



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Mekidiche Mounir

Sur le thème

Etude, synthèse et caractérisations des catalyseurs hétérogènes à base d'argile. Application à la dégradation efficace des colorants par POA

Soutenu publiquement le 15 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr. N Choukchou-Braham	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme. K Khaldi	MRB	CRAPC
Examinatrice	Mme. K Bendahou	MCA	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme. S El Korso	MCA	Université de Tlemcen

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicace

« La volonté conquiert l'impossible », c'est une petite phrase qui a une grande importance, il y a cinq ans le temps où je fis mon premier pas dans l'université et précisément dans la faculté des sciences, je me souviens très bien du premier jour et de la première séance dans l'amphi 6, à ce moment j'ai décidé d'accepter le défi et d'atteindre les niveaux supérieures, ce fut un parcours long avec plusieurs obstacles et difficultés mais avec la soif d'apprendre Tout devient facile et merveilleux, on dit souvent que chaque début a une fin et aujourd'hui c'est la fin de ce cycle et le début d'un autre. En Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis Jour et nuit, nous mène à un avenir glorieux plein de joie et de bonheur, Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents, vous qui avez su donner sans prendre, Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de fournir depuis ma naissance et durant mon enfance et même à l'âge adulte. Puisse ce travail témoigner de mon profond amour et vous honorer. Puisse ALLAH, vous préservez et vous accordez santé, longue vie et bonheur.

Mes deux sœurs Imane et Bouchra, pour leur présence dans ma vie et tous les moments incroyables qu'on a passé.

A tous les membres de la famille MEKIDICHE et HOUALTEF petit et grand.

A mes collègues de formation et tous mes amis.

Remercîments

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen sous la direction de Monsieur Nourredine Chouckchou-Braham.

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, la foi et la sagesse d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie le directeur Mr Nourredine Chouckchou-Braham qui m'a permis de faire mon travail au sein du laboratoire.

Mes sincères remerciements vont à madame Khaldi Khadija, Maître de recherche au centre de recherche CRAPC pour avoir encadré ce travail et pour son aide, sa disponibilité et pour ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire, j'exprime toute ma gratitude, ma plus profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses précieux conseils et son soutien.

J'exprime mes vifs remerciements à notre responsable de master Madame Soumeia Merad-Badrane Professeur à l'université de Tlemcen pour ses conseils, et son attention qu'elle a apportée à la réalisation de cette recherche.

Je remercie Monsieur Nourredine Chouckchou-Braham, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je tiens aussi à remercier Madame Sanaa El-Korso maître de conférences et madame Bendahou Karima Maître de conférences de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail.

Je remercie Monsieur Abderrahim Chouckchou-Braham, Professeur à l'université de Tlemcen, pour sa présence, son soutien et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier tous mes professeurs durant mon cursus universitaire pour la qualité de leur formation.

Je remercie tout particulièrement Madame : Mokri Fatima Zohra et Madame Oumiloud Soumia de nous avoir effectué les analyses BET, SAA, DRX et ATG.

Je pense notamment à Mr Belaoui Mymoune pour la réalisation des analyses MEB-EDX.

Je remercie infiniment Madame Rabah Hafssa et Monsieur Zerrouki Mostafa pour leurs soutiens.

Enfin, un très grand merci pour mes collègues de formation ainsi que les membres du laboratoire de LCSCO sans exception pour leurs encouragements, leur soutien et les bons moments qu'on a passé ensemble et à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des figures et des tableaux - - - - -	I
Liste des abréviations - - - - -	II
Introduction générale - - - - -	1

Chapitre I :Etude Bibliographique

I. Les colorants - - - - -	2
I.1. Introduction - - - - -	2
I.2.3. L'effet sur l'environnement et l'homme - - - - -	2
I.4. Le colorant Rouge Congo - - - - -	2
II. Traitement des colorants : - - - - -	3
II.1. Méthodes physiques - - - - -	3
II.2. Méthodes biochimiques - - - - -	3
II.3. Méthodes chimiques : procédés d'oxydations avancées - - - - -	3
III. Les argiles : - - - - -	6
III.1. Structure- - - - -	6
III.2. Propriétés chimiques - - - - -	7
IV. La molécule (APTES) : - - - - -	8
IV.1. Structure - - - - -	8
IV.2. Travaux utilisant la molécule (APTES) - - - - -	8
V. Les peptides : - - - - -	9
V.1. L'étape d'activation de la terminaison acide dans le peptide - - - - -	9
V.2. Complexation des ions métalliques avec les peptides- - - - -	10
V.3. Travaux utilisant la complexation métallique - - - - -	10
VI. Conclusion : - - - - -	10

Chapitre II : Techniques Expérimentales

I. Produits chimiques : - - - - -	11
II. Synthèse des catalyseurs : - - - - -	11
II.1. Greffage d'APTES sur l'argile K10- - - - -	11
II.2.Immobilisation de Glycyl-glycyl-glycine sur la terminaison NH ₂ d'APTES - - - - -	12
II.3. Complexation métal -3Gly - - - - -	12
II.4. Catalyseurs utilisés - - - - -	12
III. Tests catalytiques : - - - - -	13
III.1. Adsorption - - - - -	13
III.2. Oxydation Fenton - - - - -	13
III.3. Oxydation photo-catalyse - - - - -	13
III.4. Oxydation photo-Fenton - - - - -	13
III.5. Réacteur photochimique - - - - -	14

IV. Techniques d'analyse :	14
IV.1. Spectrométrie UV-visible	14
IV.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	14
IV.3. Mesure de surfaces spécifiques et volumes poreux (BET)	15
IV.4. Diffraction des Rayons X (DRX)	16
IV.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	17
IV.6. Analyse thermique gravimétrique (ATG)	18
IV.7. Microscopie électronique à balayage MEB-EDX	19

Chapitre III : Résultats et Discussion

I. Introduction :	20
II. Caractérisation du matériau argileux :	20
II.1. Analyse texturale	20
II.2. Analyse structurale	21
II.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	22
II.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	23
II.5. Spectroscopie d'absorption atomique	24
II.6. Quantification des chaînes du silane greffées à la surface de la K10	24
III-Résultats de test catalytique :	25
III.1. Etude de l'oxydation de Rouge Congo pour POAs par les différents catalyseurs synthétisés	25
III.2. Comparaison entre deux réactions en présence et en absence du catalyseur	27
III.3. Etude des paramètres influençant la dégradation du colorant Par méthode du plan factoriel complet	27
III.4. Optimisation de la minéralisation de Rouge Congo	29
III.5. Résultats du test solaire	30
VI. Conclusion	30
Conclusion générale	32
VII. Références	33

Liste des Figures et Tableaux

Liste des Figures :

- Figure I-1** : Structure chimique de colorant Rouge Congo
- Figure I-2** : Mécanisme de génération des pair(e, h⁺).
- Figure I-3** : Montmorillonite de type 2 :1.
- Figure I-4** : (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)
- Figure I-5**: Différentes étapes du greffage d'aminosilane sur les plaquettes d'argile.
- Figure I-6** : Chema représentant le tryglycine.
- Figure I-7** : L'activation de la terminaison carboxylique du peptide.
- Figure I-8** : Structure de l'NHS et EDC.
- Figure I-9** : Complexation métallique avec peptide.
- Figure II-1** : Appareillage SAA.
- Figure II-2** : Appareillage adsorption-désorption
- Figure II-3** : Appareil DRX " RigakuMiniFlex 600"
- Figure II-4** : Appareillage infra-rouge
- Figure II-5** : Appareillage ATG
- Figure III-1** : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote matériaux argileux.
- Figure III-2** : Distribution poreuse par la méthode BJH.
- Figure III-3** : Diagramme des résultats DRX
- Figure III-4** : Spectres IR par transmission de K10 modifiées de : K10, Après silanisation avec APTES (K10-APTES), Après l'exposition de la surfaceK10-APTES en solution 3Gly + EDC / NHS silanisation avec APTES (K10-APTES), Après l'exposition de la surfaceK10-APTES en solution 3Gly + EDC / NHS.
- Figure III-5** : les micrographes MEB de (a) K10, (b) K10-APTES-3Gly-Fe.
- Figure III-6** : La courbe d'étalonnage du fer.
- Figure III-7** : Thermogramme de K10 et de K10- APTES
- Figure III-8** : la cinétique de **(a)** l'adsorption et **(b)** la dégradation du colorant en présence du catalyseur optimal dans les différents POAs.
- Figure III-9** : dégradation de Rouge Congo par photocatalyse et photolyse.
- Figure III-10** : dégradation de Rouge Congo par les conditions du test optimal avec lampe UV
- Figure III-11**: Rendement de test solaire

Liste des Tableaux :

- Tableau II-1**: Produits chimiques utilisés
- Tableau II-2**: Facteurs et domaine d'étude
- Tableau III-1** : Propriétés texturales et structurales des matériaux
- Tableau III-2** : Pourcentages massiques estimés par EDX, des éléments Al, Si, K et Fe dans la K10 et le K10-APTES-3Gly-Fe.
- Tableau III-3** : conditions opératoires de différents paramètres.
- Tableau III-4** : Rendement obtenue de différents catalyseurs par POAs.
- Tableau III-5** : facteur et les niveaux étudié
- Tableau III-6** : plan d'expérience et résultats expérimentaux
- Tableau III-7** : Quantification des effets et leurs interactions significatives
- Tableau III-8** : paramètre optimaux

Liste des Abréviations

POA : Procédés d'oxydation avancée.

K10 : Argile de type montmorillonite K10.

3Gly : le tryglycine (Glycyl-glycyl-glycine).

APTES : (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES).

NHS : Nhydroxysuccinimide.

EDC : N-ethyl-N'-(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique.

DRX : Diffraction des Rayons X.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ATG : Une analyse gravimétrique thermique.

MEB : La microscopie électronique à balayage.

EDX : spectromètre de rayons x.

UV : ultraviolet

T-O-T : Tétraédrique-Octaédrique- Tétraédrique

HDPE : Haute densité polyéthylène.

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale :

L'eau est la substance la plus présente sur terre en couvrant 75 % de sa surface globale, l'homme, la faune et la Flore nécessitent de l'eau pour survivre.

De nos jours, la pollution des ressources en eau par les colorants des industries est devenue un problème environnemental grave, attirant beaucoup plus d'attention qu'auparavant. De nombreuses enquêtes ont révélé que 10 à 12 % de colorants sont utilisés chaque année dans les industries textiles.[1]

Cependant, la plupart des teintures utilisées sont rejetées dans les flux de déchets, sans traitement ultérieur, provoquant ainsi une accumulation dangereuse de colorants dans l'environnement.

