées la cinétique du TA pour différentes valeurs de pH. Le pH de la solution est ajusté par addition de quelques gouttes de HCl ou NaOH.

L'analyse des résultats montre que la quantité du cristal violet oxydé ou dégradé subit une variation non significative en fonction du pH.

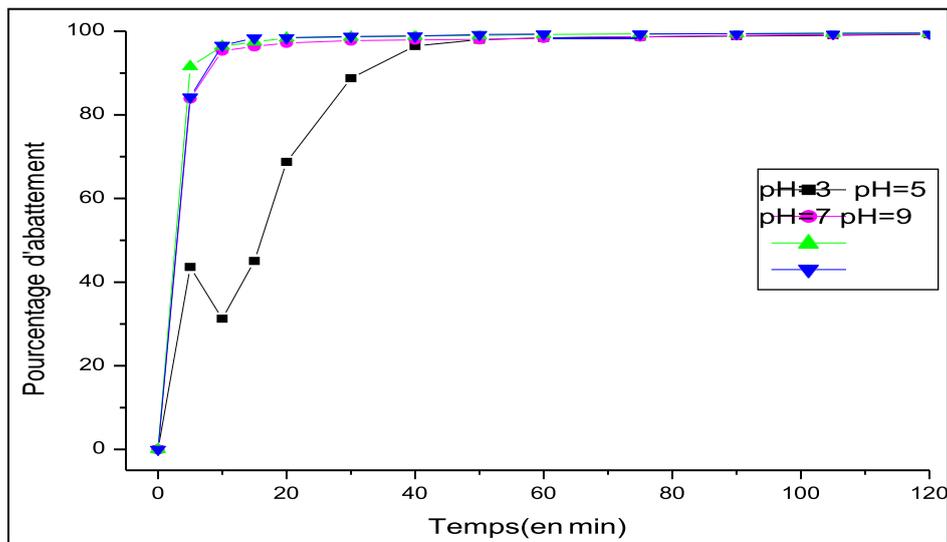


Figure 10: Effet du pH sur l'oxydation du cristal violet.

$V=100\text{ml}$; $m_{\text{catal}} = 0,75\text{g/l}$; $C_{\text{colorant}} = 30\text{mg/l}$; 2ml de H_2O_2 (3,6%);

L'analyse des résultats montre que la quantité du cristal violet oxydé ou dégradé subit une variation non significative en fonction du pH. Alors, on déduit que la valeur du pH initiale de la solution «pH=5» est favorable pour la réaction d'oxydation.

II-6/ Effet de la température :

La figure 11 représente les courbes obtenus de l'étude de l'influence de la variation de la température sur le processus d'oxydation.

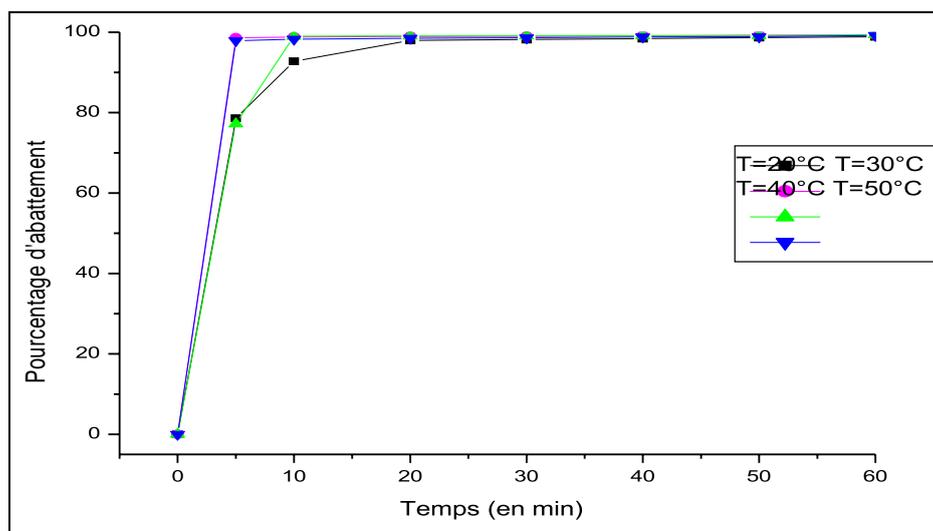


Figure 11: Effet de la température sur l'oxydation du cristal violet.

