



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**Mlle BOUKLI HACENE Karima**  
**Et**  
**Mme SARI MOHAMMED Rim**

Sur le thème

---

## **L'effet d'un complexe 3d sur la dégradation des colorants textiles**

---

Soutenu publiquement le 08 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHOUKCHOU BRAHAM Abderrahim

Professeur

Université de Tlemcen

Président

Mme GUELLIL-CHIBOUB FELLAH

Professeure

Université de Tlemcen

Encadrante

Fatima Zohra

Mme HAMIDI Fatiha

MCA

Université de Tlemcen

Examinatrice

*Année Universitaire : 2022 ~ 2023*

## *Remerciements*

En premier lieu nous remercions **Allah** le tout puissant de nous avoir accordé la santé, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement **LCIE** et le laboratoire de catalyse et synthèse en Chimie Organique **LCSCO** à l'Université ABOU-BEKR BELKAID Tlemcen Algérie sous la direction respectueuse des professeurs **B. BENGUELLA** et **C. ZIANI-CHERIF**.

Nous adressons nos vifs et sincères remerciements à notre encadrante **Mme F. Z. GUELLIL-CHIBOUB FELLAH** professeur à l'université de Tlemcen pour avoir encadré ce travail et de nous avoir apporté ses connaissances, à qui nous exprimons toute notre gratitude, notre plus profonde reconnaissance et nos sincères remerciements pour ses précieux conseils et son soutien.

Nous tenons à remercier aussi **Mr A. CHOUKCHOU-BRAHAM** professeur à l'université de Tlemcen qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury ainsi que **M<sup>me</sup> F. HAMIDI** maître de conférences A à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous remercions également **Mr C.ZIANI-CHERIF** professeur à l'université de Tlemcen et **Mr M. BENABDELLAH** docteur à l'université de Tlemcen qui nous ont effectué la RMN.

Nous remercions infiniment le directeur **Mr S. GHANEM** du laboratoire **LASNABIO (UABT)** qui nous a permis de faire l'analyse UV-Visible, et **M<sup>me</sup> S. BOUAYED** ingénieur de laboratoire et **Mr B. BOURRAS** directeur du laboratoire **LAEPO (UABT)** qui nous ont réalisés l'ATG.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent à **Mr M. BOUZIANI** ingénieur de laboratoire du **LCIE** pour sa disponibilité, sa bienveillance et pour toute l'aide qu'il nous apporté au quotidien.

Nous tenons vivement à remercier la doctorante **Mlle F. DARKEBIRA** pour son aide et ses précieux conseils.

Nous tenons également à remercier tous nos chers professeurs, c'est grâce à leur soutien et leur savoir qui nous ont transmis que le fruit de plusieurs années de travail vient d'être réalisé. Un très grand merci à tous les membres des laboratoires **LCSCO** et **LCIE** sans exception pour leur encouragement et à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Enfin, nous dédions ce modeste travail à **nos chers parents et à nos familles**

## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I. Les polluants organiques	2
I.1. Le Bleu de Méthylène (BM)	2
I.2. Le Cristal Violet (CV) :	3
II. Complexes à base de Schiff	5
II.1. Définition des bases de Schiff	5
II.2. Complexe à base de Schiff de Zinc :	6
III. Les procédés d'oxydations avancées (POA) :	7
III.1. Procédé Sonochimique :	8
III.2. La radiolyse :	8
III.3. L'électrochimie :	8
III.4. La Photo-oxydation :	8
III.5. Oxydation homogène :	8
III.6. La photocatalyse :	8
III.7. La photo-Fenton :	9
<b>Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation</b>	
I. Produits utilisés :	11
II. Méthodes de caractérisations :	11
II.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :	11
II.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) :	13
II.3. Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Visible) :	14
II.4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) :	15
III. Méthodes de dégradation	16
III.1. La photocatalyse	16
III.2. Spectrophotomètre UV-VIS	18
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
I. Introduction :	20
II. Méthodes de caractérisations :	20
II.1. Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :	20
II.2. Spectroscopie UV-VIS :	21
II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) :	22
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) :	23
III. Photo-Dégradation :	23
III.1. Le Bleu de méthylène (BM) :	24
III.2. Cristal violet (CV) :	26
III.3. Effet de la lumière solaire :	29
IV. Discussion :	31

<b>Conclusion générale</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>33</b>

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau I.1.</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (BM)	<b>3</b>
<b>Tableau I.2.</b> Propriétés physico-chimiques du cristal violet (CV)	<b>4</b>
<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques des produits utilisés	<b>11</b>
<b>Tableau III.1.</b> Les bandes caractéristiques du ligand	<b>21</b>
<b>Tableau III.2.</b> Les bandes caractéristiques du complexe	<b>21</b>
<b>Tableau III.3.</b> Comparaison des résultats obtenus avec ceux du Master 2022	<b>31</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> La réaction générale de l'obtention d'une base de Schiff	<b>5</b>
<b>Figure I.2.</b> Ligand à base de Schiff et sa structure	<b>6</b>
<b>Figure I.3.</b> Formation du catalyseur type complexe à base de Schiff de Zinc symétrique	<b>6</b>
<b>Figure I.4.</b> Complexe à base de Schiff de Zinc	<b>7</b>
<b>Figure I.5.</b> Principaux procédés de productions des radicaux hydroxyles	<b>7</b>
<b>Figure I.6.</b> Mécanisme photo-Fenton du complexe à base de Schiff de Zinc (II)	<b>10</b>
<b>Figure II.1.</b> Principe de la spectroscopie infrarouge (IR)	<b>12</b>
<b>Figure II.2.</b> Spectrophotomètre FT-IR PerkinElmer Spectrum two et une presse pastille	<b>12</b>
<b>Figure II.3.</b> Spectromètre RMN MagritekSpinsolve 60	<b>13</b>
<b>Figure II.4.</b> Principe de la spectroscopie UV-Vis	<b>14</b>
<b>Figure II.5.</b> Spectrophotomètre UV-VIS PERKIN ELMER LAMBDA 25	<b>15</b>
<b>Figure II.6.</b> Analyseur thermique ou thermobalance SDT Q600	<b>16</b>
<b>Figure II.7.</b> Réacteur photochimique	<b>17</b>
<b>Figure II.8.</b> Lampe UV Pen-Ray lamps groups	<b>18</b>
<b>Figure II.9.</b> Centrifugeuse SIGMA 1-6P	<b>18</b>
<b>Figure II.10.</b> Spectrophotomètre Visible 7300 JENWAY	<b>19</b>
<b>Figure III.1.</b> Spectres FT-IR du ligand (a) et complexe (b) à base de Schiff.	<b>20</b>
<b>Figure III.2.</b> Spectres UV-VIS du ligand (a) et complexe (b) à base de Schiff	<b>21</b>
<b>Figure III.3.</b> Spectre RMN du ligand (a) et complexe (b) à base de Schiff	<b>22</b>
<b>Figure III.4.</b> Spectres ATG, DSC (a) ligand, (b) complexe	<b>23</b>
<b>Figure III.5</b> Le taux de dégradation du BM en fonction du temps à différents volume du $H_2O_2$	<b>24</b>
<b>Figure III.6.</b> Le taux de dégradation du BM en fonction du temps à différentes masse du catalyseur	<b>25</b>
<b>Figure III.7</b> Taux de dégradation du BM en fonction du temps en absence de l'un des trois paramètres	<b>26</b>
<b>Figure III.8.</b> Le taux de dégradation du CV en fonction du temps à différents volume du $H_2O_2$	<b>27</b>
<b>Figure III.9.</b> Taux de dégradation du CV à différentes masses en fonction du temps	<b>28</b>
<b>Figure III.10.</b> Taux de dégradation du CV en fonction du temps en absence de l'un des trois paramètres	<b>29</b>
<b>Figure III.11.</b> Taux de dégradation (a) BM, (b) CV à différentes températures en fonction du temps	<b>30</b>
<b>Figure III.12.</b> Procédé héli-photo-Fenton sur le CV et le BM	<b>30</b>
<b>Figure III.13.</b> Taux de dégradation du BM et du CV avec différents complexes à base de Schiff	<b>31</b>

# Introduction générale

# Introduction générale

---

## Introduction générale

De nos jours, l'eau représente 71% de l'espace sur la planète mais 3% de l'or bleu est douce, seulement 0,7% est accessible à la consommation humaine. Cette dernière est une source primaire de la vie qui est contaminée par divers polluants organiques et inorganiques[1].

La pollution de l'environnement causée par les composés organiques est un problème important qui endommage la faune et la flore[2].

Parmi ces polluants nous citons les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile qui sont difficiles à dégrader en raison de leur structure moléculaire stable. Afin de contribuer à l'élimination des colorants organiques toxiques des eaux contaminées, plusieurs méthodes ont été utilisées telle que : l'adsorption, l'oxydoréduction électrochimique, la coagulation, la biodégradation, le procédé de séparation membranaire et la dégradation catalytique appelée en présence d'une source lumineuse photocatalyse[3].

La photocatalyse est une technique qui fait partie des procédés d'oxydations avancées (POA) ayant comme but d'éliminer les polluants organiques pour le traitement des eaux usées. Cette méthode de dépollution représente plusieurs avantages comme : un faible coût, une faible consommation en énergie, la diversité des polluants dégradables et un très bon rendement de la dégradation des polluants. Elle nécessite les conditions suivantes : une lampe UV-Visible, et un catalyseur.

Nous nous sommes intéressés dans ce mémoire à la dégradation et la minéralisation de deux colorants textiles choisis pour cette étude : (le bleu de méthylène (BM) qui est un dérivé de phénothiazine et le cristal violet (CV) qui appartient à la famille des triphénylméthanés. Ces colorants ont été sélectionnés à cause de leur toxicité et leur grande utilisation dans l'industrie textile en Algérie.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet d'un complexe à base de Schiff de Zinc qui joue le rôle d'un catalyseur sur la dégradation des colorants textiles par la méthode photocatalyse.

Le catalyseur que nous avons utilisé est un complexe à base de Schiff formé d'un ion métallique central et d'un ligand à base de Schiff. Ces complexes sont largement utilisés en médecine pour le traitement du cancer, en biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion ([4],[5]).

En plus de l'introduction et la conclusion, notre mémoire comporte trois chapitres, le premier traite l'étude bibliographique qui regroupe l'ensemble des définitions, des polluants organiques, des complexes à base de Schiff et la méthode de la photo dégradation.

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui consiste à décrire le mode opératoire ainsi que les méthodes de caractérisations et les méthodes de dégradations.

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus qui seront discutés en détail.



# Chapitre I

## Etude bibliographique

**I. Les polluants organiques :**

Depuis toujours, l'eau a joué un rôle vital dans notre planète, que ce soit pour la nature ou pour l'humanité. Sa valeur est universelle dans tous les domaines.

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques...etc.

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. La majorité de ces colorants sont toxiques et potentiellement cancérigènes, d'une part ils font la beauté de la vie et d'autre part ils représentent une véritable menace pour l'environnement.

Les colorants de synthèses constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs, ils sont devenus une partie intégrante des effluents industriels. En fait, sur les 450 000 tonnes des colorants organiques produites annuellement dans le monde, plus de 11% sont perdus dans les effluents au cours des processus de fabrication et d'application [6].

Parmi ces polluants deux colorants seront étudiés dans ce manuscrit :

**I.1.Le Bleu de Méthylène (BM) :**

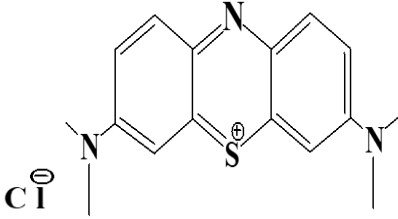
Le Bleu de méthylène (BM) est un composé chimique aromatique hétérocyclique. Il a de nombreuses utilisations dans une série de domaines différents tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. A température ambiante il se présente sous la forme d'un solide inodore, d'une poudre vert foncé et d'une solution bleue lorsqu'il est dissous dans l'eau [7].

Le bleu de méthylène est un médicament phénothiazine tricyclique. Dans des conditions physiologiques, c'est un cation bleu qui subit un cycle d'oxydoréduction catalytique. Il est considéré comme étant le premier médicament synthétique qui a une histoire de 120 ans d'applications diverses, à la fois dans les traitements médicaux et en tant que réactif de coloration [8]. On peut aussi le trouver dans le papier, la soie, le coton et le bois.([9],[10])

Il s'agit d'un limiteur optique associé à un polymère, afin de protéger les yeux contre les lasers intenses [11], et d'un photo-sensibilisateur actif destiné au traitement des tumeurs malignes [12], ainsi qu'un traitement spécifique de la méthémoglobinémie toxique...etc.

Le bleu de méthylène est peu dangereux, mais il a un effet néfaste sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit peut causer : une irritation de la peau, la respiration rapide ou difficile, une augmentation de la fréquence cardiaque ...etc.

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (BM)

Propriétés	Bleu de méthylène
Dénomination	Bleu de méthylène ou Chlorure de méthylthioninum, Basic blue 9 (CI).
Appellation chimique	Chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire	319,86 g/mol
Solubilité dans l'eau à 20 °C	40 g/L
T° de fusion °C	Environ 180 °C
$\lambda_{max}$	655 nm
Structure	

## I.2. Le Cristal Violet (CV) :

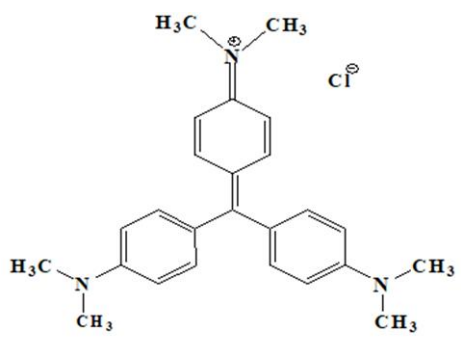
Le cristal violet (CV) est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également basic violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanés.