Actuellement, l'élimination des colorants des effluents est devenue un défi pour ces industries, à cause de la résistance qu'ils présentent par rapport aux traitements chimiques, biologiques et conventionnels en raison de leur toxicité, leur stabilité, leur structure et les cycles aromatiques organiques qu'ils contiennent.

Récemment, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme des stratégies alternatives pour le traitement de ces colorants, ces POA reposent sur la génération in situ de radicaux hydroxyles hautement réactifs, qui peuvent minéraliser presque tous les composés organiques en CO₂, H₂O et ions inorganiques sous conditions normales de température et pression. La catalyse hétérogène ayant l'avantage de récupérer le catalyseur en fin du traitement semble être la meilleure solution pour cela plusieurs catalyseurs basés sur l'incorporation d'un support tel que les argiles par des métaux comme le fer ont été développés, les catalyseurs à base d'argile sont considérés comme de bons catalyseurs car les minéraux argileux sont abondants, rentables et naturels et possèdent des propriétés physicochimiques uniques telles que les grandes surfaces spécifiques, le gonflement et la capacité d'échange ionique.

L'objectif du présent mémoire consiste à utiliser l'argile, en tant que support modifié par des molécules organiques APTES / Glycyl-glycyl-glycine (3Gly), complexé avec différents métaux Ni, Fe, Cu et Co pour la réalisation des catalyseurs hétérogènes. Le meilleur catalyseur a été caractérisé par DRX, FTIR, BET, MEB, ATG, le taux de lixiviation a été déterminé par SAA. Afin de trouver les conditions optimales pour la dégradation du Rouge Congo, en utilisant le processus photo Fenton pour le meilleur catalyseur, un plan factoriel complet a été établi.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres, dans le premier chapitre nous présentons les colorants, les procédés d'oxydation avancée (POA) et finalement le traitement de quelques travaux qui ont étudié la modification des argiles avec des molécules organiques. Nous présentons dans le deuxième chapitre les protocoles de la synthèse des catalyseurs et les modes opératoires des différents tests catalytiques de la dégradation du Rouge Congo, dans ce même chapitre, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisations que nous avons utilisées pour analyser nos surfaces ce qui est important pour les études menées dans le chapitre suivant. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude et à la discussion des résultats obtenus.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Chapitre I : Eude Bibliographique

I. Les colorants :

I.1. Introduction :

L'histoire de la teinture des textiles s'étend au plus tôt des exemples de fils à filer et de tissus à tisser. Les colorants organiques ont été obtenus à partir de matières d'origine animale (insecte) et végétale (plante et de champignon). Ils sont composés par une forte couleur[2]. La 1^{ère} utilisation des colorants est datée de 2600 ans avant J.C[3]. Mais seulement par coïncidence William Henry Perkin a découvert en 1856 la 1^{er} matière colorante (mauve anilique) quand il a synthétisé de la quinine artificiel pour stopper la malaria[4].

Aujourd'hui les colorants représentent un domaine très large dans notre vie quotidienne car les colorants réactifs sont utilisés pour teindre plus de la moitié de la production mondiale. Plus de 80 000 tonnes de colorants réactifs sont produits et consommés chaque année. On peut facilement imaginer la quantité totale de pollution générée[5]. Ceci a permis de remplacer les colorants naturels par les colorants synthétiques à partir de XIX^{ème} siècles[6]. Les colorants expulsés par plusieurs industries telles que le textile, la cosmétique, le papier, le plastique, le cuir, produits alimentaires et pharmaceutiques, etc. [7] Les colorants se sont tous les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique et qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm)[8]. Ceci signifie qu'il y a des transitions électroniques de l'état fondamentale de la molécule vers l'état excité, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores[9].

I.2. L'effet sur l'environnement :

Les effets des colorants surtout sur la flore et la faune, lorsque les colorants sont rejetés dans l'eau sans aucun traitement. Il devient très dangereux pour l'environnement[10]. Plus de 80 000 tonnes de différents colorants synthétiques sont produites annuellement et environ **10%** sont mélangées avec des masses d'eau. Même pour des concentrations très faibles dans l'eau, les colorants sont détectables et ont un effet inhibiteur sur le processus de la photosynthèse, affectant ainsi l'écosystème aquatique. En raison de son origine synthétique et de son complexe moléculaire structure[11].

I.3 L'effet sur l'homme :

Les colorants sont très dangereux pour la santé de l'homme. Car des agents mutagènes et cancérogènes de certains colorants ont été prouvés. Les dysfonctionnements des reins, du foie, du cerveau, du système reproducteur et du système nerveux central sont quelques-uns des effets des colorants sur l'homme[12].

I.4. Le colorant Rouge Congo :

Le colorant Rouge Congo est le premier colorant synthétique capable de colorer directement le coton[13]. C'est un colorant azoïque avec dénomination chimique : 3,3'-(1E, 1'E)-biphenyl-4,4'-diylbis(diazeno-2,1-diyl)bis(4-aminonaphthalene-1-sulfonate) sa structure chimique est présentée dans la figure 1. Le Rouge Congo est introduit dans le milieu aquatique par les industries pharmaceutiques et textiles [14]. Il a des propriétés mutagènes, cancérogènes et toxiques.

Chapitre I : Eude Bibliographique

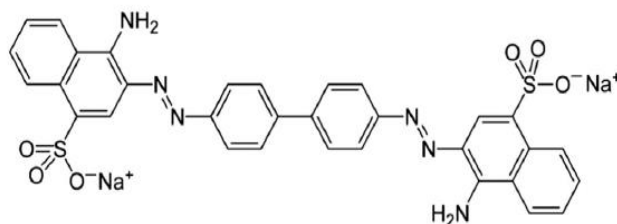


Figure I-1 : Structure chimique de colorant Rouge Congo[13].

Le Rouge Congo a une formule $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ avec une masse molaire égale à 696,66 g/mol et il est très soluble dans l'alcool.

II. Traitement des colorants :

A cause de problèmes environnementaux des colorants de nombreux procédés de traitement ont été développés, y compris les processus de traitement physique, hybrides chimiques, biochimiques et biologique.

II.1. Méthodes physiques :

On distingue plusieurs méthodes, les méthodes basées sur la coagulation et la floculation sont utiles pour la décoloration des rejets contenant des colorants dispersés[15]. La coagulation-floculation de l'eau est mis en œuvre dans le but d'agglomérer des particules fines et des colloïdes en particules plus grosses pour réduire la turbidité des matières organiques naturelles ainsi que d'autres polluants organiques et inorganiques solubles. Cette technique limite également leur utilisation en raison de la faible efficacité de décoloration et de la génération importante de boues résultantes[16]. La technique l'adsorption qu'elle est un phénomène par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux se fixent à la surface d'un solide[17]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Le charbon actif est un adsorbant efficace pour une large gamme de colorants. Mais son prix élevé et sa difficulté de régénération limitent les applications d'adsorption[18]. Aussi des techniques de filtration telles que l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse ont été utilisées pour récupérer et réutiliser une eau[19]. La procédure consiste à faire passer les eaux usées à travers les membranes avec de petits pores. Tous les solutés qui sont plus grandes que la taille des pores seront piégés et la solution après le passage à travers les membranes est libre de ces solutés, mais les membranes ont également des inconvénients importants tels que le coût de l'investissement initial et l'encrassement possible de la membrane limitent ces techniques de filtrations[20].

II.2. Méthodes biochimiques :

Le processus biologique élimine uniquement la matière dissoute dans l'eau. Les méthodes biologiques peuvent être classées comme aérobies et anaérobies[21]. Les méthodes aérobies utilisent des microbes pour le traitement des eaux usées textiles en présence d'oxygène, tandis que les méthodes anaérobies utilisent des microbes pour les traiter en l'absence d'oxygène. Ces méthodes sont peu coûteuses et respectueuses de l'environnement qui pourrait contribuer à réduire la consommation d'eau par rapport aux méthodes de

Chapitre I : Eude Bibliographique

traitement physico-chimiques mais le traitement biologique seul n'est pas efficace [22]. Car il existe des matières organiques qui ne servent pas aux dégradés.

II.3. Méthodes chimiques :

Ce sont les méthodes les plus couramment utilisées pour la dégradation des colorants par voie chimique en raison de sa facilité d'application. Ces technologies d'oxydation peuvent être classées en tant que procédés d'oxydation avancés (POA) et oxydation chimique classique[23]. Généralement (POA) ont la capacité de dégrader les produits chimiques initiaux toxiques et leurs sous-produits, les colorants, les pesticides, etc. partiellement ou totalement dans des conditions ambiantes.

II.3.1. Les procédés d'oxydation avancée :

Les (POA) reposent sur la production in situ de radicaux hydroxyles hautement réactifs ($\text{OH}^\bullet$) qui réagissent de manière non sélective avec la plupart des substances organiques, capables de dégrader même les composés les plus récalcitrants. Ce radical est le deuxième oxydant le plus puissant connu après le fluor, affichant un potentiel redox standard élevé de $E^\circ(\text{OH}^\bullet / \text{H}_2\text{O}) = 2,80\text{V}$ [24].

II.3.2. Classification :

Les POA incluent une série de technologies puissantes pour traiter les colorants et peuvent mettre en œuvre le rayonnement ultraviolet (UV), l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène (O_2), entre autres. Certains des POA les plus typiques sont le procédé Fenton, l'ozonation, l'oxydation catalytique au peroxyde humide, la photocatalyse hétérogène, l'oxydation catalytique à l'air humide, l'oxydation électrochimique ou même la combinaison de certains d'entre eux. (Par exemple, procédés photo-Fenton et électro-Fenton). L'oxydation de l'eau supercritique, la sonolyse, l'irradiation aux rayons γ , les micro-ondes et le faisceau d'électrons pulsés sont également des POA alternatifs[25, 26].