$V=100\text{ml}$; $m_{\text{catal}} = 0,75\text{g/l}$; $C_{\text{colorant}} = 30\text{mg/l}$; 2ml de H_2O_2 (3,6%); pH (solution) = 5;

L'analyse des résultats obtenus montre que la température a une légère influence sur la cinétique de la réaction. En effet l'oxydation est plus rapide et atteint l'équilibre au bout de 7 minutes pour une température supérieure à 40°. Par contre, pour des températures inférieures ou égales à 40° le taux d'abattement n'atteint l'équilibre qu'au bout de 25 minutes. Le TA à l'équilibre ne dépend pas de la température.

Donc, on peut dire que la température ambiante est suffisante pour avoir un TA maximale.

Conclusion:

L'étude réalisée a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

L'identification de la coquille d'œuf par la Diffraction des rayons X a révélé la présence d'une phase principale qui est la Calcite et les images de la Microscopie électronique de cette dernière ont montré que la surface est poreuse. L'examen par MEB des surfaces des deux catalyseurs à base de CaCO_3 préparés avec précurseur de cuivre; soit par la méthode d'imprégnation ou par chauffage à reflux ; présentent un aspect poreux avec une bonne répartition de l'oxyde métallique sur le support.

A température ambiante et pression atmosphérique et pour la dose 1g/l, le catalyseur préparé par la méthode de l'imprégnation s'est avéré très efficace comme adsorbant du cristal violet et présente un Taux d'abattement très élevé qui atteint 98% alors que pour le catalyseur préparé par la méthode du chauffage à reflux, le taux d'abattement ne dépasse pas 61%. L'oxydant retenu pour la suite des expériences est le catalyseur CIC.

L'étude de l'effet de masse sur la cinétique d'adsorption et sur le taux d'abattement a montré que 0.75g/l est la valeur de la concentration en CaCO_3 à partir de laquelle le TA est optimale.

La variation de la concentration du cristal violet a montré que 0,75g/l de CaCO_3 peut oxyder des concentrations en colorant allant jusqu'à 50mg/l.

Aussi l'étude de l'effet de l'augmentation de la concentration de l'oxydant H_2O_2 est plus remarquable pour la valeur de 3.6 % avec un Taux d'abattement qui atteint 98%.

La variation de la valeur du pH n'a pas montré de variation significative du TA à l'équilibre qui reste inchangé autour de 98%.

Finalement, la température a une légère influence sur la cinétique, en effet l'oxydation est plus rapide à partir de 40° et le TA atteint l'équilibre au bout de 7minutes. Alors que pour des

températures inférieures ou égales à 40° le taux d'abattement n'atteint l'équilibre qu'au bout de 25 minutes. Finalement, le TA à l'équilibre ne dépend pas de la température et atteint 98%.

Finalement, On peut conclure que le catalyseur préparé à base de CaCO_3 avec un précurseur de cuivre par la méthode de l'imprégnation « CIC » est un bon oxydant puisque Le TA atteint 98%.

A la lumière de ces résultats, on peut conclure que l'utilisation de catalyseur améliore la performance et augmente la vitesse de la réaction, en conduisant à une élimination plus efficace des polluants et en utilisant de façon plus sélective l'agent oxydant.

CONCLUSION GENERALE :

La ville de Fès est la troisième ville du Maroc. Elle déverse un volume annuel très large d'eaux non traitées engendrant 40% de la pollution du Sebou. L'oued Sebou est actuellement l'un des oueds les plus pollués à l'échelle nationale, avec des répercussions néfastes sur la santé, les capacités d'irrigation et la potabilisation de l'eau. La dépollution de l'oued Sebou est une priorité nationale qui passe impérativement par l'épuration des eaux usées de la ville de Fès.