Ce colorant est utilisé dans plusieurs domaines par exemple en tant qu'agent dermatologique, en médecine vétérinaire : un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est aussi largement utilisé pour teindre du textile et pour l'impression du papier [13]. Il est cancérigène et a été classé parmi les molécules récalcitrantes car il est mal métabolisé par les microbes et n'est pas biodégradable.

Par conséquent, l'élimination du cristal violet des eaux usées avant leur rejet est donc essentielle pour la sécurité de l'environnement [14].

Le cristal violet est un mutagène et un poison mitotique, et sa présence dans l'eau entraînera un risque sérieux pour la vie aquatique et constituera une menace potentielle pour la santé humaine [15].

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du cristal violet(CV)

Propriétés	Cristal violet
Dénomination	Chlorure de méthylrosaniline – Basic violet 3
Appellation chimique	Chlorure de 4-[4,4`-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire	407,979± 0,025 g/mol (C 73,6 %, H 7,41%, Cl 8,69%, N 10,3%)
Solubilité dans l'eau à 25 °C	Elevée 4 g/L
T° de fusion °C	215 °C (décomposition)
$\lambda_{max}$	590 nm
pH	5,9
pKa	0,8
Couleur	Forme acide (jaune), zone de virage (pH=0,0 à pH=1,8), pH >1,8 forme basique (bleu-violet), pH >9 (transparent)
Structure	

### Comment peut-on dégrader ces polluants organiques ?

L'objectif principal de ce travail est de faire une dégradation des colorants afin de réduire la pollution des eaux usées, pour cela nous avons utilisé la méthode de photocatalyse dans laquelle nous avons besoin de radicaux  $OH^\circ$  provenant du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  en

présence d'une source lumineuse, et d'un catalyseur de type complexe à base de Schiff de zinc.

## II. Complexes de base de Schiff :

Les ligands de bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition représentent une classe très importante en chimie de coordination. Le grand intérêt accordé à ces composés s'explique principalement par leur facilité de préparation, leur obtention avec de bons rendements, leur stabilité thermique ainsi que leur grande capacité de coordination en solution ou à l'état solide [16].

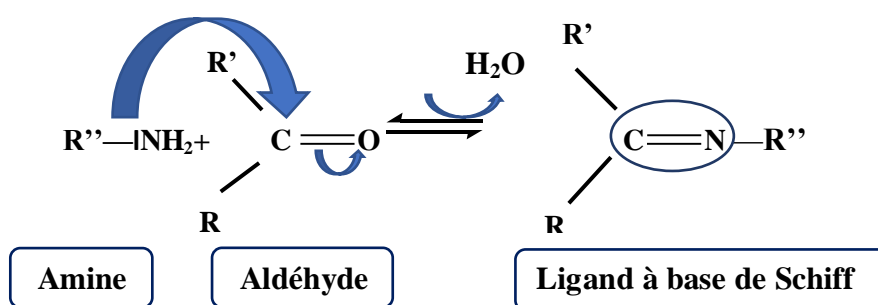
En raison de leur grande variété de propriétés physico-chimiques ces systèmes sont appliqués dans différents domaines de la chimie, notamment, la catalyse, l'extraction liquide-liquide et en corrosion lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'inhibiteurs [16].

Dans les dernières décennies, les chercheurs ont mis une grande importance à synthétiser et caractériser les bases de Schiff et leurs complexes métalliques, en vue de les appliquer dans divers domaines de la chimie notamment la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, la médecine, l'industrie pharmaceutique ainsi que la biologie en raison de leurs propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires, anti oxydantes et anticancéreuses.

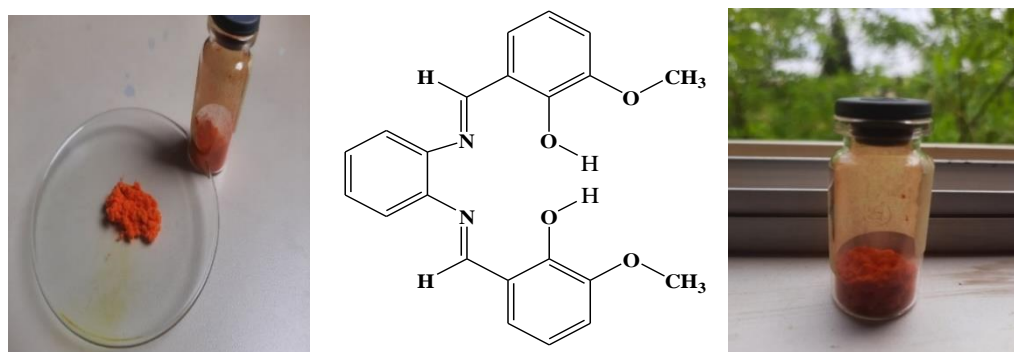
Ces applications ne se limitaient pas à l'échelle du laboratoire seulement mais ils ont été extrapolées à l'échelle industrielle en tant que l'un des systèmes innovateurs les plus répandus dans le domaine de la recherche.

### II.1. Définition des bases de Schiff :

La base de Schiff a été proposée par le chimiste Allemand `Hugo Schiff` en 1864 [17]. Elle est définie comme étant le produit de condensation d'une amine primaire et d'un composé carbonyle (une cétone ou un aldéhyde), comportant une double liaison (C=N) avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle avec l'élimination d'une molécule d'eau.



**Figure I.1.** La réaction générale de l'obtention d'une base de Schiff



**Figure I.2.** Structure du ligand (N,N'-bis(3-methoxysalicylidene) phénylène-1,2-diamine)

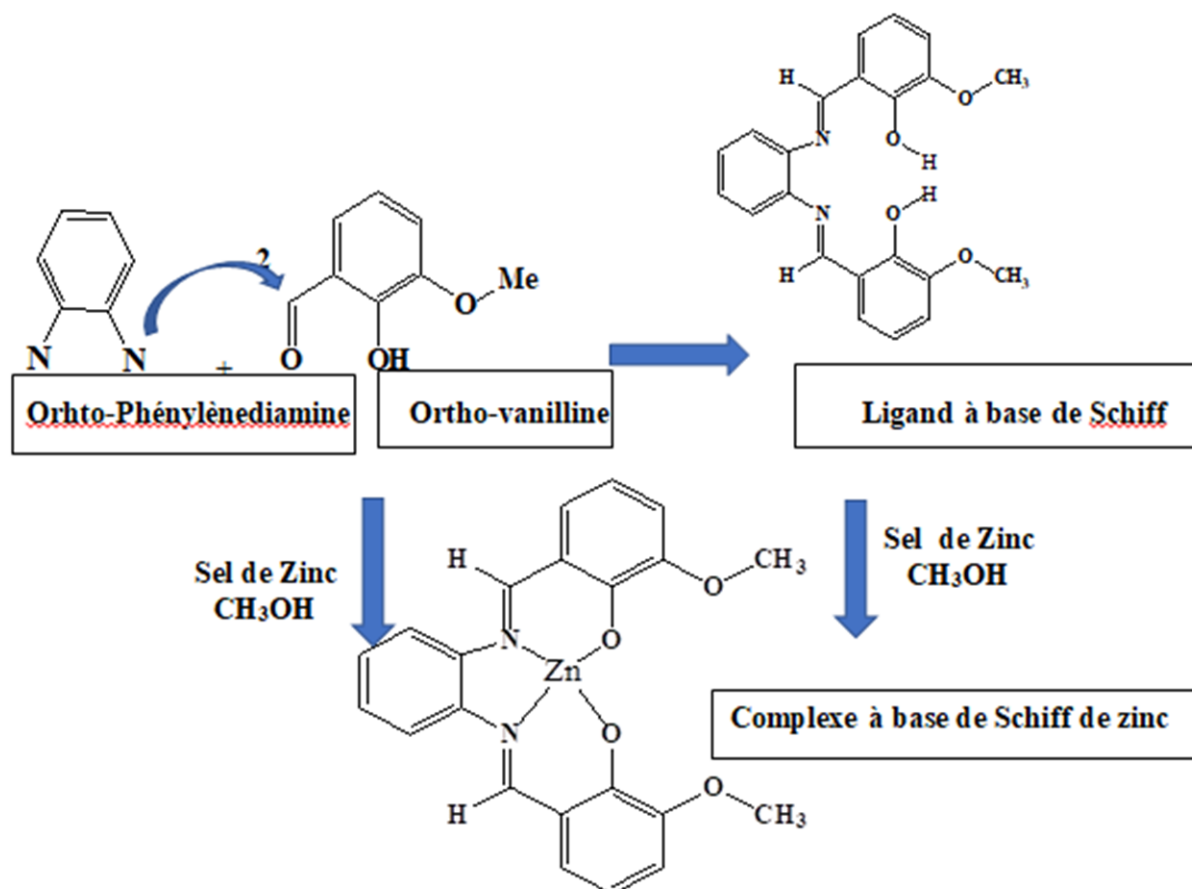
## II.2. Complexe à base de Schiff de Zinc :

Ces complexes peuvent être synthétisés par deux méthodes :

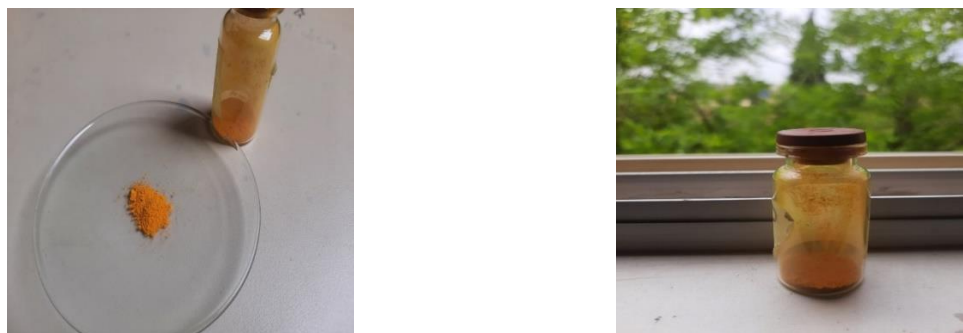
La première nécessite d'abord la préparation d'une base de Schiff en mélangeant une molécule de diamine avec deux molécules d'aldéhyde pour l'obtention d'un ligand, ensuite l'ajout du sel métallique pour synthétiser le complexe métallique.

La deuxième méthode est basée sur l'obtention directe du complexe à base de Schiff en mélangeant la diamine avec l'aldéhyde et le sel métallique.

Ce complexe à base de Schiff de Zinc a été synthétisé par la doctorante Mlle DARKEBIRA Fatma en utilisant la deuxième méthode, en faisant réagir l'Ortho-phénylènediamine et l'Ortho-vanilline en présence de l'Acétate de Zinc ([18],[19],[20]).



**Figure I.3.** Formation du catalyseur type complexe à base de Schiff de Zinc

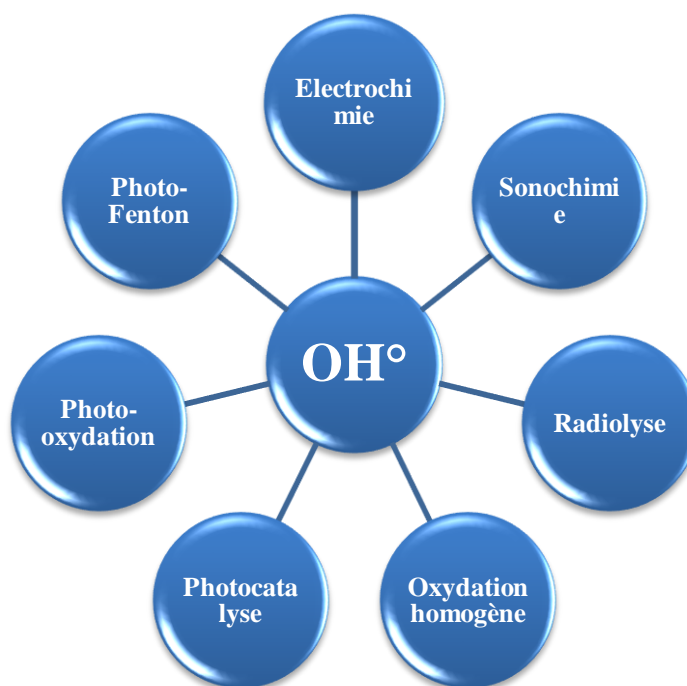


**Figure I.4.** Complexe à base de Schiff de Zinc

- Le métal de Zinc appartient aux éléments de transitions 3d, l'ion  $Zn^{2+}$  avec une configuration électronique  $3d^{10}$  peut avoir plusieurs géométries de coordination soit tétraédrique, octaédrique ou pyramide à base carrée.

### III. Les procédés d'oxydations avancées (POA) :

La diversité des procédés d'oxydations avancées (POA) diffère des façons de produire des radicaux hydroxyles qui réagissent non sélectivement à la matière organique[21], ces derniers oxydent ou minéralisent les contaminants organiques. Ils sont produits en continu en utilisant l'une des méthodes présentées dans la figure I.5. :



**Figure I.5.** Principaux procédés de productions des radicaux hydroxyles

Il est possible de regrouper les POAs selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode de production des radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique....[21].