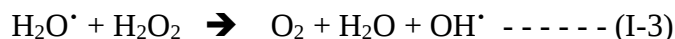
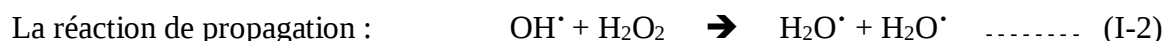
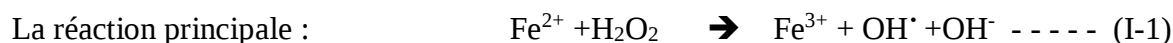
Dans se travaille on s'intéresse aux trois méthodes de génération des radicaux ($\text{OH}^\bullet$) :

- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Procédé Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- Photo-catalyse hétérogène

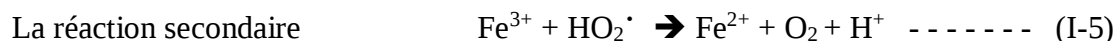
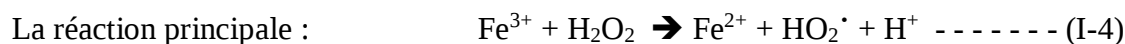
a) Procède fenton :

Le procédé de Fenton se produit par la combinaison d'ions ferreux (ou ferrique) et du peroxyde d'hydrogène qui conduit à la formation des radicaux hydroxyles très réactifs. ce procédé est l'un des POA le plus représentatif qui a démontré jusqu'à présent sa capacité efficace pour la destruction d'une grande diversité des polluants[27]. Ce procédé a été mise par H.J.H. Fenton en 1894 quand il a pensé qu'il est possible d'activer H_2O_2 avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. En 1934, Haber et Weiss émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyle ($\text{OH}^\bullet$)[28]. Ils ont proposé le mécanisme suivant :

Chapitre I : Eude Bibliographique



En 1950, Barb, Baxendale, George et Hargrave ont donné une étape essentielle dans la compréhension de la décomposition de H_2O_2 catalysée par les ions ferriques. Ont proposé que (H_2O_2) réagisse avec (Fe^{3+}) formant ($\text{HO}_2^\bullet$) [28]:

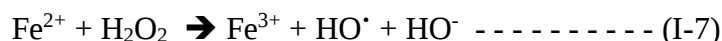
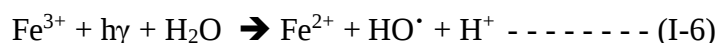


Il est actuellement accepté que les réactions de Fenton soient initiées par réactions (I-1) et (I-4). Il est bien connu que la réaction (I-4) présente une vitesse beaucoup plus faible que la réaction (I-1).

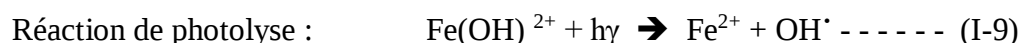
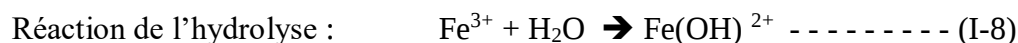
Le procédé de fenton est influé par la température le pH est la concentration de Fe^{2+} et la concentration de H_2O_2 .

b) Procède photo fenton :

Le procédé photo-Fenton est l'un des POA les plus étudiés et apparaît comme une alternative intéressante pour éliminer les contaminants émergents. La séquence réactionnelle simplifiée conduisant au radical hydroxyle à partir de peroxyde d'hydrogène. La génération de radical hydroxyle dans les procédés photo-Fenton est identifiée par les réactions (I-6) et (I-7), comme suit:



Ce processus est effectué en présence d'ions Fe (III), dont la concentration est faible, en accord avec leur rôle catalytique. Ainsi il est réalisé sous des lampes artificielles UV ou sous irradiation solaire avec un pH acide. D'abord le fer (III) forme des complexes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})$ par hydrolyse (I-8). Ce complexe et par adsorption de l'irradiation de UV subit une décomposition (photolyse) permet de la génération de Fe^{2+} (I-9). Ces ions fer(II) réagies avec le peroxyde de l'eau pour donner les radicaux hydroxyles[29].

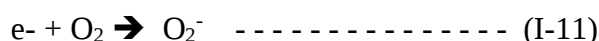


Chapitre I : Eude Bibliographique

c) Photo-catalyse hétérogène :

La photo-catalyse a été étudiée dans la décomposition d'une variété de polluants organiques indésirables et semble être un procédé réalisable pour la dégradation des colorants dans les cours d'eau en utilisant un éclairage à la lumière solaire ou artificielle[30]. Elle est basée sur la génération des paires (e^-, h^+) sous une irradiation UV ou solaire. Au niveau microscopique on remarque l'excitation d'un (e^-) de la bande de valence notée (BV) vers la bande de conductance notée (BC) aux cas où l'énergie de photon est supérieure à celle de l'énergie de gap (l'énergie de gap est la différence entre la BV et la BC). La **Figure I-2** montre la formation des (e^-, h^+) . [31]

Réduction de l'oxygène par e^- excité suivant la réaction



Neutralisation du groupe OH^- en OH par le trou (h^+) :



Le radical hydroxyle ($OH^\bullet$) et le radical superoxyde (O_2^-) ont été suggérés pour être des espèces oxydantes primaires pour les procédés d'oxydation photocatalytique pour faire dégrader les colorants.

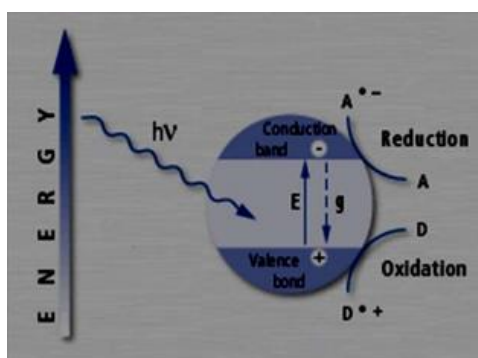


Figure I-2 : Mécanisme de génération des paires (e^-, h^+) [31].

III. Les argiles :

L'argile se définit par des grains de taille très petite présentés par des phyllosilicates qui sont sous forme d'empilement de feuillets. [32]

III.1. Structure:

Les argiles sont des composés minéraux, ils se caractérisent par une forme géométrique sous forme de plaquettes (feuillets) de silicate empilés avec un espace interfoliaire plein des cations compensables. Dans cette étude on s'intéresse à une argile de type montmorillonite K10. La montmorillonite est une argile smectite de type 2:1 (T-O-T) (**Figure I-3**) avec un empilement de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 et des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (l'espace entre les 2 couches d'argile). Généralement la couche octaédrique contient les cations (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) et la couche tétraédrique (Si^{4+} , Al^{3+}) [33, 34].

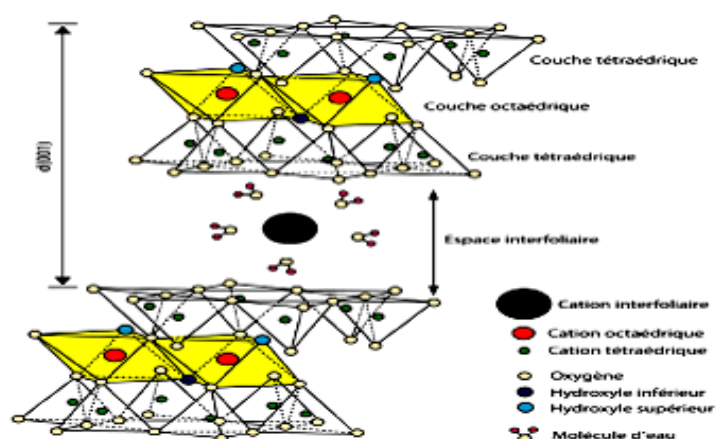


Figure I-3 : Montmorillonite de type 2 :1[33].

III.2. Propriétés chimiques :

III.2.1. Capacité d'échange cationique et gonflement :

Les argiles se caractérisent par une forte capacité d'échange cationique et le caractère de gonflement. La capacité d'échange cationique c'est le pouvoir d'une argile a changé les cations compensateur qui se trouve dans leurs espace interfoliaire par d'autre cations qui se trouve dans la solution. Le gonflement se produit presque instantanément après contact de l'argile a l'eau, ou dès interaction eaux/surface d'argile (groupe hydroxyle) se produite sous forme des liaisons hydrogène d'une part et par l'hydratation des cations interfoliaire d'une autre part. Le gonflement est remarqué par une augmentation de volume de l'argile. L'argile montmorillonite a une grande capacité d'échange (90-150 méq / 100 g) et un haut degré de gonflement.[35].

III.2.2. Interaction argile molécule organique :

Les progrès réalisés en chimie de surface de l'argile ont permis la fixation de différents groupes fonctionnels et ont ouvert la voie à l'utilisation de l'argile pour la construction de catalyseurs stables et réutilisables. Généralement les molécules organiques utilisés dans le greffage d'argile sont les organosilanes avec une formule de $R-Si(X)_3$, X étant un groupe hydrolysable typiquement alcoyle ($R'-O$), suivant l'hydrolyse, un groupe silanol réactif est formé ($Si-OH$), qui peut se condenser avec d'autres groupes silanol qui se situés sur la surface d'argile, pour former des liaisons siloxanes ($Si-O-Si$). R étant un groupement non hydrolysable qui a une fonction d'intérêt pour une application visée[36]. La performance des applications des surfaces greffés dépend de plusieurs paramètres, les plus importants sont ; la structure de la surface après greffage, l'homogénéité et la densité de surface, la reproductibilité des procédés et la stabilité des liaisons.

IV. La molécule (APTES) :

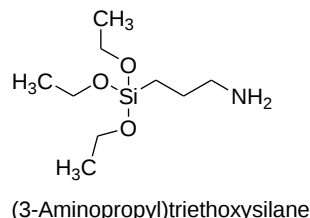
Dans ce travaille la molécule organique utilisée est la (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES).

Chapitre I : Eude Bibliographique

IV.1. (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) :

La structure chimique du (APTES) est $C_9H_{23}NO_3Si$ **Figure I-4**, avec une masse molaire égale 221.37 g/mol et une densité de 946 g/mL.

Figure I-4: (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)



Cette molécule peut faire un système de liaison trivalent très forte avec la surface argileuse, ce qui rend le greffage très puissant. Les différentes étapes de greffage de (APTES) sont montrées dans la **Figure I-5**.

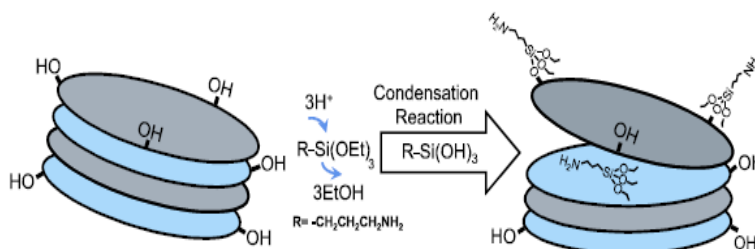


Figure I-5: Différentes étapes du greffage d'aminosilane sur les plaquettes d'argile[37].