Ce travail avait pour objectif, l'étude de la capacité d'oxydation du crystal violet ; par deux catalyseurs à base de cuivre préparés sur du CaCO_3 , par deux méthodes différentes; le premier par la méthode de l'imprégnation et le deuxième par le système de chauffage à reflux.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à faire une synthèse bibliographique récente sur les colorants, les procédés de traitement et les méthodes de préparation des catalyseurs.
- ✚ Le deuxième chapitre consiste en la présentation des équipements du laboratoire et à la description des méthodes de caractérisation de nos échantillons ainsi que leur traitement.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Perspectives

Ce travail expérimental est loin d'être achevé, beaucoup d'expériences complémentaires sont prévues pour mieux comprendre le mécanisme d'oxydation.

Concernant le Cu/CaCO_3 : il est envisageable de faire d'autres analyses tels que le BET et la microscopie Infrarouge pour mieux comprendre la structure et la répartition du cuivre sur le CaCO_3 .

Pour l'oxydation ; il faut compléter l'étude en variant davantage les paramètres étudiés tels que la concentration en colorant et aussi étudier l'effet du de ce catalyseur sur d'autres colorants cationiques et anioniques. Et comme autres partie il faut synthétiser d'autres précurseurs et étudier leurs effets sur la dépollution des effluents.

Références bibliographiques

- [1] : J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON, (1975)
- [2] : K. Mehdjoubi, M.Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen, (2010)
- [3] : F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110. (2000)
- [4] : J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [5] : Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique. (1999)
- [6] : Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October, Rome. (2000)
- [7] : M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris(1989)
- [8] : G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile (1982)
- [9] : J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984)
- [10] : H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991)
- [11] : M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999)
- [12] : Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Appl. Surf. Sci. 167, 51-58. (2000)
- [13] : Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158 27-36. (2003)
- [14] : S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43(1991) ; 109–142.
- [15] : A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970)

- [16] : E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.*39. 4412-4417. (1979)
- [17] : M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) 125–130. (2001)
- [18] : N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. (1988)
- [19] : M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, (1976)
- [20] : Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116, 352-358. (2000)
- [21] : F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Wageningen University, Pays-Bas (2002)
- [22] : R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995)
- [23] : T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, Institut Polytechnique Juin (2001)
- [24] : A. Anliker, *Ecotoxicol. Environ.Safety*, vol 3, pp 59-74. (1979)
- [25] : K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew, *Appl. Environ. Microbiol.*, vol 42, pp 641-648. (1981)
- [26] : EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998)
- [27] : Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 173-180. (1997)
- [28] : Ramakrishna K.R., Viraraghavan T, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.*36 189-196. (1997)
- [29] : McKay G., Ramprasad G., Mowli P, *Water Res.* 21 375-377.
- [30] : Taylor J.S., Jacobs E.P. Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill,, pp. 9.1-9.70. (1996)
- [31] : Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E, Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 257-277. (1990)

- [32] : Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, *Sci. Techn.* 37 3733-3738. (2003)
- [33] : Anselme C., Jacobs E.P, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle,, pp. 401-1087. (1996)
- [34] : Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., *Chemosphere* 52 967–973. (2003)
- [35] : López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., *Anal. Biochem.* 335, 135–149. (2004)
- [36] : Loehr R.C., *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press,, New York,NY, p. 382. (1977)
- [37] : Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., *Catal Today* 53, 51-59. (1999)
- [38] : G. Deo, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5889
- [39] :H.C. Yao, M. Shelef, *J. Catal.*, 44 (1976) 392
- [40] :C.L. Pieck, P. Marecot, J.M. Parera, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, 126 (1995) 153
- [41] :A. Doudah, P. Marecot, S. Labruquere, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, 210 (2001) 111
- [42] : Yongyu Z, Shujun S, Jianye D, Wenyu W, Huijuan C, Jianbing W, Xiaojun G (2011) Quality Control Method for Herbal Medicine - Chemical Fingerprint Analysis. In: Shoyama Y (ed) *Quality Control of Herbal Medicines and Related Areas*. InTech, pp 171-194
- [43] : Questions and Answers on FDA's Import Alert on Farm-Raised Seafood From China: What evidence is there that malachite green, gentian violet and nitrofurans cause cancer?, US Food and Drug Administration, 2009, retrieved 2010-08-18