**III.1. Procédé Sonochimique :**

L'usage de l'ultrason dans la chimie, dénommée sonochimie a été rétabli dans les années 1970. Cette technique est utilisée pour la dégradation des polluants en milieux aqueux. La propagation des ultrasons dans l'eau provoque la formation de microbulles de cavitation, ces microbulles sont caractérisées par des conditions de température et de pression extrêmes qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la formation des radicaux  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{HO}_2^\circ$ ...,etc.[22]

**III.2. La radiolyse :**

La radiolyse de l'eau désigne les processus chimiques initiés par l'interaction entre le rayonnement ionisant (photons, électricité ou particules chargées) et l'eau. Initialement, les espèces sont produites localement autour des traces des particules, formant une distribution spatiale très hétérogène. Ensuite, les espèces radiolytiques se diffusent au volume de la solution.

**III.3. L'électrochimie :**

L'électrochimie est basée sur le transfert d'électrons entre les électrodes et la solution électrolytique, en appliquant un champ électrique entre l'anode et la cathode, constituées de matériaux spécifiques appropriés à chaque technologie électrochimique. La différence de courant /potentiel appliquée, fournit la force motrice nécessaire pour promouvoir les réactions d'oxydation /réduction des polluants de la solution contenus dans la cellule électrochimique[23].

**III.4. La Photo-oxydation :**

C'est la dégradation de la surface d'un polymère en présence du peroxyde d'hydrogène ou d'ozone sous l'effet d'énergie radiante telle que les ultraviolets (UV) ou la lumière artificielle.

**III.5. Oxydation homogène :**

C'est un procédé non-photochimique qui regroupe (le procédé classique Fenton  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  qui est employé dans le traitement des effluents industriels et la peroxonation  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  qui est souvent employée dans l'éliminations des pesticides)[24].

**III.6. La photocatalyse :**

La dépollution de l'eau est désormais un enjeu très important. Parmi les différentes méthodes de dégradations on cite : la photocatalyse qui est une technique plus efficace que les autres procédés d'oxydations avancées (POA) car les semi-conducteurs sont peu couteux et peuvent facilement minéraliser divers composés organiques.

Il s'agit d'une branche de la chimie qui se penche sur les réactions catalytiques réalisées sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Ce phénomène se base sur la photochimie et la catalyse.

La photocatalyse est une réaction catalytique qui consiste à l'absorption de la lumière par le catalyseur. Elle est définie aussi comme étant le changement de la vitesse des réactions chimiques sous l'action de la lumière en présence d'un catalyseur.

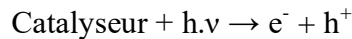
Elle peut être également soit homogène (réaction Fenton, réaction Photo-Fenton, traitement  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , l'ozonation, etc) ou hétérogène (photocatalyse avec semi-conducteur).



**III.6.a. La photocatalyse hétérogène :**

Le catalyseur et les réactifs sont dans deux phases différentes.

Lorsqu'un catalyseur est exposé aux rayons UV, l'excitation du photocatalyseur (semi-conducteur) par le rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieure ou égale à la longueur de la bande interdite (énergie de gap  $E_g$ ), les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, il en résulte la paire ( $e^-$ /trou)[6].

**III.6.b. La photocatalyse homogène :**

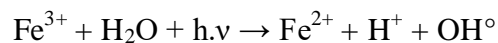
Le catalyseur et le polluant appartiennent à la même phase.

L'irradiation ultraviolette d'une solution aqueuse provoque la formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\circ$  et ensuite le substrat est oxydé par ces radicaux. Un exemple de la photocatalyse homogène est le procédé Photo-Fenton qui nécessite les ions Fe (III) le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une source lumineuse UV.

• Dans ce manuscrit on s'intéresse à la photocatalyse homogène plus précisément à la photo-Fenton qui consiste à employer un catalyseur type « complexe à base de Schiff de Zinc ».

**III.7. La photo-Fenton :**

Le procédé Photo-Fenton est un (POA) hybride qui utilise généralement un rayonnement UV comme source d'irradiation, pour augmenter le taux des radicaux libres en favorisant la réduction des ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Dans ce processus l'irradiation dispose d'un double fonctionnement celui de la décomposition par photolyse du peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles ainsi que pour augmenter l'activité catalytique du fer.



En effet, la réaction qui restreint l'action catalytique du fer dans le procédé classique de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  (la réaction la plus lente). Par conséquent, selon la réaction ci-dessus l'irradiation facilite la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  sans consommer du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  tout en formant un radical hydroxyde.

La combinaison entre le procédé Fenton et la source d'irradiation UV a permis l'augmentation considérable des radicaux libres et donc augmenter le taux de dégradation des polluants organiques[24].

Dans cette étude les ions ferreux sont remplacés par les ions de Zinc (II). Ce mécanisme sera défini par la figure I.6. suivante :

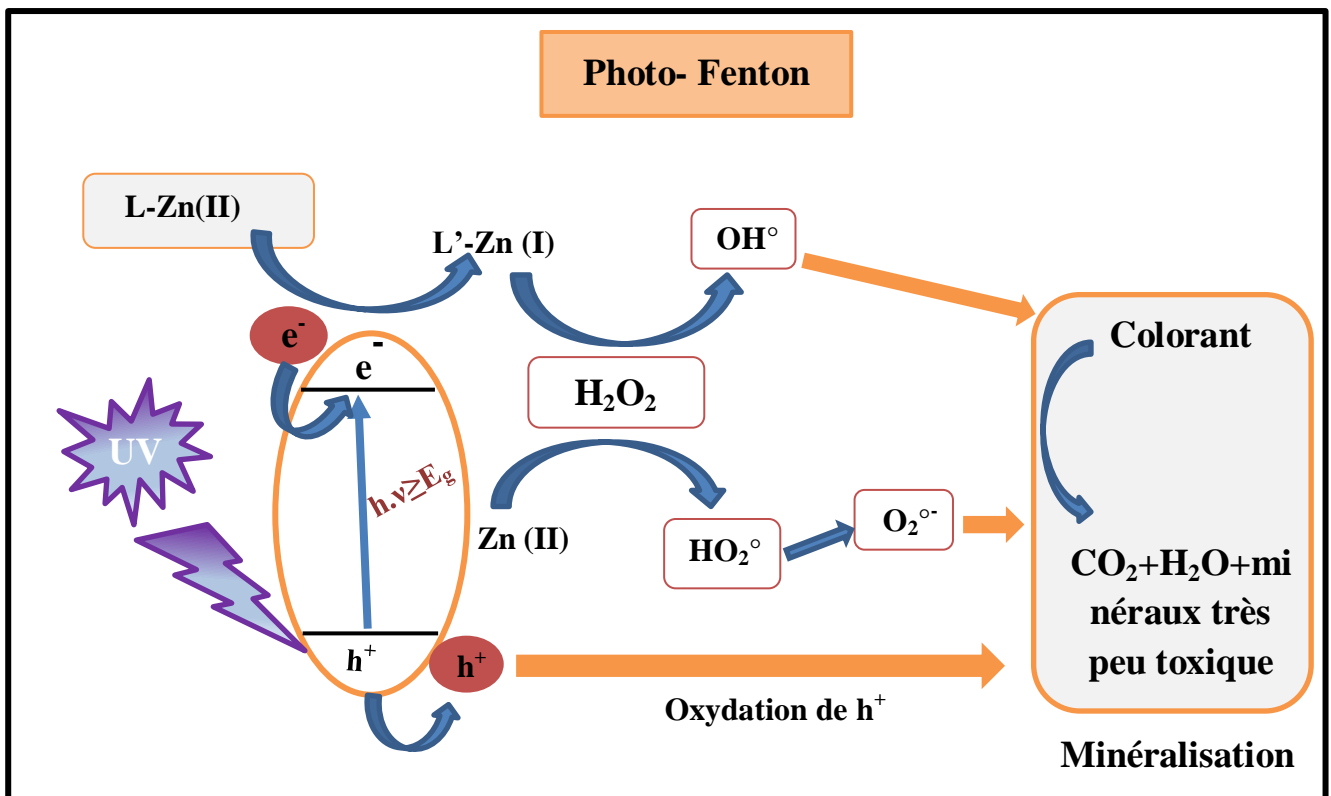


Figure I.6. Mécanisme photo-Fenton du complexe à base de Schiff de Zinc (II)

- La présence d'un ligand organique et d'un métal de transition a permis différents transferts de charge, ainsi que les métaux oxydés peuvent également interagir avec le peroxyde d'hydrogène et former des composés réactifs.
- Le complexe de  $Zn(II)$  absorbe les photons produits par la lumière UV qui entraîne la formation d'un ligand  $L'$  et  $Zn(I)$ .
- Le ligand  $L'$  réagit directement avec des polluants organiques régénère ainsi la forme réduite du ligand  $L$ .
- Le  $Zn(I)$  réagit avec  $H_2O_2$  pour produire des radicaux  $OH^\circ$  en parallèle  $Zn(II)$  peut réagir avec  $H_2O_2$  pour générer des radicaux  $O_2^{\circ-}$  et  $HO_2^\circ$ .
- La production de ces 3 radicaux participe à la minéralisation du colorant[2].
- Dans notre cas le  $ZnL$  représente le  $ZnO$ .

# Chapitre II

## Méthodes de caractérisation et de dégradation

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

### I. Produits utilisés :

#### • Préparation du ligand et complexe à base de Schiff de Zinc :

Ces deux composés ont été synthétisés par la doctorante Mlle DARKEBIRA Fatma selon le mode opératoire mentionné dans les références suivantes ([18],[19],[20]).

#### • Préparation du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Pour préparer une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1 mol/L), nous prenons un volume de 2,5 mL de la solution commerciale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) à l'aide d'une pipette et nous le mettons dans une fiole de 250 mL tout en complétant par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

#### • Préparation des colorants (15 ppm) :

A l'aide d'une balance analytique, nous avons pesé une masse de 15 ppm de notre colorant, ce dernier a été mis dans une fiole jaugée de 1 L et nous complétons par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Tableau II.1. Caractéristiques des produits utilisés

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	Masse molaire
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	BIOCHEM Chemopharma	30 %	34,01 g/mol
Bleu de méthylène	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	Fluka Analytical	96 %	319,85 g/mol
Cristal Violet	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>	Sigma- Aldrich	90 %	407,98 g/mol

### II. Méthodes de caractérisations :

#### II.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

##### II.1.a. Principe :

La spectroscopie infrarouge moyenne (IR) est une technique bien connue pour l'identification et l'analyse structurale des composés chimiques. Le principe de cette méthode est basé sur l'excitation des molécules de l'échantillon par l'absorption de la lumière du domaine moyen infrarouge. Les résultats seront traduits par un spectre infrarouge dans une gamme de nombres d'ondes qui s'étend entre (4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup>) représentant des pics avec diverses intensités et largeurs associés aux différents modes vibrationnels des liaisons chimiques et aux groupes fonctionnels présents dans l'échantillon[25].

Le principe de ce spectrophotomètre est représenté par le schéma de la figure II.1.suivante :

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

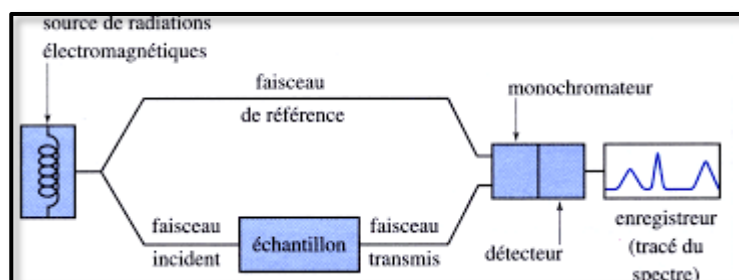


Figure II.1. Principe de la spectroscopie infrarouge (IR)

### II.1.b. Appareillage :

L'appareil utilisé dans cette analyse est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR Spectrometer PerkinElmer Spectrum two**), l'analyse a été effectuée au sein du laboratoire LASNABIO de l'université de Tlemcen. Les résultats obtenus seront traduits par le logiciel PerkinElmer Spectrum.

### II.1.c. Mode opératoire :

- Dans un mortier on fait mélanger 0.02 mg du catalyseur avec un minimum de KBr environ 0,15 mg et bien broyer le tout avec un pilon.
- Mettre le mélange dans un compartiment et le presser avec une pression de 10 Bar pour l'obtention d'une pastille.
- Faire passer la pastille dans l'appareil spectroscopie FT-IR pour l'analyser.

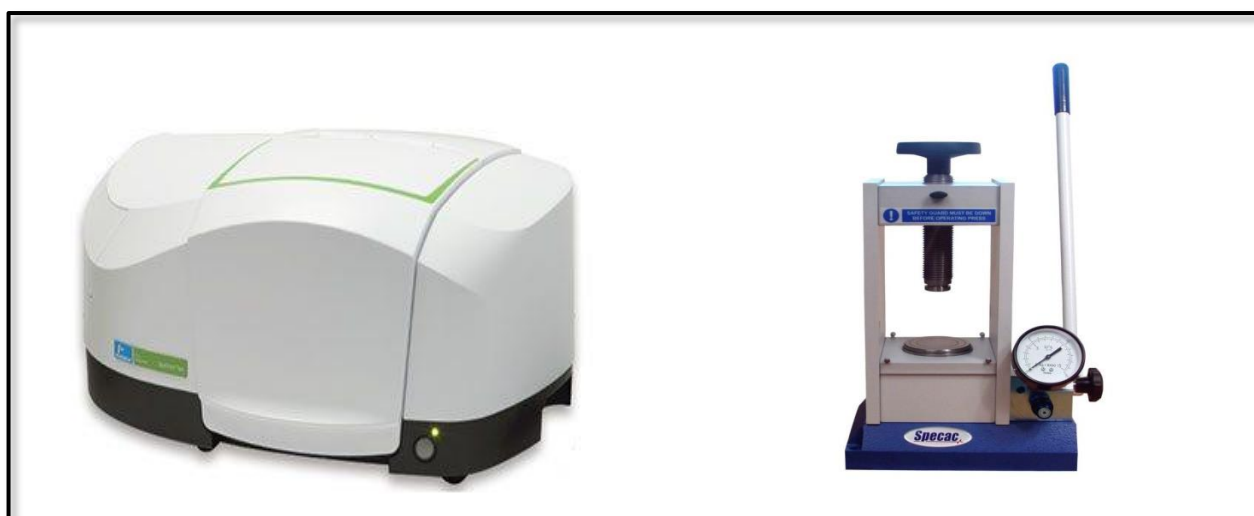


Figure II.2. Spectrophotomètre FT-IR PerkinElmer Spectrum two et une presse pastille

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

### II.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

#### II.2.a. Principe :

Lorsque certains noyaux atomiques sont placés dans un champ magnétique et stimulés par des ondes radio d'une certaine fréquence, ils réémettent une partie de l'énergie absorbée sous forme de signaux radio. Ce phénomène est connu sous le nom de « résonance magnétique nucléaire (RMN) »[26], découvert en 1946 par les deux physiciens « Felix Bloch et Edward Purcell » ils reçoivent le prix Nobel pour leurs œuvres en 1952[27].