IV.2. Travaux utilisant la molécule (APTES) :

Jusqu'à présent, diverses méthodes ont été développées et utilisées pour la modification de l'argile avec différentes molécules organiques, Wu Pingxiao et al.[38] ont préparé des organo-montmorillonites (organo-Mts) par le greffage de la molécule (APTES) pour l'élimination de Radiostrotrium (Sr) rejeté par les industries nucléaires. Nascimento Cristiane et al, [39]ont préparé un nanocomposite de Nanocristaux de CdS avec Montmorillonite fonctionnalisé avec des dérivés de la Thiourée. Ils ont utilisé dans le greffage un processus en deux étapes comprenant un greffage initial du APTES, suivi de la conversion du groupe amine en un dérivé de la thiourée pour la dégradation Rhodamine 6G. Zhujian Huang et al [40] ont préparé des catalyseurs à base de montmorillonite (Mt) fonctionnalisée avec (APTES) pour l'adsorption des métaux lourds (Co^{2+}) rejeté par les industries tel que les mines et l'électronique. Thue Pascal et al.[41] ont synthétisé un nouvel adsorbant par le greffage de la (APTES) sur l'argile naturelle pour l'élimination de l'acide rouge 1 et l'acide vert 25 généralement rencontré dans les eaux usées des industries de teinture. Asgari Mohammad et al.[37] ont fait une étude sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des nanocomposites (HDPE / argile), l'argile utilisée est une nanoargile greffée par (APTES) ou ils ont étudié l'effet de différentes concentrations sur la quantité d'APTES greffée. La même équipe [42] a étudié l'effet de divers milieux dispersants sur la silanisation du Na-Mt utilisant comme molécule de greffage (APTES). Cette étude est essentielle pour déterminer le support approprié pour la synthèse d'une nanoargile modifiée au silane à haute résistance thermique, nécessaire pour les applications de nanocomposites polymères.

Chapitre I : Eude Bibliographique

V. Les peptides :

Le peptide est un polymère d'acide aminé relié entre eux par des liaisons peptidiques, le peptide a deux extrémité, une extrémité est porteuse d'un groupement amine libre NH_2 et l'autre d'un groupement carboxylique COOH . Dans ce travail le peptide utilisé est le tryglycine ou (glycyl-glycyl-glycine) de masse molaire égale 189.17g/mol et de formule chimique $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CONHCO}_2\text{COOH}$. **Figure I-6.**

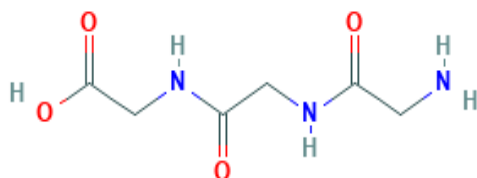


Figure I-6 : Schéma représentant le tryglycine.

V.1. L'étape d'activation de la terminaison acide dans le peptide :

C'est une étape intermédiaire avant l'accrochage des peptides sur la terminaison amine sur la surface argileux, elle permet de transformé la fonction acide du peptide en remplaçant le groupe hydroxyle par un autre groupement plus labile et qui part plus facilement lors de l'attaque nucléophile de l'amine[43] situé à la terminaison APTES **Figure I-7 :**

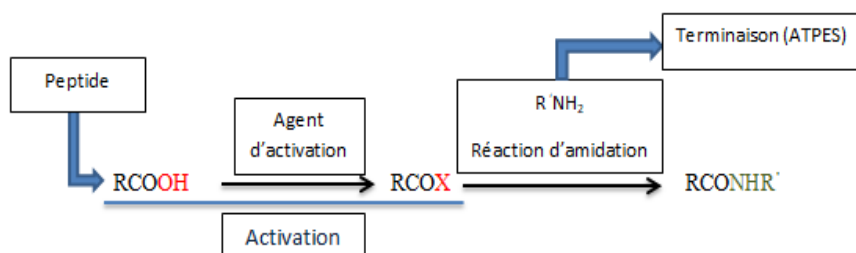


Figure I-7 : L'activation de la terminaison carboxylique du peptide.

Le procédé adopté dans notre travail est l'activation de l'acide sous forme d'un ester succinimidyle en faisant réagir le Nhydroxysuccinimide (NHS) et un peptide triglycine terminée avec des acides carboxyliques, en présence de N-ethyl-N'-(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) soluble dans l'eau les structures des produits sont présentées dans la **Figure I-8 .**

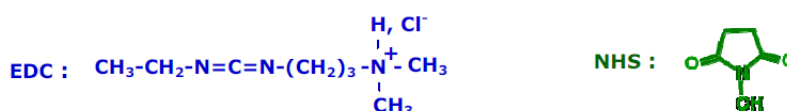


Figure I-8 : Structure de l'NHS et EDC.

L'étape suivante consiste à greffer les peptides sur l'argile modifié avec l'APTES via une réaction d'amidation entre les terminaisons acides activées (l'ester succinimidique) et le groupement amine primaire contenu dans les APTES.

Chapitre I : Eude Bibliographique

V.2. Complexation des ions métalliques avec les peptides :

Les peptides peuvent complexer de manière efficace et spécifique plusieurs ions métalliques ces derniers se coordonnent avec les acides aminés par les atomes donneurs N, O, S qu'ils contiennent dans leur chaîne latérale. Les ligands dans un peptide sont souvent les sites d'amine secondaire (N-H) qui se trouve sur la chaîne peptidique, d'amine primaire (NH_2) et du groupe hydroxyle (O-H) qui se trouvent à l'extrémité de la chaîne. La complexation est favorisée par l'augmentation de pH. Les facteurs influant sur l'affinité de métal on site ; nature de métal, l'effet stérique dans le peptide, géométrie de coordination, Champ de ligand, Pouvoir de métal a déprotoner les ligands[43].

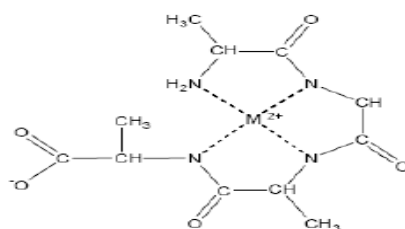


Figure I-9 : Complexation métallique avec peptide[43].

V.3. Travaux utilisant la complexation métallique :

Ces dernières décennies, beaucoup de travaux ont été menés sur les complexes métalliques avec des acides aminés et des peptides parce qu'ils ont plusieurs domaines d'applications. PAZIRANDEH, MEHRAN et al.[44] ont développé un nouveaux biosorbant sous forme de bactérie modifiée par un peptide pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées. Ding, Xiuzhen et al, [45] ont réalisé une complexation de métaux lourds avec les peptides contenant un thiol (TCP) provenant d'hydrolysats de protéines de soja, ils ont remarqué que ces peptides sont détoxifiants naturels pour les métaux lourds et pourraient être utilisés dans la formulation d'aliments fonctionnels pour lutter contre l'accumulation de métaux lourds chez l'homme. , Neupane, Lok Nath et al.[46] ont réalisé un chimiocapteur peptidique fluorescent pour la détection des ions de métaux lourds en solution aqueuse ainsi que dans les cellules. Il est basé sur le principe de complexation d'ions métalliques, de même Chow et al.[47] ont préparé un capteur modifié MPA-Gly-Gly-His pour la détection des ions Cu^{2+} . Le complexe acide aminé-métal a également été utilisé comme un catalyseur, Vassilev et al.[48] ont étudié l'activité catalytique des complexes M-acides aminés dans les réactions d'oxydation.

VI. Conclusion :

En se basant sur les travaux précédent, l'objectif de notre travail et de synthétisé des catalyseurs à base de Mt-K10 modifié par des molécules organiques dans les étapes de synthèse sont les suivants:

- Un greffage de l'APTES sur la surface argileuse par réaction de silanisation
- Immobilisation de peptide tryglycine sur la terminaison NH_2 de l'APTES
- La complexation de peptide tryglycine avec des ions métalliques à savoir (Fe, Co, Ni, Cu).

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrirons les différentes étapes d'élaboration des catalyseurs à base d'argile et les méthodes de leurs caractérisations, ainsi le protocole des différents procédés d'oxydation avancée.

I. -Produits chimiques :

Afin de mener à bien notre travail, nous avons eu recours à l'utilisation d'une multitude de produits.

Le **Tableau II-1** présente les différents produits utilisés.

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés

Produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Prévenance
Rouge Congo	696,663	35	Sigma-Aldrich
Bleu de Méthylène	319,85	/	Sigma-Aldrich
Méthyle orange	327,33	/	AGROS organic
H ₂ O ₂	34	35	Sigma-Aldrich
K10	/	/	Sigma-Aldrich
APTES	221,372	98	Sigma-Aldrich
Glycyl-Glycyl-glycine (3Gly)	189,17	98,5	Fluka
NHS	115,09	98	Sigma-Aldrich
EDC	155,244	/	Sigma-Aldrich
Fe(SO ₄).7H ₂ O	278	/	Sigma-Aldrich
N ₂ NiO ₆ .6H ₂ O	290,79	/	Sigma-Aldrich
CuSO ₄ .5H ₂ O	159,609	/	Quimicen
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291	/	Fluka

Les produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable.

II. Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs ont été préparés selon ces étapes :

II.1. Greffage d'APTES sur l'argile K10 :

Partie synthèse :

La modification de K10 a été réalisée par une réaction de silanisation en utilisant l'APTES. Dans un bêcher de 500 mL, 10 g de K10 ont été dispersés dans 400 mL d'eau distillée et laissés sous agitation pendant 1h à 80 °C, ensuite 400 mL d'éthanol ont été rajoutés et le mélange a été porté sous agitation pendant 30 minutes, l'APTES a été dissout dans 100 mL d'éthanol et a été ajouté par partie à la suspension de K10. La suspension a été agitée pendant 24 heures à 80 °C pour compléter la réaction de silanisation.

Partie lavage :

L'argile modifiée au silane a été lavée 6 fois selon le protocole suivant :

Les deux premiers lavages ont été fait par l'acétone et les 4 derniers par l'eau distillée, le produit final a été filtré et séché à 80 °C dans l'étuve toute la nuit. L'échantillon va être abrégé par la suite comme suit : APTES –K10.