La RMN a été utilisée dans un premier temps pour mesurer les moments magnétiques des noyaux atomiques, puis l'intensité des champs magnétiques naturels ou artificiels. La résonance magnétique permet de mesurer le spectre chimique des différents noyaux d'échantillons de matériaux.

Un spectromètre RMN se caractérise par la fréquence de Résonance du noyau de l'atome d'hydrogène, le noyau le plus abondant, le plus sensible et donc le plus étudié en RMN.

Pour conclure la spectrométrie RMN fut introduite en biochimie, microbiologie, pharmacie et plus tard en médecine[28].

#### II.2.b. Appareillage :

L'analyse de l'échantillon a été effectuée par l'appareil spectroscopie à résonance nucléaire magnétique (**Magritek, model Spinsolve60**) au niveau du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.

Afin de réaliser les spectres <sup>1</sup>HNMR, le complexe à base de Schiff de Zinc a été dilué dans le DMSO deutéré, alors que le ligand a été dilué dans le chloroforme deutéré.



Figure II.3. Spectromètre RMN MagritekSpinsolve 60

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

### II.3. Spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Visible) :

La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) est une technique analytique rapide et non destructive qui mesure l'absorbance ou la transmittance de la lumière dans un domaine allant de 200 à 800 nm[29].

Elle est basée sur le phénomène d'absorption de la lumière par une molécule ou un ion dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet, ce rayonnement va provoquer une transition électronique au sein de sa structure. Ainsi l'absorption de la lumière par un échantillon dans la région ultraviolette ou visible s'accompagne d'un changement de l'état électronique des molécules de l'échantillon. L'énergie fournie par la lumière fera passer les électrons de leur orbitale de l'état fondamental à une orbitale d'état excité ou à une orbitale anti-liante de plus haute énergie[30].

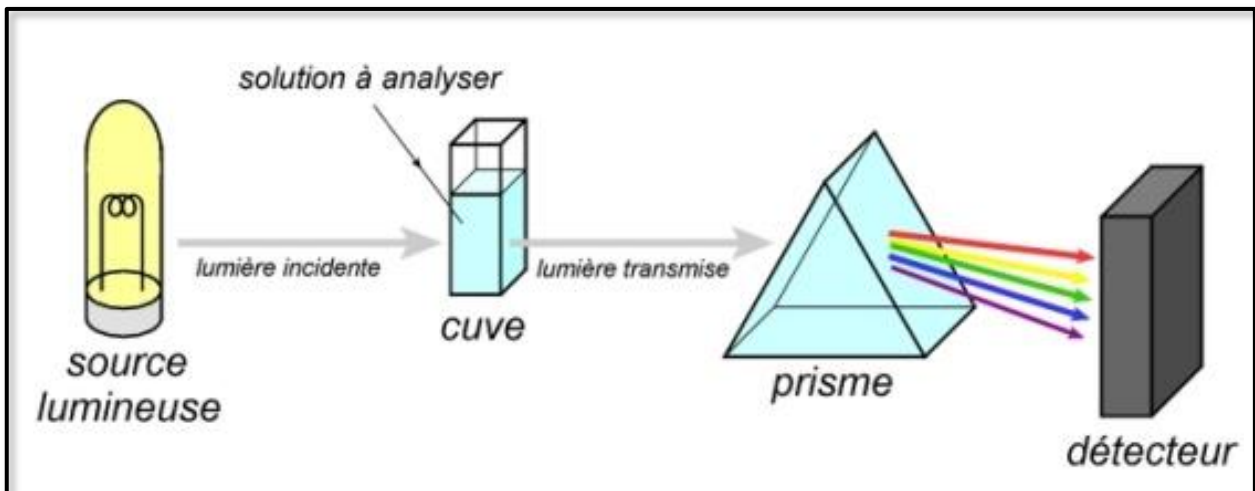


Figure II.4. Principe de la spectroscopie UV-Vis

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse une solution une partie de celui-ci sera absorbée par les molécules présentes en solution et l'autre partie sera transmise. Pour déterminer la concentration d'une entité chimique présente en solution on fait appel à la loi de Beer-Lambert qui se traduit par la relation suivante :

$$A_{\lambda} = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

A : L'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente

I : Intensité de la lumière transmise

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

l : La largeur de la cuve en cm

C : Concentration de la solution à analyser en  $mol \cdot L^{-1}$

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

### II.3.a. Appareillage :

L'analyse a été effectuée par le spectrophotomètre UV-VIS de la marque PERKIN ELMER LAMBDA 25 au sein du laboratoire LASNABIO de l'université de Tlemcen. Il possède une gamme spectrale de 190 à 1100 nm avec une vitesse de balayage de 7,5 à 2880 nm /min. les échantillons ont été solubilisés dans le méthanol à une concentration de  $2.10^{-3}$  M et les résultats obtenu seront traduits par le logiciel UV Winlab 6.

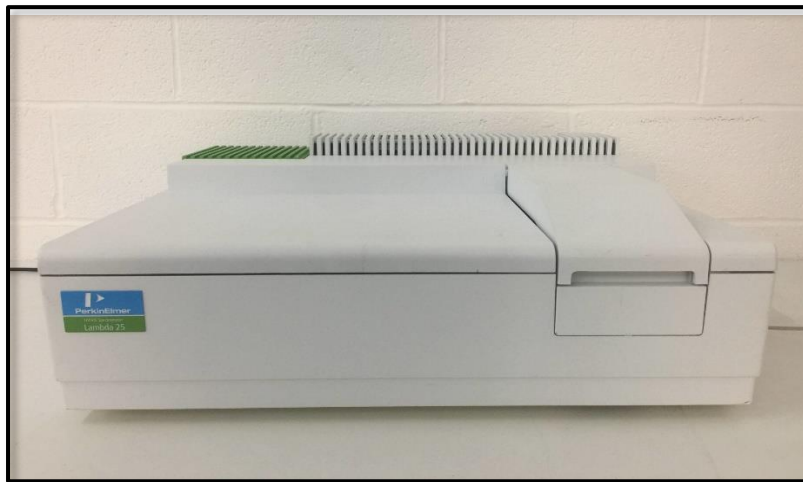


Figure II.5. Spectrophotomètre UV-VIS PERKIN ELMER LAMBDA 25

### II.4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) :

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse utilisée pour suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température en atmosphère contrôlée.

L'objectif de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette technique peut également être couplée avec d'autres méthodes d'analyses effectuées simultanément.

Les techniques complémentaires les plus répandues sont :

- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- L'analyse thermique différentielle (ATD)

On peut donc appliquer la thermogravimétrie à n'importe quel type d'échantillon qui subira une variation de masse au fil du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation et l'oxydation font partie des transformations que la thermogravimétrie détectera.

Les transformations qui ne provoquent pas de variation de masse (telle qu'une fusion ou une cristallisation par exemple) ne pourront pas être détectée par la TG et il faudra se tourner vers les méthodes d'analyses complémentaires les plus répandues (ATD ou DSC).



## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

### II.4.a. Appareillage :

L'analyse de l'échantillon a été effectuée par la thermo-balance ATG, (TA instruments, SDT Q600) au niveau du laboratoire LAEPO de l'université de Tlemcen.

Elle se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'une microbalance, d'un thermocouple pour la mesure de la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

- L'étude a été effectuée de 30 jusqu'à 800 °C sous gaz inerte (N<sub>2</sub>), avec une vitesse de réaction de 10 °C/ min.

- La sensibilité de la balance est de 0,1 µg.

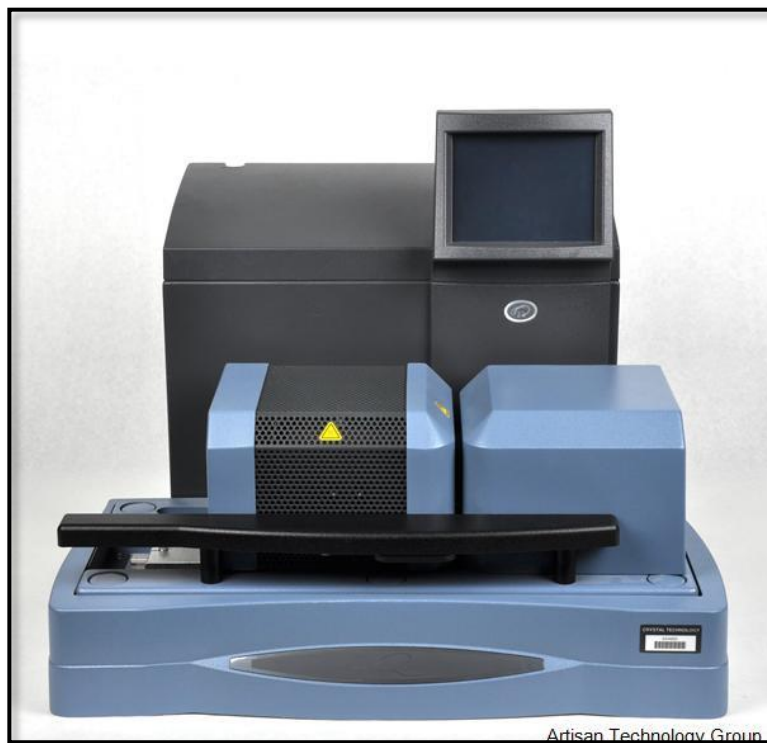


Figure II.6. Analyseur thermique ou thermobalance SDT Q600

## III. Méthodes de dégradation :

### III.1. La photocatalyse :

L'expérience a été mise en place pour permettre l'étude cinétique et la collecte simultanée de données UV-VIS, les conditions mises en évidence telle que la distance et la puissance de la source lumineuse ont été employées de manière combinée. Les expériences cinétiques ont été menées dans un réacteur en pyrex à double paroi. Le système photo catalytique a été maintenu fermé par du papier aluminium pour éviter la dissipation et la fuite de la lumière nocive[2].

La décoloration de la solution a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Dégradation (\%)} = \left[ \frac{\text{Abs (0)} - \text{Abs (t)}}{\text{Abs (0)}} \right] \cdot 100$$

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

Le complexe à base de Schiff de Zinc (II) a été étudié en tant que catalyseur pour la photo-dégradation de deux colorants de structure différente : le bleu de méthylène (BM) et le cristal violet (CV).

Les réactions ont été effectuées dans l'eau colorée en présence des trois conditions suivantes : La lampe UV, le catalyseur et le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , ensuite on a gardé que deux de ces conditions soit la lampe UV et le catalyseur, soit la lampe UV et le  $H_2O_2$ , soit le catalyseur et le  $H_2O_2$ , afin de mieux cibler l'influence du paramètre manquant.

### III.1.a. Réacteur photochimique :

La dégradation des colorants a été effectuée dans un réacteur en verre borosilicaté de capacité de 500 mL à double paroi pour maintenir la température constante. Le réacteur est couvert d'un film d'aluminium qui protège le manipulateur des rayons lumineux, le système est placé sur une plaque d'agitation magnétique où la solution est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique.

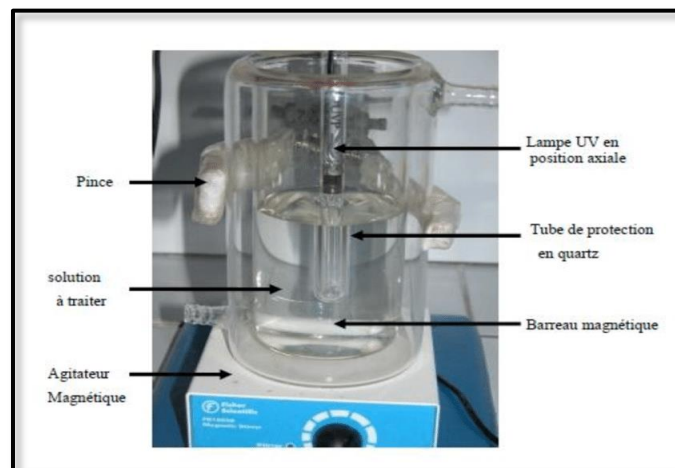


Figure II.7. Réacteur photochimique

### III.1.b. Mode opératoire :

-Dans le réacteur photochimique, nous avons mis 300 mL du colorant (15 ppm) tout en ajoutant une masse du catalyseur allant de 4,5 mg jusqu'à 9 mg. Le mélange a été porté sous agitation modérée dans l'obscurité pendant 30 min pour assurer l'adsorption et la désorption. Tout juste après, la valeur de  $A_0$  a été mesurée.

-Nous avons ajouté par la suite, le peroxyde d'hydrogène avec différents volumes allant de 1ml jusqu'à 8,5 ml.

-Nous avons exposé notre réacteur à des irradiations lumineuses UV, en parallèle nous avons déclenché notre chronomètre.

-Des prélèvements de 4 mL ont été effectués chaque 5 min pendant les 20 premières minutes puis chaque 10 min jusqu'à 60 min ensuite chaque 20 min jusqu'à 120 min.

-Les échantillons prélevés ont été centrifugés pendant 10 min jusqu'à l'homogénéisation de la solution.

-L'absorbance a été mesurée par le spectrophotomètre UV-Vis pour des longueurs d'ondes caractéristiques des deux colorants : BM (655 nm) et CV (590 nm).

## Chapitre II : Méthodes de caractérisation et de dégradation

### III.1.c. Source lumineuse :

L'illumination est fournie par une lampe UV à vapeur de mercure dans l'argon qui provient de chez Pen-Ray lamps groups. Cette lampe est immergée dans la solution qui est protégée par un tube en quartz, elle possède une longueur d'onde de 254 nm et une puissance électrique de 25W. L'utilisation de lunettes protectrice contre les rayons ultraviolets est obligatoire durant le traitement.



**Figure II.8.** Lampe UV Pen-Ray lamps groups

- Dans ce manuscrit on a également pris le soleil comme deuxième source lumineuse ou on a utilisé des erlenmeyers en pyrex, des agitateurs et des barreaux magnétiques.
- Ce procédé est connu sous le nom d'hélio-photo-Fenton ou Solar photo-Fenton.

### III.1.d. Centrifugeuse :

Les échantillons prélevés subissent une centrifugation de (5000 tours/min pendant 10 min) pour séparer les particules catalytiques de la solution en utilisant la centrifugeuse SIGMA 1-6P.



**Figure II.9.** Centrifugeuse SIGMA 1-6P

### III.2. Spectrophotomètre UV-VIS :

L'analyse des échantillons sera effectuée par le spectrophotomètre visible **7300 JENWAY** qui permet la mesure de l'absorbance, la transmittance (% T) et la concentration avec plusieurs choix d'unités.

Les données techniques du spectrophotomètre visible 7300 JENWAY :

- Gamme de longueur d'onde : 320 – 1000 nm
- Source : Lampe halogène en tungstène
- Justesse photométrique :  $\pm 1$  (% T),  $\pm 0,01$  abs
- Résolution de longueurs d'onde : 1 nm



**Figure II.10.** Spectrophotomètre Visible 7300 JENWAY

# Chapitre III

## Résultats et discussions

## I. Introduction :

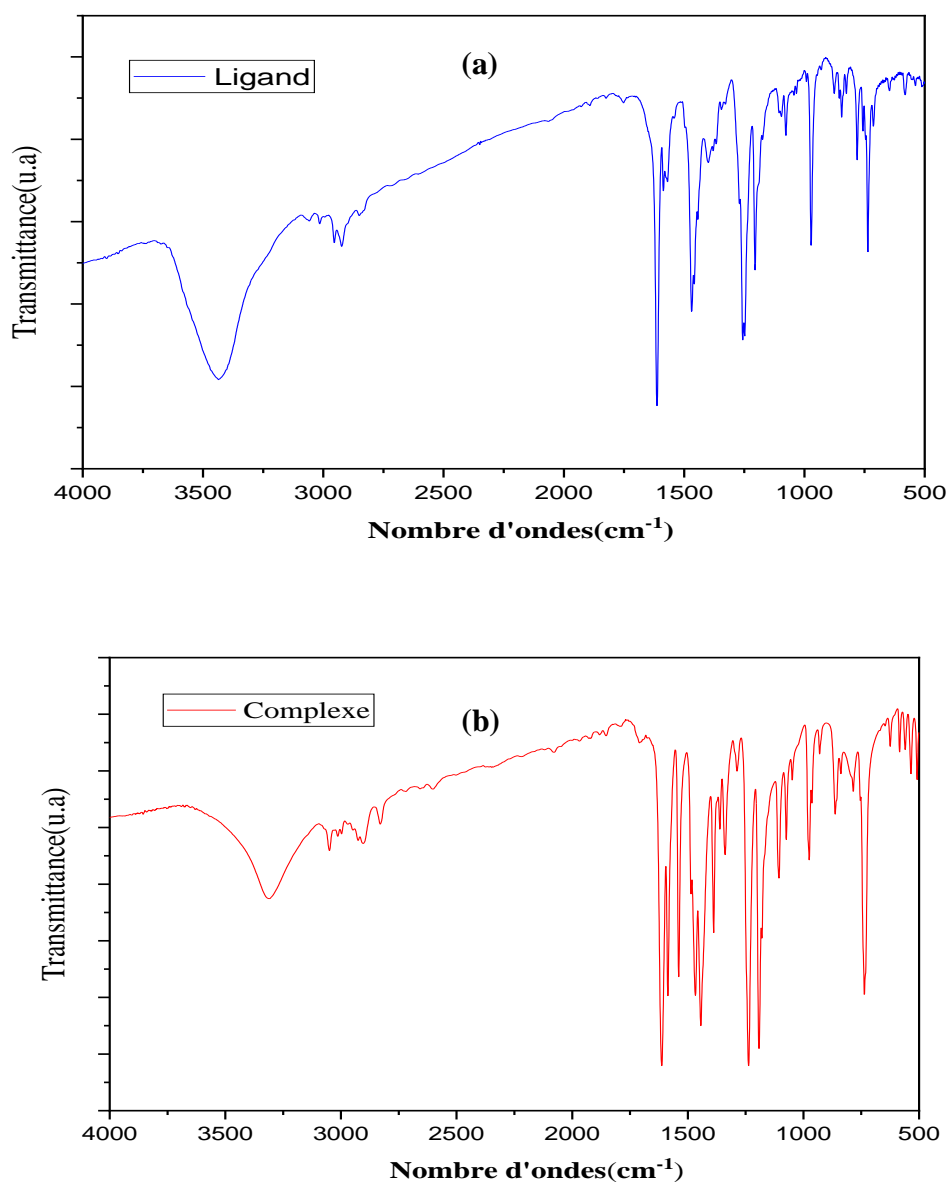
Le but de ce chapitre consiste à :

- La caractérisation de nos matériaux ligand (N,N'-bis(3-methoxysalicylidene) phénylène-1,2-diamine) et son complexe à base de Schiff de Zinc correspondant.
- L'étude de leurs activités photo catalytique.

## II. Méthodes de caractérisations :

### II.1. Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

Les spectres FT-IR du ligand et du complexe à base de Schiff sont représentés dans la figure III.1 (a et b) respectivement. Leurs bandes caractéristiques sont données dans les tableaux III.1 et III.2.



**Figure III.1.** Spectres FT-IR du ligand (a) et complexe (b) à base de Schiff.

Tableau III.1. Les bandes caractéristiques du ligand

Bande de caractérisation	Liaison correspondante	Référence
Bande intense $3444\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'élongation <b>O-H</b>	[31]
Bande intense $1613\text{ cm}^{-1}$	Vibration <b>C=N</b>	[32]
[ $2839 - 3017\text{ cm}^{-1}$ ]	Vibration d'étirement <b>C-H</b>	[33], [34]
[ $1401 - 1587\text{ cm}^{-1}$ ]	Vibration d'étirement aromatique <b>C=C</b>	[31]

Tableau III.2. Les bandes caractéristiques du complexe

Bande de caractérisation	Liaison correspondante	Référence
Bande large $3314\text{ cm}^{-1}$	Vibration d'étirement <b>H-O-H</b>	[31]
Bande intense $1613\text{ cm}^{-1}$	Vibration <b>C=N</b>	[32]
[ $2831 - 3051\text{ cm}^{-1}$ ]	Vibration d'étirement <b>C-H</b>	[33], [34]
[ $1388 - 1587\text{ cm}^{-1}$ ]	Vibration d'étirement aromatique <b>C=C</b>	[31]

• Ces spectres révèlent la présence de plusieurs bandes différentes, la plus importante est celle à  $1613\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison **C=N**, cette liaison est attribuée à la présence d'une base de Schiff. Pour le complexe la petite bande large à  $3314\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration des molécules d'eau adsorbée à sa surface.

## II.2. Spectroscopie UV-VIS :

- Nos échantillons (Ligand/complexe) ont été solubilisés dans le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) à une concentration de  $2.10^{-3}\text{ mol. L}^{-1}$  à température ambiante.
- Les spectres d'absorption UV-VIS sont représentés dans les figure III.2 a et b.

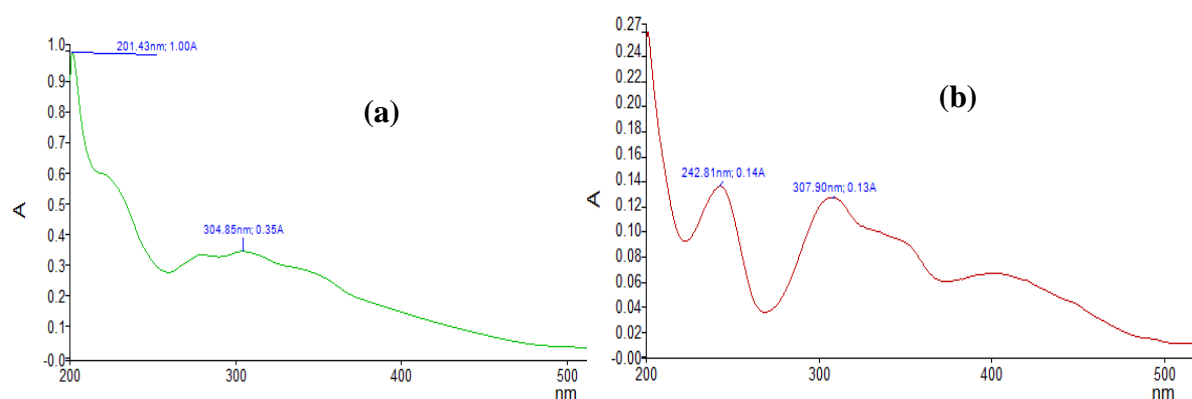


Figure III.2. Spectres UV-VIS du ligand (a) et complexe (b) à base de Schiff

Les bandes d'absorption à 242 nm et à 307 nm pour le complexe de Zn, décalée par rapport à celles du ligand qui apparaissent à 201 nm et à 304 nm, peuvent être attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  du ligand à base de Schiff.[35]

### II.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Le ligand et le complexe ont été solubilisés dans le  $\text{CDCl}_3$  et le  $\text{DMSO-d}_6$  respectivement. Les spectres  $^1\text{H}$ RMN du ligand et complexe à base de Schiff sont illustrés dans la figure III.3. (a) et (b) respectivement.

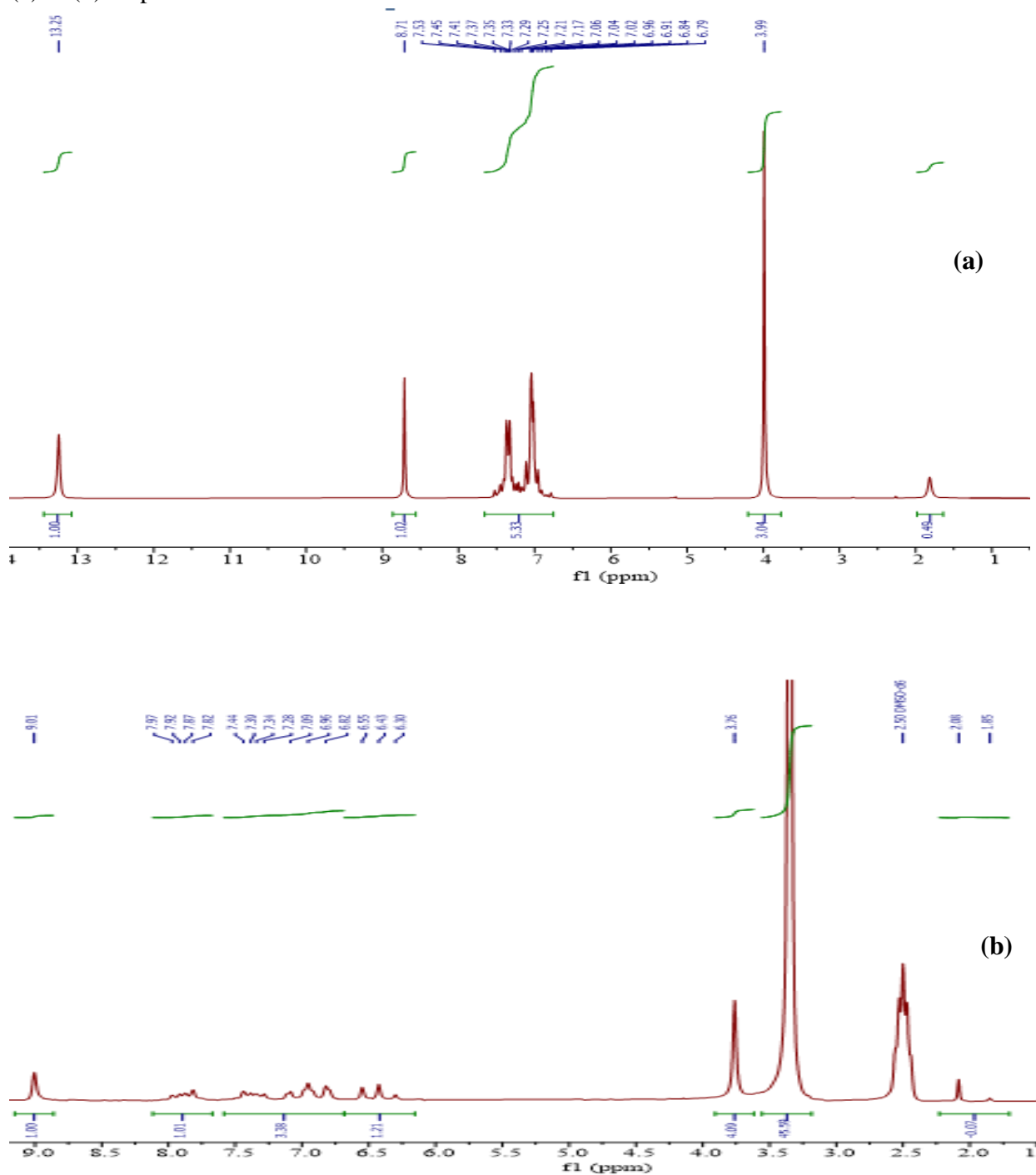


Figure III.3. Spectre RMN du ligand (a) et complexe (b) à base de Schiff



•**Ligand** :  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm : 13.25 (s, 2H, OH), 8.92 (s, 2H, HC=N), 7.45-7.51 (m, 2H, ArH), 7.21- 7.35 (m, 2H, ArH), 7.17-7.02 (m, 4H, ArH), 6.84-6.79 (m, 2H, ArH), 3.81 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).[36]