II.2.Immobilisation de Glycyl-glycyl-glycine sur la terminaison NH₂ d'APTES :

Une masse de 8 g de K10-APTES a été dispersée dans 400 mL d'eau distillée et mise sous agitation. Au même temps, un mélange de solutions a été préparé pour l'activation de terminaison carboxylique de 3Gly. La terminaison ester de succinimidyle a été obtenue en faisant réagir le N-hydroxysuccinimide (NHS) et les terminaisons d'acide carboxylique de 3Gly, en présence de N-éthyl-N'-(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) soluble dans l'eau. Un mélange équimolaire de 0,04 M d'EDC et de NHS a été préparé et laissé sous agitation pendant 10 min dans un bêcher placé dans un bain glacé à 15 °C. 0,04 g de 3Gly est ajoutée au mélange NHS/EDC et laissée pendant 2 h sous agitation. Après l'étape d'activation, l'ajout de 3Gly activé à la solution qui contient la K10-APTES est nécessaire pour faire l'immobilisation de 3Gly sur APTES et la réaction se laisse toute la nuit sous agitation.

Le produit résultant est rincé abondamment à l'eau distillée, filtré et séché à 60 °C dans l'étuve toute la nuit.

II.3. Complexation métal 3Gly :

Partie synthèse :

Une masse de 6,86 g de K10-APTES-3Gly a été mise en suspension dans 500 mL d'eau distillée sous agitation pendant 1 h, ensuite, 0,022 M de sel métallique est dissout dans 500 mL d'eau distillée et ajouté à la solution K10-APTES-3Gly. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h.

Partie lavage :

Le produit final a été rincé abondamment à l'eau distillée, et séché à 40 °C dans l'étuve pendant 6 h puis à 90 °C pendant 4h.

II.4. Catalyseurs utilisés :

Les catalyseurs utilisés et synthétisés dans cette étude sont :

- ❖ K10-APTES-3Gly-Ni
- ❖ K10-APTES-3Gly-Co
- ❖ K10-APTES-3Gly-Cu
- ❖ K10-APTES-3Gly-Fe

Les deux premiers catalyseurs ont été synthétisés par Dr.Khaldi.

Chapitre II : Techniques Expérimentales

III. Tests catalytiques :

III.1. Adsorption :

Un volume de 50 mL de Rouge Congo de concentration $3,44 \cdot 10^{-5}$ M a été introduit dans un bécher et une masse de 0,033 g de catalyseur choisis a été rajoutée. La réaction a été laissée pendant 2 h sous agitation, l'adsorption a été suivie par un prélèvement chaque 15 min par une seringue de 5 mL et la filtration a eu lieu grâce à un filtre à seringue de 0,45 μ m.

III.2. Oxydation Fenton :

Dans un bécher, une masse de 0,033 g de catalyseur choisi est mise dans 50 mL de la solution colorée ($3,44 \times 10^{-5}$ M), le mélange se laisse sous agitation pendant 30 min. Un premier prélèvement se fait directement après l'ajout de 0,026 mL de H_2O_2 et continuer le suivi cinétique de la dégradation par d'autres prélèvements dans chaque 15 min pendant 2 h.

III.3. Oxydation photo-catalyse :

Dans un triol, un volume de 100 mL de la solution Rouge Congo d'une concentration de $3,44 \cdot 10^{-5}$ et une masse de 0,066 g de catalyseur choisis sont introduits. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 min, un premier prélèvement (t_0) est effectué avant d'allumer la lampe UV. Le suivi cinétique de la réaction se fait par des prélèvements dans chaque 10 min pendant 90 min.

III.4. Oxydation photo-Fenton :

On fait la même chose que la photo-catalyse sauf qu'à $t = 30$ min on ajoute 0,052 mL de H_2O_2 et on fait nos prélèvements pendant 90 min dans chaque dizaine de minutes.

Afin d'optimiser les paramètres influençant ces réactions, un plan d'expérience à quatre facteurs a été établi. Les paramètres pris en considération sont :

-Masse du catalyseur -pH - $[H_2O_2]$ -le temps

C'est un plan factoriel à 16 expériences ($2^4 = 16$). Le **Tableau II-2** résume les facteurs et leurs domaines d'étude.

Tableau II-2: Facteurs et domaine d'étude

Facteurs	Niveaux		
	Bas (-1)	Centre (0)	Haut (+1)
pH	3	7	10
$[H_2O_2]$ (μ L)	17	32	47
m (cata) (g)	0,033	0,0495	0,066
Temps (min)	30	45	60

III.5. Réacteur photochimique :

La dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a été réalisée dans un photo-réacteur de 100 mL équipé d'une lampe UV, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante. La lampe UV est une lampe stylo de 53,8 mm de longueur et de 6,5 mm de diamètre, elle se met dans un tube en quartz placé en position axiale pour assurer sa protection. Elle permet l'émission d'un rayonnement monochromatique de 254 nm avec un flux photonique.

IV. Techniques d'analyse :

IV.1. Spectrométrie UV-visible :

Les différents prélèvements de différentes réactions ont été analysés par un spectrophotomètre SPECORD 200 PLUS – 223E1769C. La mesure se fait par un balayage Spectral dans l'intervalle de 400-700 nm à une vitesse de 20 nm/s. La longueur d'onde égale à 496 nm correspond au maximum d'absorbance du colorant. Ce maximum est dû à l'interaction de la liaison chromophore ($\text{N}=\text{N}$) avec la lumière. Ceci se fait quand un faisceau de lumière blanche d'intensité i_0 traverse une solution d'un chromophore, Ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité i du faisceau initial. La détermination des concentrations est faite par la loi de Beer Lemberg (II-1) :

$$\log \frac{I}{I(0)} = \zeta L C \text{ ----- (II-1)}$$

L'évolution de la concentration au cours de la réaction a été déterminée par des courbes d'étalonnage, construites à partir de courbes standards.

Le taux de dégradation du colorant a été calculé comme suit (II-2) :

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \text{ ----- (II-2)}$$

C_0 : Concentration initiale du colorant.

C : Concentration du colorant à l'instant t après dégradation.

IV.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

Dans ce travail on a utilisé la (SAA) pour calculer d'une part, le taux réel de complexation des métaux et d'une autre part, le taux de lixiviation des métaux qui contiennent les catalyseurs utilisés. L'absorption atomique à flamme est une méthode spectroscopique qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Elle est basée sur l'excitation des atomes en absorbant de l'énergie lumineuse. La concentration métallique dans la solution est calculée à partir de la loi de (beer-Lambert) I(II-3) donnant l'absorption en fonction de la concentration en métal[49].

$$\log \frac{I}{I_0} = K. L. C \text{ ----- (II-3)}$$

Avec

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L : longueur du chemin optique.

C : concentration de l'élément



Figure II-1 : Appareillage SAA.

Le principe de fonctionnement de l'appareil (SAA), (Perkin Elmer AAnalyst 300) présenté dans la **Figure II-1** est basé sur l'aspiration de l'échantillon qui se trouve en solution par un nébuliseur, une pulvérisation est nécessaire pour produire de fines gouttelettes. Ces gouttelettes pénètrent dans le brûleur, puis dans la flamme où le solvant des gouttelettes est éliminé et que les particules solides sont fondus, vaporisés puis atomisés.

IV.3. Mesure de surfaces spécifiques et volumes poreux (BET) :

Cette technique d'analyse est basée sur l'adsorption d'un gaz par un matériau en donnant des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide. Pour une analyse, l'isotherme d'adsorption est la quantité adsorbée en fonction de la pression. Il est donné par l'équation suivante[50](II-4) :

$$V = f(P/P_0) \text{ ----- (II-4)}$$

Selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1940), l'équation de BET est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la monocouche et les valeurs de surface spécifiques dans divers domaines physicochimiques[50, 51] (II-5):

$$\frac{p}{v(P_0 - P)} = \frac{(c-1)P}{V_m C P_0} + \frac{1}{V_m C} \text{ ----- (II-5)}$$

V : le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide [cm^3/g]

P₀ : la pression atmosphérique,

V_m: le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [cm^3/g d'adsorbant],

C: une constante caractéristique du système gaz.

A partir de cette équation, le tracé du graphe $p / (v(P_0 - P)) = f(P / P_0)$, de la pente $\frac{(c-1)}{V_m C}$ et de l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$, nous donne C et V_m permettant le calcul de la surface spécifique S des matériaux (II-6) :

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S^\circ}{22400 \cdot m} \text{ ----- (II-6)}$$

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Avec :

S° : La surface occupée par une molécule de gaz (Pour $S^\circ(\text{N}_2) = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

N_A : le nombre d'Avogadro

V_m : Volume de gaz adsorbé sur une monocouche (m^3).

m : Masse de l'échantillon (g).



Figure II-2 : Appareillage adsorption-désorption

L'appareil utilisé Quantachrom Nova 1000 (LCSCO, Tlemcen) est présenté sur la figure II-2. L'analyse BET est effectuée en deux étapes :

Une étape de dégazage où une masse définie de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure pour que l'échantillon soit dégazé pendant 2h à une pression autour de 100 M.torr et une température donnée.

Une deuxième étape concernant l'adsorption de l'azote N_2 s'effectue après avoir pesé une deuxième fois l'échantillon dégazé. Elle est effectuée dans la chambre d'analyse où la cellule est émergée dans un bain d'azote liquide froid (77 K). Pour faire la désorption du gaz il faut réchauffer la cellule à la température ambiante.

IV.4. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Cette méthode d'analyse est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés, notamment leurs tailles et leurs orientations dans le plan. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide. Elle est basée sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou le diffractogramme. Il représente l'intensité en fonction de l'angle de diffraction Θ . Pour la détermination des distances réticulaires d_{hkl} caractéristiques d'un composé cristallin donné, on utilise la loi de Bragg:[52](II-7):

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda \text{ ----- (II-7)}$$

Avec :

(d_{hkl}) : la distance interfoliaire.

(λ) : la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X.

(n) : c'est l'ordre de réflexion.



Figure II-3 : Appareil DRX ‘ ‘ RigakuMiniFlex 600’ ’

L'appareil utilisé dans ce travail est de marque Rigaku Mini Flex 600 (LCSCO. Tlemcen) (**Figure.II-3**). Cet appareil a un rayonnement de longueur d'onde 1,54 nm et un ordre de réflexion égale à 1, l'échantillon est préparé sous la forme d'une poudre aplanie sur une plaquette de verre, ensuite il est entré dans la chambre d'analyse et l'analyse se lance. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la plage de 2 - 80°, avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 1 s.