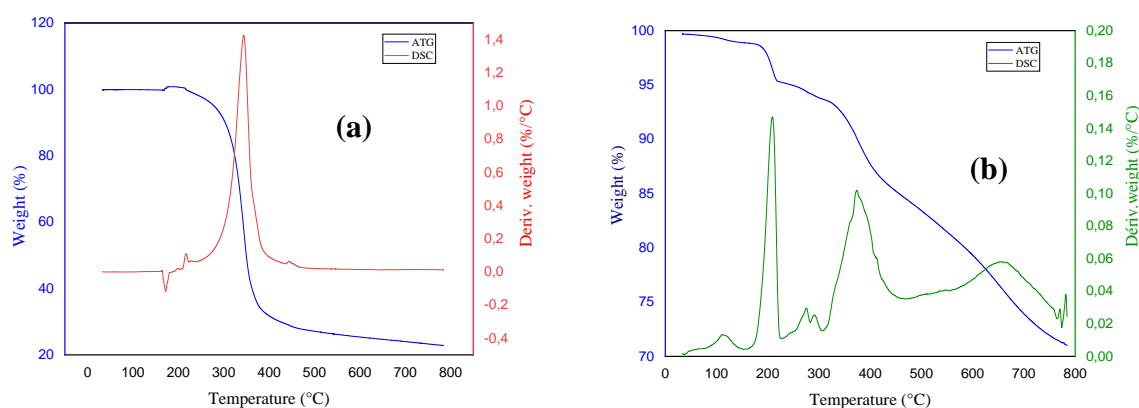
•**Complexe** :  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , ppm : 9.01 (s, 2H, HC=N), 6.30-7.97 (m, 10H, ArH), 3.76 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>).[36]

•L'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton  $^1\text{H}$  RMN du ligand et de son complexe à base de Schiff confirme leurs structures et d'après leurs spectres illustrés dans la figure III.3. (a),(b) nous constatons que les protons azométhine de la liaison (HC=N) du ligand apparaissent à 8.92 ppm et du complexe à 9.01 ppm qui caractérise la base de Schiff .

•L'absence du pic relatif à OH dans le deuxième spectre confirme la formation du complexe.

#### II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Les spectres ATG, DSC du ligand et complexe à base de Schiff sont représentés dans la figure III.4.



**Figure III.4.** Spectres ATG, DSC (a) ligand, (b) complexe

-D'après la figure III.4. (a), pour le ligand, il y a eu une décomposition de la structure organique entre 300 – 400 °C. Concernant le spectre (b) du complexe nous pouvons dire qu'il y a eu une dégradation de 0.86 % entre 50 et 180°C indiquant la perte des molécules solvatées, suivie d'une perte de poids importantes dans la gamme de 200 – 800 °C ce qui correspond à une décomposition de la structure[35], au-delà de 800°C nous pouvons dire qu'il y a eu l'oxydation du métal Zn et la formation du ZnO.

•Les résultats de ces quatre méthodes de caractérisations nous ont permis de confirmer la structure géométrique tétraédrique de notre complexe voir figure I.3.

### III. Photo-Dégradation :

Dans cette partie nous discutons l'efficacité de notre catalyseur à base de Schiff de Zinc sur la photo-dégradation de deux colorants à savoir : le bleu de méthylène (BM) et le cristal violet (CV), sachant que les principaux facteurs influençant la dégradation de nos polluants sont : la concentration du catalyseur et du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), et la source lumineuse (lampe UV ou soleil). Nous avons commencé par étudier l'effet de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en maintenant les concentrations du colorant et du catalyseur fixe à 15ppm tout en variant les volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Le meilleur résultat obtenu a été maintenu par la suite tout en changeant la masse du catalyseur. D'autre part et afin de mieux cibler l'influence du catalyseur, de  $H_2O_2$  et de la source lumineuse, nous avons réalisé des essais en absence de l'un des paramètres afin de bien évaluer son intérêt.

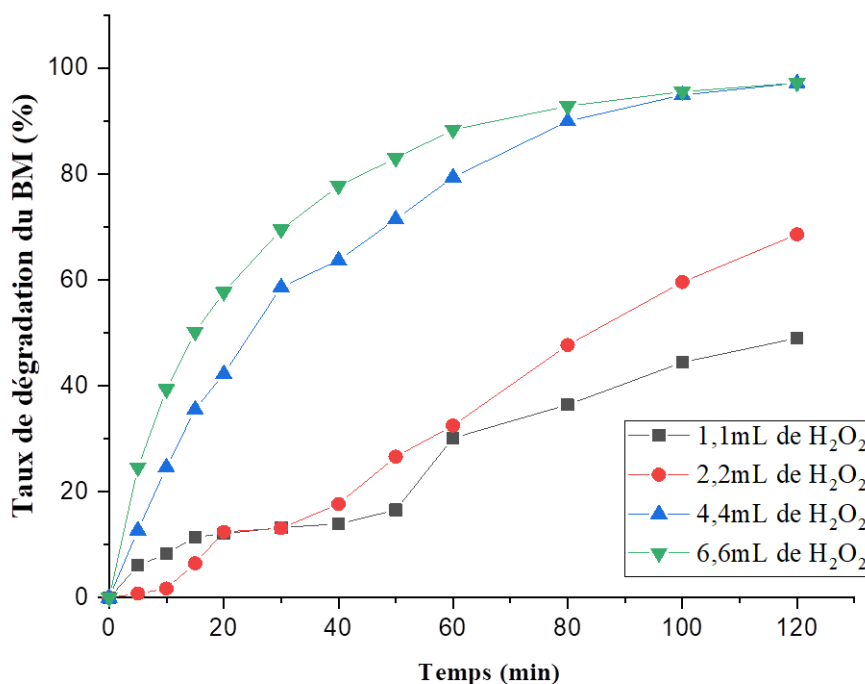
Les expériences ont été réalisées dans un intervalle de temps allant de 0 jusqu'à 120 min.

### III.1. Le Bleu de méthylène (BM) :

#### III.1.a. Effet du volume de $H_2O_2$ :

Pour évaluer l'effet du volume de  $H_2O_2$  sur la photo-dégradation du bleu de méthylène (BM), une série d'expériences a été réalisée. Les différents résultats obtenus sont présentés dans la figure III.5 qui décrit la variation du taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps.

•Conditions opératoires :  $m_{\text{catalyseur}}=4,5$  mg,  $[\text{colorant}]=15$  ppm,  $[H_2O_2]=0,1M$



**Figure III.5** Le taux de dégradation du BM en fonction du temps à différents volume du  $H_2O_2$

•Nous constatons que la décoloration du bleu de méthylène est remarquable pour les deux volumes **4,4** et **6,6 mL** en raison de l'augmentation des radicaux hydroxyles ( $OH^\circ$ ) formés dans le milieu réactionnel avec un taux de dégradation dépassant les 97 %.

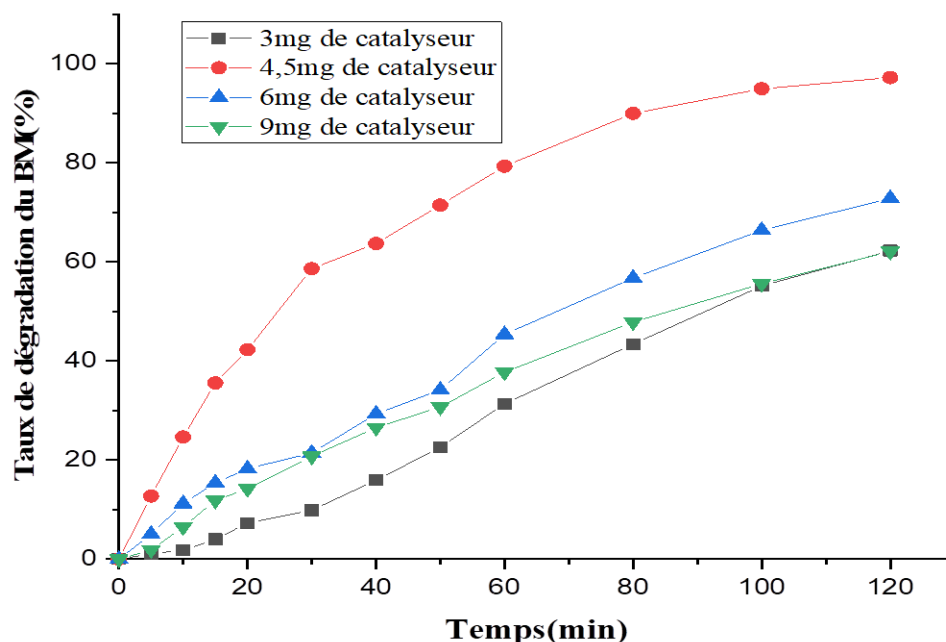
•Le volume optimal de  $H_2O_2$  choisi est de **4,4 mL**. Ce choix a été fait non seulement en raison du coût mais aussi pour éviter l'effet des réactions parallèles provoquées par l'excès de  $H_2O_2$ .

#### III.1.b. Effet de la masse du catalyseur :

Pour trouver la masse optimale du catalyseur donnant une meilleure efficacité de dégradation une série d'expériences a été réalisées à différentes masses du catalyseur. Les différents

résultats obtenus sont présentés dans la figure III.6. qui montre la variation du taux de dégradation du BM en fonction du temps.

•Conditions opératoires : [colorant]=15 ppm,  $V_{H_2O_2}$ =4,4 mL à 0,1 M



**Figure III.6.** Le taux de dégradation du BM en fonction du temps à différentes masses du catalyseur

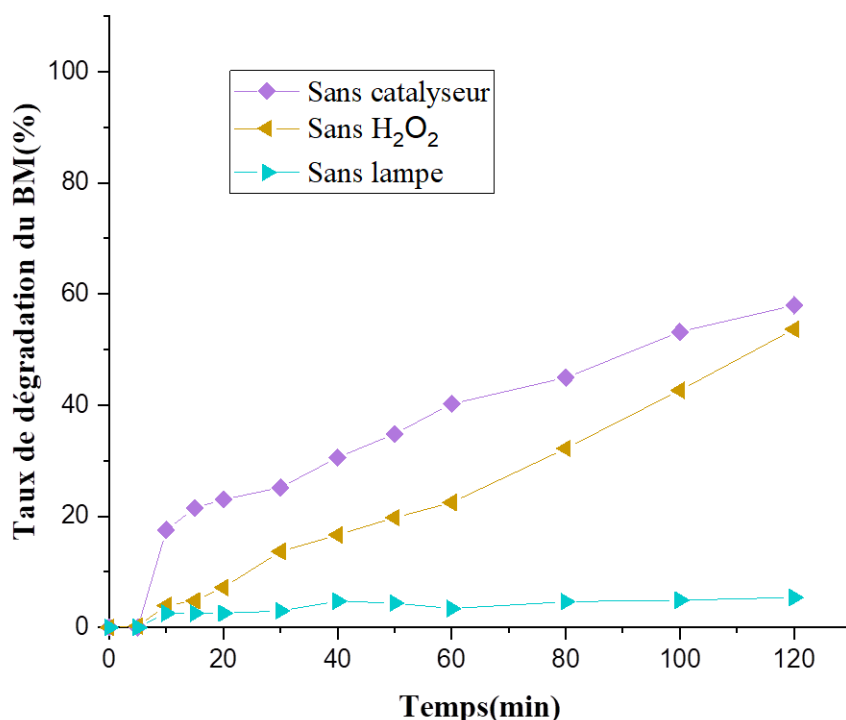
•D'après la figure III.6, nous constatons que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration du taux de dégradation du BM jusqu'à une valeur de 4,5 mg avec un taux de dégradation de presque 100 % au bout de 120 min.

•Toute fois l'excès du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif sur la dégradation de notre colorant comme l'indique les résultats des masses du catalyseur de 6 mg et de 9 mg ceci s'explique par la présence des réactions secondaires qui consomment les radicaux libres.

### III.1.c. Effet des trois paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique :

Afin d'évaluer la performance des différents procédés d'oxydations avancés (photolyse (sans catalyseur), photocatalyse (sans  $H_2O_2$ ), Fenton (sans lampe)) sur la dégradation du BM une série d'expériences a été réalisée en appliquant l'un de ces procédés pour mieux voir son effet sur la dégradation du colorant. Les différents résultats obtenus sont présentés dans la figure III.7., qui représente la variation du taux de dégradation du BM en fonction du temps.

•Conditions opératoires : [colorant]=15 ppm,  $V_{H_2O_2}$ =4,4 mL à 0,1 M



**Figure III.7** Taux de dégradation du BM en fonction du temps en absence de l'un des trois paramètres

•D'après la figure III.7. Nous constatons une diminution du taux de dégradation du BM dans les trois expériences par rapport aux expériences précédentes.

•**Sans la lampe** : L'irradiation par la lampe UV améliore l'efficacité de la dégradation du BM. Nous remarquons que le taux de dégradation n'a pas dépassé les 5 % cela peut nous confirmer que l'irradiation UV active le catalyseur qui contribue à la dégradation du colorant.

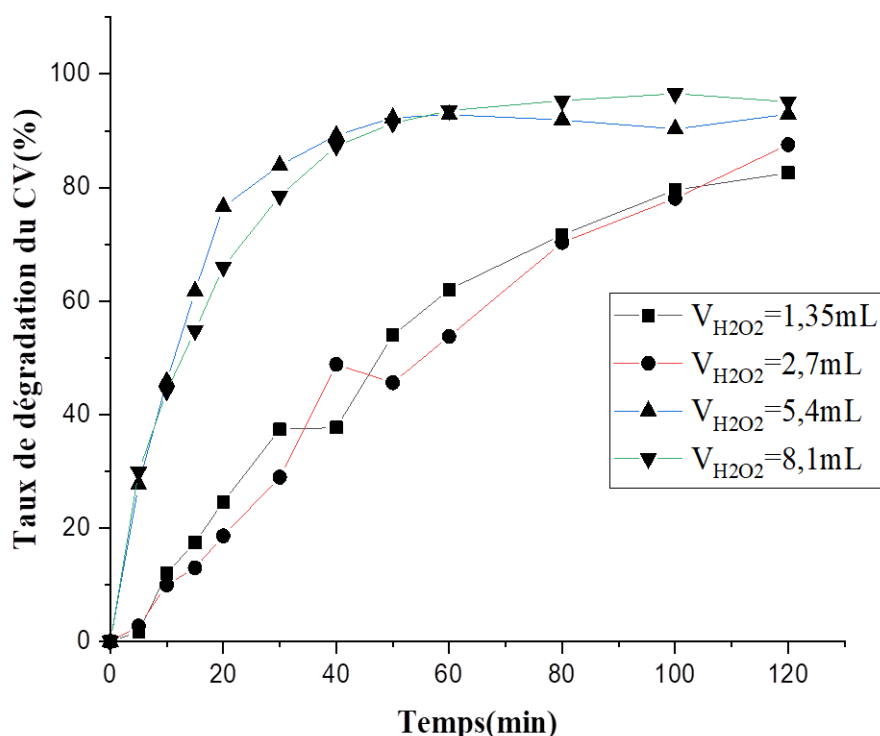
•**Sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sans catalyseur** : Les résultats obtenus montrent que la dégradation du BM n'est efficace qu'en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du catalyseur qui mènent à la formation des radicaux hydroxyles OH°.

### III.2. Cristal violet (CV) :

#### III.2.a. Effet du volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Pour évaluer l'effet du volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du CV les mêmes expériences du BM ont été effectuées. Les différents résultats obtenus sont présentés dans la figure III.8., représentant la variation du taux de dégradation du CV en fonction du temps.

•**Conditions opératoires** :  $m_{\text{catalyseur}} = 4,5 \text{ mg}$ ,  $[\text{colorant}] = 15 \text{ ppm}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ M}$



**Figure III.8.** Le taux de dégradation du CV en fonction du temps à différents volume du  $H_2O_2$

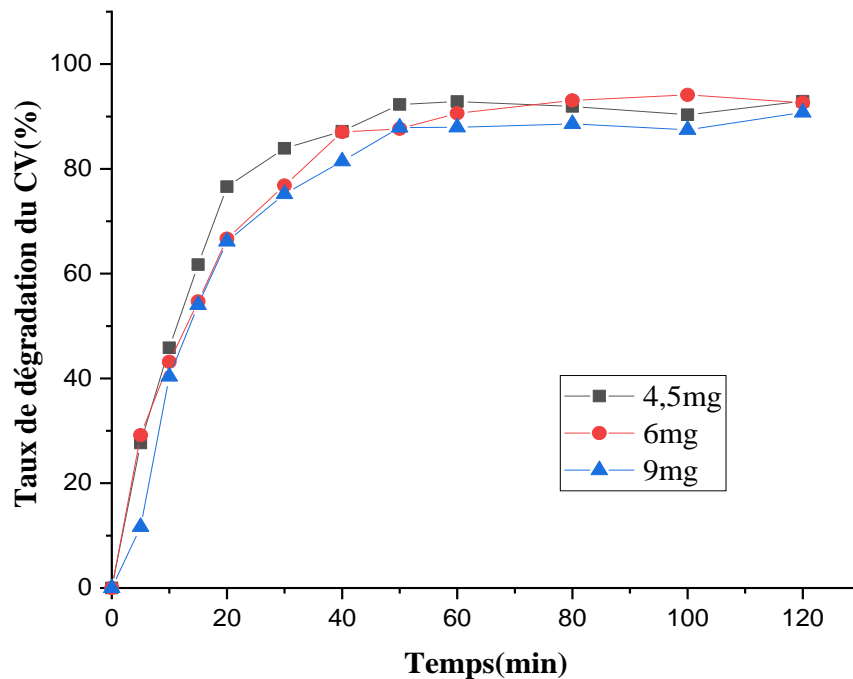
•L'augmentation du volume de  $H_2O_2$  provoque un accroissement modéré du taux de dégradation de 1,35 mL jusqu'à 2,7 mL. Au-delà de ces volumes nous constatons que la décoloration du CV est remarquable en raison de l'augmentation des radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) formés dans le milieu réactionnel avec un taux de dégradation de 93 %.

•Le volume optimal choisi de  $H_2O_2$  est de **5,4 mL**.

### III.2.b. Effet de la masse du catalyseur :

Pour trouver la masse optimale du catalyseur donnant une meilleure efficacité de dégradation, une série d'expériences a été réalisée à différentes masses du catalyseur. Les différents résultats obtenus sont présentés dans la figure III.9., qui montre la variation du taux de dégradation du CV en fonction du temps.

•**Conditions opératoires :** [colorant]= 15 ppm,  $V_{H_2O_2} = 5,4 \text{ mL}$  à 0,1 M.



**Figure III.9.** Taux de dégradation du CV à différentes masses en fonction du temps

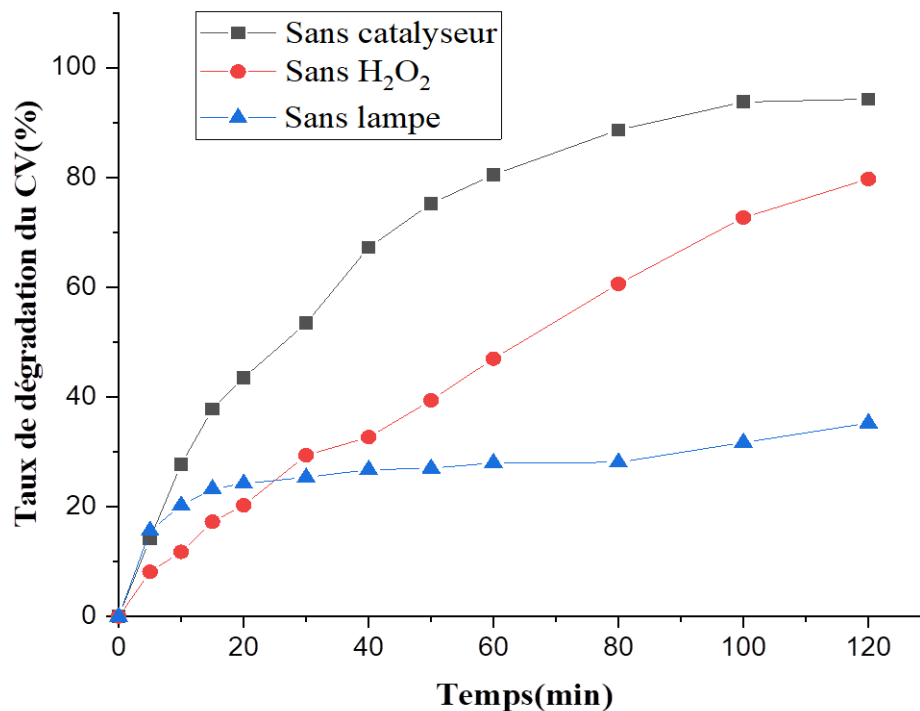
•D'après la figure III.9., on constate que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration du taux de dégradation du CV jusqu'à une valeur de 6 mg avec un taux de dégradation de 92 % au bout de 120 min.

▸ La masse optimale du catalyseur est de **6 mg**.

### III.2.c. Effet des trois paramètres sur l'efficacité du procédé photo catalytique :

•Les différents résultats obtenus sont présentés dans la figure III.10., qui représente la variation du taux de dégradation du CV en fonction du temps..

•**Conditions opératoires :** [colorant]= 15 ppm,  $V_{H_2O_2}$ = 5,4 mL à 0,1 M.

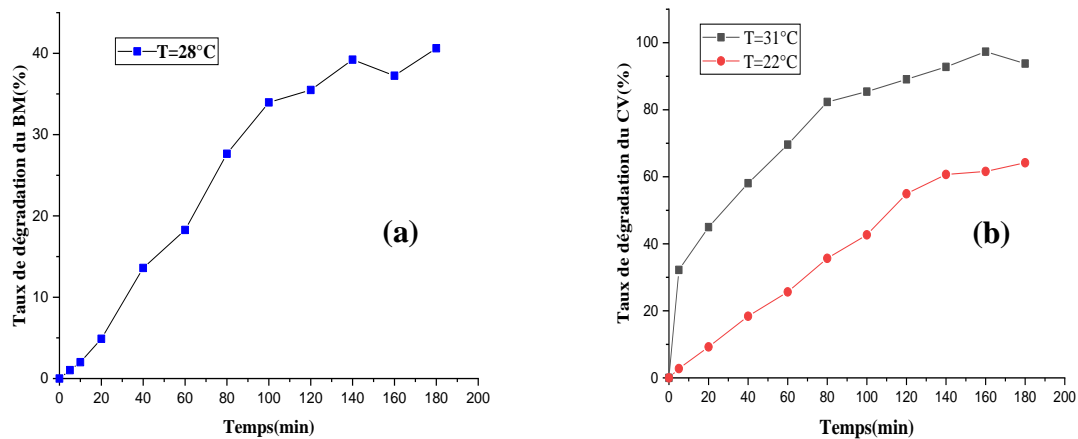


**Figure III.10.** Taux de dégradation du CV en fonction du temps en absence de l'un des trois paramètres

La figure III.10. Montre que même en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou du catalyseur nous avons un bon taux de dégradation, la différence est seulement au niveau du temps de dégradation, ceci s'explique par le fait que le CV est plus dégradé que le BM. Par contre l'irradiation par la lampe UV améliore énormément l'efficacité de la dégradation du cristal violet. Nous remarquons que le taux de dégradation du CV n'a pas dépassé les 35 % cela peut nous confirmer que l'irradiation UV active le catalyseur qui contribue à la dégradation du colorant.

### III.3. Effet de la lumière solaire :

Afin d'évaluer l'effet de la lumière du soleil sur la dégradation de nos deux colorants à savoir le CV et le BM, une série d'expériences a été réalisées dans des journées ensoleillées. Les différents résultats sont présentés dans la figure III.11., qui illustre les taux de dégradation obtenus après exposition directe au soleil pendant un temps de 3h, en prenant en considération les conditions optimales des deux colorants. Ce procédé est connu sous le nom « héliophotofenton ».



**Figure III.11.** Taux de dégradation (a) BM, (b) CV à différentes températures en fonction du temps

- D’après la figure III.11. (a ,b) la dégradation du BM est modérée, en effet le taux de dégradation a atteint les 40 % au bout de 180 min, concernant le CV nous avons fait deux essais en espace de deux journées l’une très ensoleillée avec une température de 31 °C qui a donné un très bon taux de dégradation de 93 % et l’autre moyennement ensoleillée avec une température de 22 °C qui a donné une dégradation de 64 % au bout de 3h.
- En analysant ces résultats, nous pouvons conclure que la photocatalyse sous irradiation solaire en présence d’une base de Schiff est un procédé très efficace pour l’élimination surtout du CV qui a donné un taux de dégradation de 93 %.
- Ces résultats prouvent clairement que l’utilisation du soleil comme source d’irradiation lumineuse est très intéressante. Le procédé héli-photo-Fenton s’inscrit dans une perspective de développement durable et son fonctionnement est basé sur une énergie renouvelable.



**Figure III.12.** Procédé héli-photo-Fenton sur le CV et le BM



## IV. Discussion :

•D'après les résultats obtenus dans les différentes expériences, nous avons constaté que le peroxyde d'hydrogène est l'un des principaux paramètres du procédé photo-Fenton.