IV.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le principe de cette méthode d'analyse est basé sur l'irradiation d'un échantillon par des rayonnements infrarouges, lors de l'absorption de l'énergie produite par ce rayonnement, plusieurs types de vibrations des liaisons de l'échantillon sont remarqués, selon ces vibrations on peut distinguer les différentes liaisons composant l'échantillon. Ces rayonnements sont produits à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer, ces longueurs d'onde sont réglées par un interféromètre de Michelson qui est un dispositif qui contenant deux miroirs, un premier fixé et un deuxième mobile de sorte qu' à chaque position de miroir mobile on a une longueur d'onde définie, cela est fait par un traitement par ordinateur qui transforme les données brutes (l'interférogramme, la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde)[53].

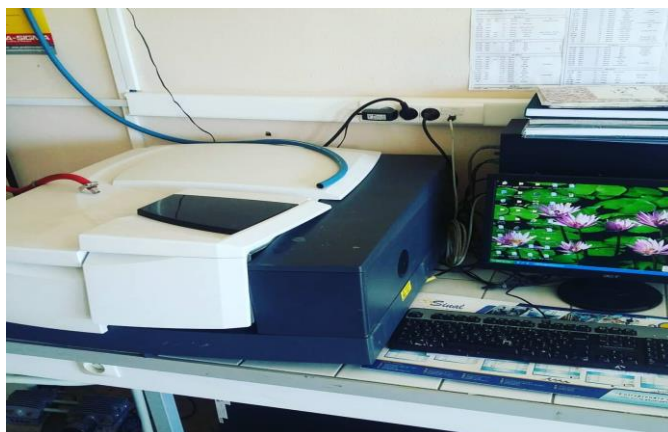


Figure II-4 : Appareillage infra-rouge

Les spectres FTIR des échantillons ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre FTIR Agilent Technologies Cary 600, dans la gamme 550 - 4000 cm^{-1} . Exploitée dans le Mode de transmission KBr.

IV.6. Analyse thermique gravimétrique :

Cette technique a été utilisée pour quantifier le silane APTES greffé sur la K10. Son principe est basé sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à des variations de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz). L'appareil utilisé dans notre analyse est le LINSEIS.STA.PT1600 (LCSCO. Tlemcen) figuré ci-dessous. Il se compose d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four pour gérer la température, d'une microbalance, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble des données et les enregistrer. Notre analyse est effectuée dans le domaine de température 0 - 800 $^{\circ}\text{C}$ avec un pas de 5 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$.



Figure II-5 : Appareillage ATG

Chapitre II : Techniques Expérimentales

La quantité d'APTES greffée a été évaluée en utilisant l'équation (II-8) définie pour la perte de masse entre 320 ° C et 600 ° C, $m_{320-600}$, correspondant à l'évaporation des molécules de solvant piégées, ainsi que le décollement et l'élimination du silane physiquement adsorbé, intercalé et greffé chimiquement [42]:

$$\text{La quantité greffée (mmol / g argile)} = \frac{(m_{320} - m_{600}) \times 1000}{m_{600} \times M} \text{ ----- (II-8)}$$

Où :

M (g / mol) : la masse moléculaire des molécules de silane hydrolysé (221.37 g / mol).

Dans cette équation, la quantité de greffage indique la quantité de molécules de silane liées à la fois physiquement et chimiquement aux nanocouches. Le rendement de greffage, qui représente le pourcentage de molécules de silane ayant participé au processus de greffage, a été calculé à l'aide de l'Equation dessous (II-9) :

$$\text{Rendement du greffage (\%)} = \frac{\text{Quantité greffée} \times 100}{[\text{Silane}]_0} \text{ ----- (II-9)}$$

Avec :

[silane]₀ : la concentration initiale du silane ajoutée au système de réaction.

IV.7. Microscopie électronique à balayage MEB-EDX :

La microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon et même avoir sa composition chimique en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Il est basé sur la projection d'un faisceau électronique sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X. Qui sont accélérés vers un détecteur. Pour le MEB-EDX, il y a deux détecteurs (détecteur des électrons secondaires et l'autre pour les photons X). Ces détecteurs amplifient le signal de façon que chaque point d'impact corresponde à un signal électrique en donnant la topographie de l'échantillon au point considéré, le balayage du faisceau sur l'échantillon permet d'avoir la cartographie de la zone balayée. L'équipement MEB que nous avons utilisé dans ce travail est : FEI MEB QUATAN 450.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Chapitre III : Résultats et Discussion

I. Introduction :

Dans cette partie de notre travail, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques : FTIR, ATG, DRX, BET, MEB-EDX et SAA des catalyseurs synthétisés et aussi examiner leurs performances dans la dégradation de colorants par les procédés d'oxydation avancés.

Une optimisation des paramètres influençant la dégradation de ce colorant est faite pour le but d'avoir la plus haute performance, la technique SAA est nécessaire pour contrôler le taux de lixiviation de notre métal complexé.

II. Caractérisation du matériau argileux :

1. Analyse texturale :

L'ensemble des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des matériaux analysés (**Fig.III-1**) présentent un type d'isotherme IV[54]. Ces isothermes sont caractérisées par une boucle d'hystérésis évidente de type H4 pour les deux échantillons K10 et K10-APTES-3Gly-Fe [55], cela confirme que notre argile contient une distribution continue de mésopores et micropores. Les échantillons K10-APTES-3Gly et K10-APTES-3Gly-Fe n'ont pas la boucle d'hystérésis. La surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir de ces isothermes par l'application de l'équation BET dans le domaine de pression relative $0,05 < p/p_0 < 0,35$. Ainsi, le volume total des pores (V_t) a été calculé selon la méthode BJH.

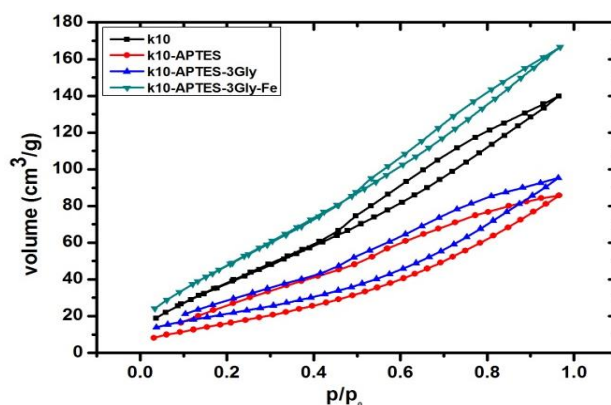


Figure III-1 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des différents matériaux argileux.

Le tableau montre les propriétés texturales des matériaux argileux à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 par la méthode BET.

Tableau III-1 : Propriétés texturales et structurales des matériaux

Matériaux	Surface spécifique (m^2/g)	Rayon (Å)	Volume poreux total (cm^3/g)
K10	162	15,27	0,22
K10-APTES	68	16,59	0,13
K10-APTES-3Gly	81	20,19	0,15
K10-APTES-3Gly-Fe	203	15,33	0,26

Chapitre III : Résultats et Discussion

L'argile K-10 possède une surface spécifique de $162 \text{ m}^2/\text{g}$ (**Tableau III-1**), après le greffage de l'APTES, cette surface a diminué jusqu'à $68 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce qui confirme l'incorporation des molécules d'APTES dans les espaces interfoliaires et la mise en œuvre de l'étape du greffage [56] nous pensons qu'il y'a aussi la formation de ponts d'APTES qui recouvre le bord des feuilles, ce qui bloque l'entrée de certains canaux structuraux, ce qui conduit à une adsorption faible d'azote[57]. L'augmentation de la surface spécifique lors de l'immobilisation du 3-Gly et du fer jusqu'à $81 \text{ m}^2/\text{g}$ et $203 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement est expliquée par le dépôt aléatoire des molécules peptidiques sur la surface externe de la K10 et la formation des agrégats, ceci était probablement favorisé par la présence de groupes amines.

Pour le volume total des pores, nous remarquons une diminution lors du greffage de l'APTES ce qui confirme le succès de cette étape. Une augmentation a aussi été remarquée lors de l'immobilisation du 3Gly et du fer.

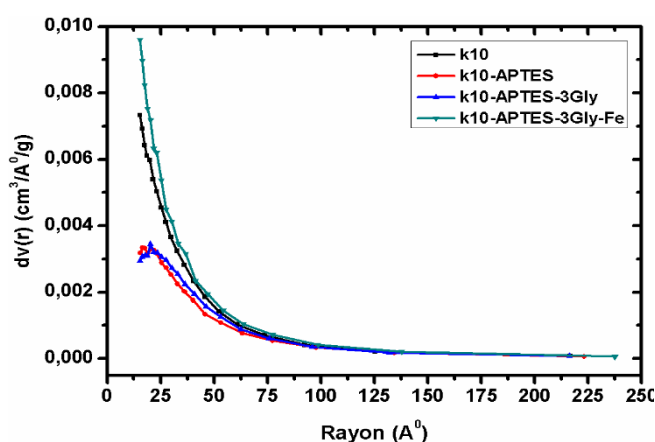


Figure III-2 : Distribution poreuse par la méthode BJH.

La distribution de diamètre des pores (**Figure III-2**) montre que le rayon est de façon majoritaire centré entre 10 et 25 Å, cela montre la prédominance des mésopores.

2. Analyse structurale:

L'analyse DRX nous permet de suivre les étapes de synthèses de notre catalyseur. La figure ci-contre (**Figure III-3**) présente les diffractogrammes des différents matériaux : L'argile modifiée par APTES (K10-APTES), immobilisée avec le peptide gly-gly-glycine (3Gly) (K10-APTES-3Gly) et l'argile modifiée avec 3Gly et complexée au fer (K10-APTES-3Gly-Fe) ont été analysées par DRX.

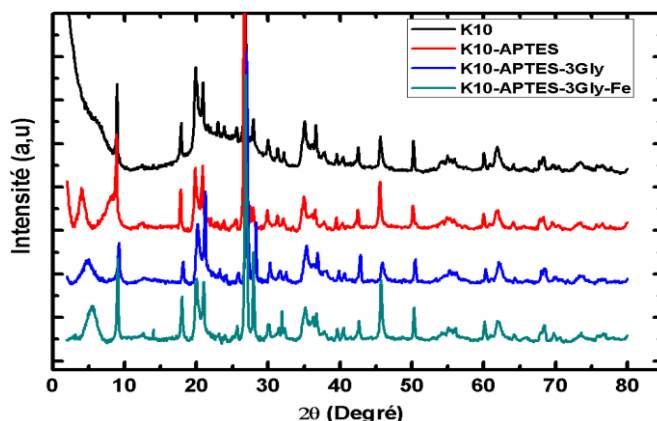


Figure III-3 : Diagramme des résultats DRX

Chapitre III : Résultats et Discussion

Les diffractogrammes montrent la présence de montmorillonite K10, elle est identifiée selon le pic $2\theta = 35^\circ$. Aussi les pics situés en $2\theta = 17^\circ$ pour mica (M) et $2\theta = 25^\circ, 20,85^\circ$ pour le quartz[58].

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que la montmorillonite K10 présente un pic de diffraction $2\theta = 6,29^\circ$ qui correspond à l'espace basal $d_{001} = 14,05 \text{ \AA}$ [59]. Cet espace basal est l'ensemble de l'espace interfoliaire et l'épaisseur du feuillet. Lors du greffage de l'APTÉS, le pic basal a été déplacé vers les $2\theta = 4,17^\circ$ les plus faibles ce qui indique une augmentation d'espace interfoliaire $d_{001} = 21,47 \text{ \AA}$. Cette augmentation est due à l'incorporation des molécules d'APTÉS dans les espaces interfoliaires de l'argile K10 [56, 60].

Après l'immobilisation du 3Gly sur l'APTÉS, la distance basale a diminué jusqu'à $18,23 \text{ \AA}$. Cette diminution est peut être due à la quantité élevée du 3Gly. Cela favorise la survenue de réactions secondaires entre les molécules peptidiques dans le système, ce qui conduit à la formation de ponts et à l'emboîtement des plaquettes, qui contractent l'espace entre les couches.

Aussi l'étape de complexation du fer sur le peptide diminue la distance basale jusqu'à $16,04 \text{ \AA}$. Cette diminution est causée par le dépôt aléatoire du fer sur la surface argileuse.

3. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Afin de confirmer l'interaction de APTÉS avec de la K10 et le peptide 3Gly avec K10-APTÉS, des analyse FTIR en mode KBr ont été réalisées. Cette technique d'analyse fournit des informations sur les liaisons chimiques présentes dans ces matériaux. La **Figure III-4** montre les spectres infrarouges des différents matériaux argileux synthétisés.

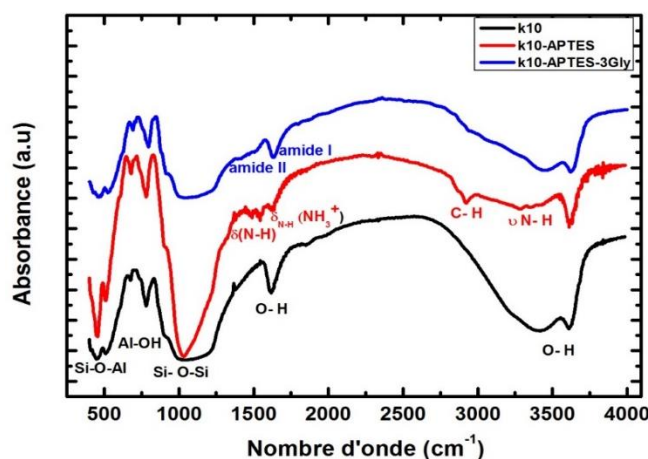


Figure III-4 : Spectres IR par transmission de K10 modifiées de : K10, Après silanisation avec APTÉS (K10-APTÉS), Après l'exposition de la surface K10-APTÉS en solution 3Gly + EDC / NHS.

Les mesures FTIR ont été effectuées en mode de transmission, aucun traitement des spectres n'a été effectué. Le spectre K10 de la **Figure III-4** présente toutes les bandes caractéristiques de la MMt K10, les bandes 449 cm^{-1} et 514 cm^{-1} qui sont attribuées aux modes de vibration d'élongation de la liaison Si-O.

Chapitre III : Résultats et Discussion

plus précisément 514 cm^{-1} est attribuée à la liaison Si-O-Al cm^{-1} et 449 cm^{-1} est attribuée à la liaison Si-O-Si qu'elle est présentée aussi par la bande située autour de 1027 cm^{-1} due aux modes de vibration élongation symétrique, la bande située en 782 cm^{-1} est attribuée à la liaison de Al-OH, les deux bandes importantes autour de 3623 et 3400 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration d'élongation O-H pour la silicate et l'eau, la bande 1612 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibration de déformation de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées [61].

Après la modification de la K10 avec APTES, le spectre K10-APTES, nous avons constaté l'apparitions de nouvelles bandes à savoir : les bandes de vibrations des groupements NH_2 (1580 cm^{-1}) [61] et NH_3^+ (1490 et 1530 cm^{-1}). Il y'a aussi les deux bandes vers 2855 et 2925 cm^{-1} . Elles assignent respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique des groupements méthylènes des chaînes carbonées (C-H_2). En plus on remarque une diminution considérable de la bande 3400 cm^{-1} . Cette diminution et les bandes apparaissent CH, CH_2 , NH_2 a montrées que les molécules d'eau ont été éliminées et remplacé par la molécule APTES dans le processus de la fonctionnalisation.

Après la réaction d'amidation de 3Gly avec la surface K10-APTES en présence de NHS / EDC, le spectre K10-APTES-3Gly, les bandes caractéristiques attribuées à l'amide I autour 1634 cm^{-1} et à l'amide II 1539 cm^{-1} [62] sont difficilement remarquées à cause de la superposition des bandes caractéristique de peptide avec les bandes des autres étapes de synthèse.

4. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB :

Les micrographies MEB de la K10 et K10-APTES-3Gly-Fe ont été illustrées à la **Figure III-5**. Notons l'existence de grosses particules de la K10 qui ayant des formes géométriques et d'autres très petites qui apparaissent comme une poudre. Bien entendu, la même morphologie est observée pour le matériau K10-APTES-3Gly-Fe, indiquant que la morphologie a été maintenue sans changement pendant la modification de surface et il a été observé que de nombreuses petites nanoparticules ont disparu, probablement en raison de la force de collecte après modification.

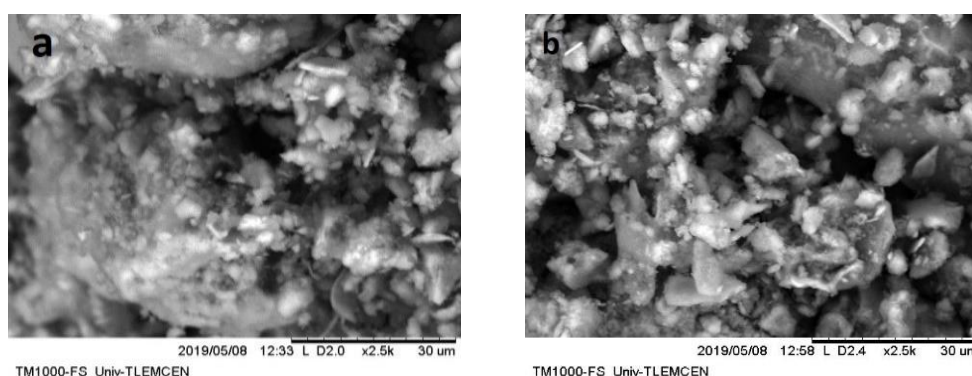


Figure III-5 : les micrographes MEB de (a) K10, (b) K10-APTES-3Gly-Fe.

L'analyse EDX permet de mettre en évidence la présence des éléments de Si, Al, K et Fe. Les résultats pour les deux matériaux sont regroupés dans le **Tableau III-2**.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau III-2 : Pourcentages massiques estimés par EDX, des éléments Al, Si, K et Fe dans la K10 et le K10-APTES-3Gly-Fe.

Elément	% massique	
	K10	K10-APTES-3Gly-Fe
Aluminium	8,5	6,9
Silicium	59,1	24,1
Potassium	2,8	5,0
Fer	29,5	64,0

Nous constatons une augmentation du pourcentage massique du fer pour le matériau K10-APTES-3Gly-Fe jusqu'à **64%**, de plus nous observons une diminution du pourcentage massique du Silicium et d'Aluminium, cela signifie que après la réaction de complexation, le fer est incorporé dans notre catalyseur soit par la complexation peptidique, soit par l'intercalation aléatoire des atomes du fer sur la surface argileuse.

5. Spectroscopie d'absorption atomique :

Nous avons utilisé l'absorption atomique pour déterminer la teneur réelle de fer dans notre catalyseur K10-APTES-3Gly-Fe et aussi le taux de lixiviation de fer dans les solutions de test catalytique de photo-Fenton. Les échantillons sont pesés puis solubilisés dans 2 mL d'eau régale et laissé sous agitation toute la nuit. Pour déterminer la concentration de fer (Fe), nous avons utilisé la longueur d'onde 248 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 1 à 5 ppm. Cinq solutions étalons ont été préparées : 1, 2, 3, 4 et 5 mg L⁻¹. La **FigureIII-6** présente la courbe d'étalonnage du fer.

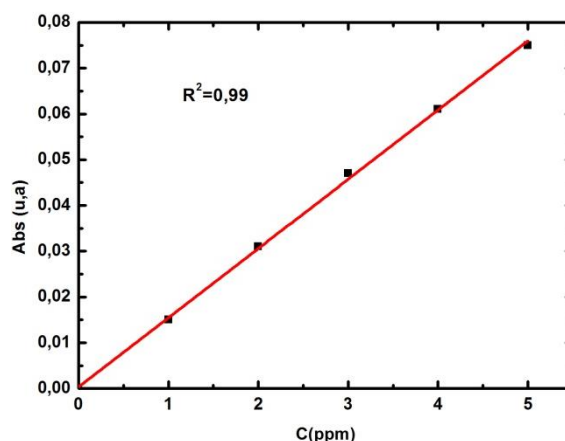


Figure III-6 : La courbe d'étalonnage du fer.

La teneur réelle du fer dans notre catalyseur est de **1,20 %**, un pourcentage de **12,89 %** en masse par rapport à la quantité totale de fer mise dans la synthèse.

6. Quantification des chaines du silane greffées à la surface de la K10 :

Une analyse gravimétrique thermique (TGA) a été réalisée sous air afin de déterminer la quantité de silane greffé sur la K10. Les courbes TG de K10 et de K10- APTES sont présentées dans la **Figure III-7**.