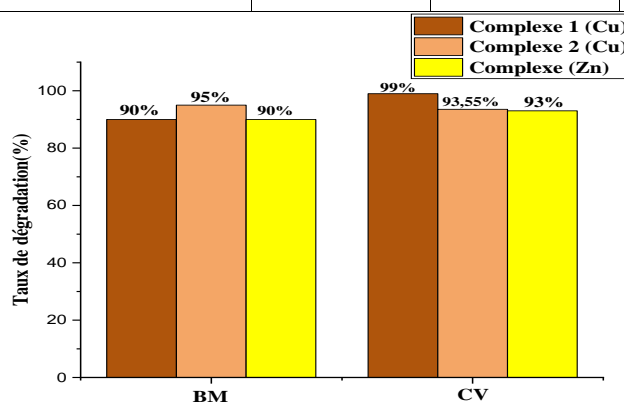
•Pour les deux colorants étudiés dans ce manuscrit, nous pouvons conclure que le CV est plus facile à dégrader par rapport au BM que ce soit par la lampe UV ou par la lumière solaire.

•En comparant les valeurs optimales de nos résultats avec ceux du Master 2022 (Mlle Benaissa Hiyame et Benhamida Imane) qui ont travaillé avec deux complexes à base de Schiff de cuivre provenant des sels de nitrate  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  et de chlorure  $\text{Cu}(\text{Cl})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ . Nous pouvons dire que les résultats obtenus par rapport au colorant BM pour les trois complexes sont comparables, contrairement aux résultats du colorant CV.

Nous avons constaté que les taux de dégradation obtenus par les complexes de cuivre du Master de 2022 sont meilleurs que ceux obtenus par le complexe de zinc, n'empêche qu'ils n'ont pas été synthétisé avec la même diamine mais ils appartiennent à la même famille des « bases de Schiff ».

**Tableau III.3.** Comparaison des résultats obtenus avec ceux du Master 2022

Colorant	Complexe	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$m_{\text{catalyseur}}$	D %
BM 15 ppm Lampe 254 nm	Complexe 1 (Cu) Master 2022	2,25 mL	9 mg	90 %, après 80 min
	Complexe 2 (Cu) Master 2022	5 mL	9 mg	95 % après 80 min
	Complexe (Zn)	4,4mL	4,5 mg	90 % après 80 min
CV 15 ppm Lampe 254 nm	Complexe 1 (Cu) Master 2022	1,8 mL	6 mg	99 % après 50 min
	Complexe 2 (Cu) Master 2022	1,8 mL	6 mg	93 % après 10 min
	Complexe (Zn)	5,4 mL	6 mg	93 % après 80 min



**Figure III.13.** Taux de dégradation du BM et du CV avec différents complexes à base de Schiff

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduelles. Elle a eu pour objectif d'étudier la performance du procédé d'oxydation avancé (POA) à savoir : le procédé photo-Fenton qui nécessite l'emploi d'un catalyseur, du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  et d'une source lumineuse.

Le catalyseur utilisé est un complexe de base de Schiff de Zinc appliqué dans la photo-dégradation des deux polluants organiques à savoir : le BM et le CV, et qui a été caractérisé par les méthodes d'analyses suivantes : FT-IR, RMN, UV-VIS et ATG avec lesquelles la structure du catalyseur a été confirmée.

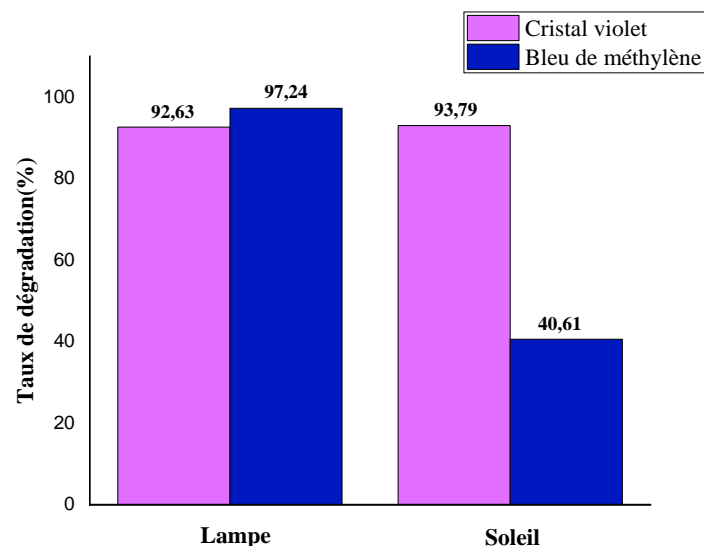
Ensuite, un ensemble d'expérience a été réalisé en faisant varier les concentrations de  $H_2O_2$  et du catalyseur pour l'obtention des valeurs optimales.

En effet, le taux de dégradation du colorant BM était de 97 % après 120 min et du colorant CV était de 93 % après 80 min, ces résultats ont été obtenus sous irradiation UV (254 nm).

D'autres expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence des paramètres suivants :  $H_2O_2$ , catalyseur, lampe UV. Nous avons constaté que la lampe UV joue un rôle principal dans la dégradation de ces polluants organiques.

Nous avons également réalisé des expériences sous lumière solaire pour une durée de 180 min en considérant les conditions optimales trouvées précédemment, les valeurs obtenues sont de : 40 % pour le BM à  $T=28\text{ }^\circ\text{C}$ , et de 93 % pour le CV à  $T=31\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nous pouvons conclure que les complexes à base de Schiff de zinc sont des catalyseurs très efficaces en présence de  $H_2O_2$  dans la dégradation des colorants textiles sous irradiation UV et à un degré moindre sous les rayons solaires.



Histogramme des taux de dégradation du BM et CV par lampe UV et lumière solaire

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques:

- [1] R. Yadav, T.S. Chundawat, P. Rawat, G.K. Rao and D. Vaya, *Bulletin of Materials Science*, 44 (2021) 8.
- [2] S.S.F. Carvalho, A.C.C. Rodrigues, J.F. Lima and N.M.F. Carvalho, *Inorganica Chimica Acta*, 512 (2020) 119924.
- [3] D. Wang, P. Zhao, J. Yang, G. Xu, H. Yang, Z. Shi, Q. Hu, B. Dong and Z. Guo, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603 (2020) 125147.
- [4] A.S. Al-Wasidi, I.I.S. AlZahrani, H.I. Thawibaraka and A.M. Naglah, *Arabian Journal of Chemistry*, 15 (2022) 103628.
- [5] F. Darkebira, *Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre.*, Magister, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, (2013).
- [6] M.A. Rauf and S.S. Ashraf, *Chemical Engineering Journal*, 151 (2009) 10.
- [7] R.J. Tayade, T.S. Natarajan and H.C. Bajaj, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10262.
- [8] H.A. R. H. Schirmer, M. Pickhardt, E. Mandelkow, *Neurobiology of Aging*, 32 (2011) 2325.
- [9] M.T. Uddin, M.A. Islam, S. Mahmud and M. Rukanuzzaman, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 53.
- [10] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 70.
- [11] V.S. Sukumaran and A. Ramalingam, *Journal of Quantum Information Science*, 1 (2011) 69.
- [12] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky and M.P. Evstigneev, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64 (2006) 693.
- [13] N. Bouanimba and R. Zouaghi, *Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>*, (2017).
- [14] A. Saeed, M. Sharif and M. Iqbal, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 564.
- [15] H. Wang, X.-Y. Zhang, C.-F. Bi, Y.-H. Fan and X.-M. Meng, *Transition Metal Chemistry*, 40 (2015) 769.
- [16] K. Mokhnache, A. Karbab and C. Noureddine, *Journal Marocain de Chimie Hétérocyclique*, 19 (2020) 16.
- [17] Y. Jia and J. Li, *Chemical reviews*, 115 (2015) 1597.
- [18] F- Z. Chiboub Fellah, J-P Costes, C. Duhayon, J-C. Daran and J-P. Tuchagues, *Polyhedron*, 29 (2010) 10.
- [19] W.-K. Lo, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, J. Guo, K.-T. Yeung, Y.-K. Cheng, X. Yang and R.A. Jones, *Inorganic chemistry*, 45 (2006) 9315.
- [20] L. San Felices, E.C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz and A.W. Kleij, *Inorganic chemistry*, 48 (2009) 846.
- [21] S. Hammami, *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.*, Thèse de doctorat, Université de Marnela Vallée., (2008).
- [22] Y. Kerzabi, *Dégradation du Triéthylènetétramine par Photolyse et Photocatalyse en Solution Aqueuse*, Mémoire de master, Faculté des sciences, Université Abou bekr Belkaid Tlemcen., (2015).
- [23] A. Fernandes, M.J. Pacheco, L. Ciríaco and A. Lopes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177 (2015) 183.
- [24] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier and J.-F. Blais, *Revue des sciences de l'eau*, 22 (2009) 31.
- [25] J.S. F .R.v.d.V. A. Ismail, *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, Elsevier, 1997.
- [26] I.L. Pykett, J.H. Newhouse, F.S. Buonanno, T.J. Brady, M.R. Goldman, J.P. Kistler and G.M. Pohost, *Radiology*, 143 (1982) 157.
- [27] C. Marchadour, *Spectroscopie RMN cérébrale pour l'étude du milieu intracellulaire in vivo: développements méthodologiques pour la diffusion à courtes échelles de temps et pour la mesure*

du pH par détection  $^{31}\text{P}$ , Thèse de doctorat, Ecole Doctorale "Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunication et des Systèmes, Université Paris Sud., (2013).

[28] D. Merhej, Intégration de connaissances a priori dans la reconstruction des signaux parcimonieux: Cas particulier de la spectroscopie RMN multidimensionnelle, Lyon, INSA, (2012).

[29] A.J.G. F. S. Rocha, C.N. Lunardi, S.Kaliaguine, G.S. Patience, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 96 (2018) 2517.

[30] G. Verma and M. Mishra, World J. Pharm. Res, 7 (2018) 1170.

[31] M.Y. Nassar, H.M. Aly, M.E. Moustafa and E.A. Abdelrahman, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 27 (2017) 1220.

[32] M.Y. Nassar, H.M. Aly, E.A. Abdelrahman and M.E. Moustafa, Journal of Molecular Structure, 1143 (2017) 462.

[33] M. Karmakar and S. Chattopadhyay, Polyhedron, 184 (2020) 114527.

[34] T. Basak, A. Bhattacharyya, K. Harms and S. Chattopadhyay, Polyhedron, 157 (2019) 449.

[35] W.-Y. Bi, X.-Q. Lü, W.-L. Chai, W.-J. Jin, J.-R. Song and W.-K. Wong, Inorganic Chemistry Communications, 11 (2008) 1316.

[36] B. Iftikhar, K. Javed, M.S.U. Khan, Z. Akhter, B. Mirza and V. McKee, Journal of Molecular Structure, 1155 (2018) 337.

## RESUME :

La dégradation photocatalytique des polluants organiques (colorants), sous rayonnement ultraviolet(UV) s'est révélée être un moyen efficace de traitement des eaux usées. Ce travail décrit l'application d'un complexe mononucléaire de zinc (II) issue d'un ligand (N,N'-bis (3-methoxysalicylidene) phénylène-1,2-diamine), qui ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques (FT-IR, RMN, UV-VIS, ATG), dans la dégradation photocatalytique de deux colorants : bleu de méthylène (BM) et le cristal violet (CV). Les réactions ont été effectuées sous une lampe UV (25W), où 90% de la dégradation a été obtenue en 80 min pour les deux colorants en utilisant le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant. D'autres expériences ont été réalisées sous lumière solaire pendant 180 min, des taux de dégradations allant de 40% jusqu'à 93% ont été obtenus sous différentes températures.

**Mots clés :** Complexe à base de Schiff, photo-dégradation, photocatalyse / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, colorant, complexe à base de Schiff de Zinc, Photo-Fenton.

## ABSTRACT :

Photocatalytic degradation of organic pollutant (dye), under ultraviolet radiation (UV) has emerged as an efficient wastewater treatment. This work describes the application of a mononuclear zinc complex (II) from a ligand (N,N'-bis (3-methoxysalicylidene) phénylène-1,2-diamine), which have been characterised by physico-chemical methods (FT-IR, NMR, UV-VIS, TGA), in the photocatalytic degradation of two dyes : methylene blue (MB) and crystal violet (CV). The reactions were carried out under a UV (25W) lamp, where 90% of the degradation was obtained in 80 min for both dyes using hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidant. Other experiments were carried out under solar light 180 min, degradation rates ranging from 40% to 93% were obtained under different temperatures.

**Keywords :** Schiff-based complex, photo-degradation, photocatalysis / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dye, zinc Schiff- based complex, Photo-Fenton.

## ملخص:

ثبت أن التحلل التحفيزي الضوئي للملوثات العضوية (الأصباغ) تحت الأشعة فوق البنفسجية وسيلة فعالة لمعالجة المياه المستعملة. يصف هذا العمل تطبيق مركب الزنك احادي النواة (II) من الرباط، اللذان تم تحديد خصائصهما بطرق فيزيائية كيميائية، في التحلل التحفيزي الضوئي لصبغتين : الميثيلين الأزرق و البلور البنفسجي. تم إجراء التفاعلات تحت مصباح الأشعة فوق البنفسجية (25 واط)، حيث تم الحصول على 90% من التحلل في 80 دقيقة لكلا الصبغتين باستخدام بيروكسيد الهيدروجين كمؤكسد. تم إجراء تجارب أخرى تحت الضوء الشمسي لمدة 180 دقيقة، مع معدلات تحلل تتراوح من 40% إلى 93% تم الحصول عليها تحت درجات حرارة مختلفة.

**الكلمات المفتاحية :** معقد قائم على شيف ، التحلل الضوئي، تحفيز ضوئي / بيروكسيد الهيدروجين، صبغة، معقد قائم على الزنك شيف، Photo-Fenton.