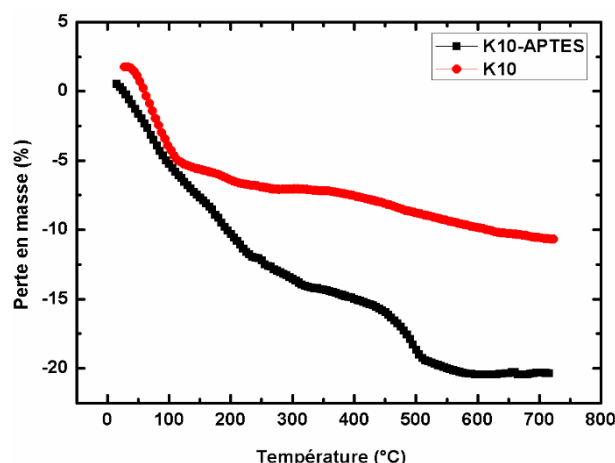


Figure III-7 : Thermogramme de K10 et de K10- APTES

Le thermogramme de K10 a montré deux transitions de dégradation thermique. La première transition à 100 °C, avec une perte de poids de 7,3 %, pourrait être attribuée à l'évolution des molécules d'eau désorbées. Ces molécules d'eau étaient associées aux cations dans la couche intermédiaire de la bentonite. Ces molécules d'eau se sont liées de manière fragile aux cristaux et s'évaporent à basse température[63].

La seconde transition de 1 % de perte de poids entre 100 °C et 300 °C pourrait être attribuée à l'élimination de l'eau de cristallisation. Ces molécules d'eau piégées dans le réseau cristallin nécessitaient une température beaucoup plus élevée que celles associées et à 600 °C (5 %) est due à la déshydroxylation des couches de silicate[56].

La courbe TG de K10-APTES présentait une perte de masse qui se caractérise par 2 paliers, le palier entre 25 °C et 320 °C avec une perte de masse de 1,37 mg (15 %) correspondant à la perte de molécules d'eau physiquement adsorbées et à l'évaporation de molécules de solvant piégées, le deuxième palier entre 320 et 600 °C avec une perte de masse de 0,6 mg (6,5 %) correspond à la décomposition et à la déshydroxylation de groupes silanol existant dans la surface argileuse [42].

La perte de masse entre 320 °C et 600 °C a été entrée dans les équations (II-8) et (II-9) pour estimer à la fois la quantité d'aminosilane greffé et le rendement de greffage et ils sont respectivement 1,4 mmol/g K10 et 33 %.[42]

Cette analyse est une autre analyse qui confirme aussi que l'étape d'intercalation d'APTES est faite avec succès, le faible pourcentage d'intercalation est expliqué soit par la grande quantité mise dans la synthèse qui conduit à la formation d'un pont d'APTES entre les intercouches d'argile qui gênent l'accès des autres molécules d'APTES entrant dans les espaces interfoliaires qu'elle est confirmé aussi par BET.

III-Résultats de test catalytique :

1. Etude de l'oxydation de Rouge Congo pour POAs par les différents catalyseurs synthétisés :

Dans cette partie de notre travail on va effectuer une étude détaillée de la dégradation de la molécule Rouge Congo par les réactions de Fenton, photocatalyse et photo-Fenton en phase aqueuse en utilisant les différents catalyseurs synthétisés. Des données cinétiques sont relevées afin d'évaluer la performance catalytique de différents catalyseurs.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Le **Tableau III-3** suivant résume les paramètres de fonctionnement qui ont été appliqués pour les différents procédés de fenton, photocatalyse, photo-Fenton. Pour comparer leurs efficacités dans la dégradation pour les différents catalyseurs.

Tableau III-3 : les conditions opératoires de différents paramètres.

	pH	Masse catalyseur (g)	[CR] (mol/l)	V _{H2O2} (mL)	Temps (min)	V _{sol} (mL)
Adsorption	9	0,033	10 ⁻⁴	/	90	50
Fenton	9	0,033	10 ⁻⁴	0,026	90	50
Photocatalyse	9	0,066	10 ⁻⁴	/	90	100
Photofenton	9	0,066	10 ⁻⁴	0,052	90	100

Les résultats de dégradation de différents catalyseurs dans les différents procédés nous permettent de dire que le procédé hybride (photo-Fenton) est très efficace lors de la comparaison avec les autres procédés, ce qui peut expliquer par l'effet de synergie qu'il est appliqué par la présence à la fois des rayonnement UV, du catalyseur et de l'oxydant. Les rendements obtenus sont illustrés dans le **Tableau III-4**.

Tableau III-4 : Rendement obtenue de différents catalyseurs par POAs.

catalyseur	Adsorption Taux (%)	Fenton R (%)	Photo-catalyse R (%)	Photo-Fenton R (%)
K10-APTES-3Gly-Ni	69,67	61,06	63,48	94,57
K10-APTES-3Gly-Fe	36,03	12,29	59,13	97,57
K10-APTES-3Gly-Cu	67,18	98,47	69,43	96,38
K10-APTES-3Gly-Co	61,90	58,06	80,95	92,20

Après l'étude que nous avons effectué sur la comparaison de l'efficacité catalytique des quatre catalyseurs ci-dessus, nous constatons que tous les catalyseurs ont donné des bons rendements de dégradation mais quand on a fait le couplage de ces résultats avec ceux obtenus par analyse SAA ou nous avons remarqué un taux élevé de lixiviation dans les catalyseurs complexés avec le Nickel, le Cuivre et Cobalt (**Taux > 20 %**). Par contre nous avons constaté un faible taux de lixiviation dans le catalyseur K10-3Gly-APTES-Fe (**0,9 %**), c'est la raison pour laquelle ce matériau est choisi pour l'étude de la modélisation du processus photo-Fenton d'un colorant azoïque à savoir le Rouge Congo.

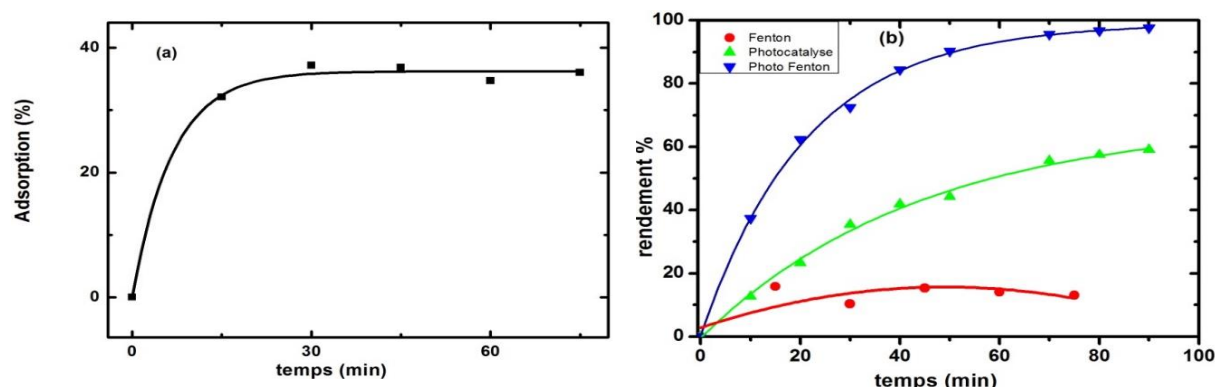


Figure III-8 : La cinétique de (a) l'adsorption et (b) la dégradation du colorant en présence du catalyseur optimal dans les différents POAs après les 30 min d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et Discussion

La **Figure III-8 (a)** présente la cinétique de l'adsorption du catalyseur effectué dans l'obscurité ; cette dernière montre que l'équilibre adsorption-désorption est atteint après 30 minutes de réaction. D'après la **Figure III-8 (b)** ci-dessus, la réaction de fenton hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) ne se révèle pas très efficace par rapport à la photocatalyse (UV/Fe^{2+}) car même après 90 min de réaction, une grande quantité de colorant n'a pas été dégradée (environ 86 %) contrairement à la photocatalyse qui ne garde que 40 % seulement. L'efficacité d'élimination du Rouge Congo augmente lors de la réaction photo-Fenton, car la dégradation atteint 97 %. Cela est probablement due aux nombre des radicaux hydroxyles qui sont plus élevés dans le procédé photo-Fenton car il y'a plusieurs voies de génération de ces radicaux. D'autre part, la formation des radicaux hydroxyles par décomposition de H_2O_2 catalysé par des ions ferreux, dans le procédé Fenton, semble moins efficace que la photocatalyse en absence de H_2O_2 car on passe de 12 % à 60 % de dégradation.

2. Comparaison entre deux réactions en présence et en absence du catalyseur:

Une comparaison entre les deux procédés photocatalyse et photolyse a été établie afin de mettre en évidence l'effet du catalyseur, la photocatalyse a eu lieu en présence du catalyseur K10-APTES-3Gly-Fe, le polluant, dans notre cas le Rouge Congo et le rayonnement UV, le deuxième qui est la photolyse qui se passe seulement en présence de Rouge Congo et UV. La **Figure III-9** nous montre que le procédé photocatalyse (51 %) est bien meilleur que la photolyse (25 %) à cause de la présence du catalyseur dans le procédé photocatalyse ou la dégradation se fait à la fois par les rayonnements UV sur le colorant et les radicaux hydroxyles générés par le catalyseur. Tandis que à la photolyse, la dégradation se fait seulement par les rayonnements UV.

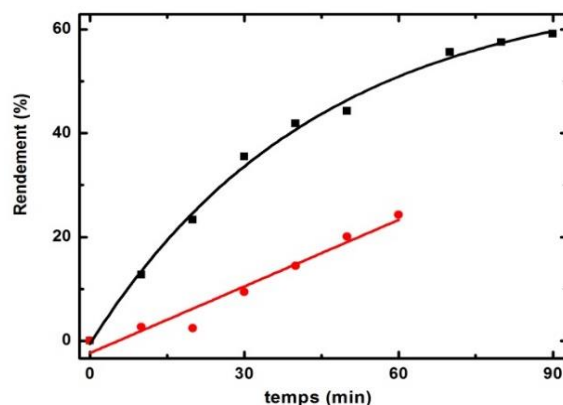


Figure III-9 : Dégradation de Rouge Congo par photocatalyse (en noire) et photolyse (en rouge).

3. Etude des paramètres influençant la dégradation du colorant par l'application d'un plan factoriel complet :

Le but de cette étude est de rechercher les conditions optimales de la dégradation du Rouge Congo par procédé photo-Fenton en utilisant un modèle expérimental, le plan factoriel nous permet de donner une estimation de l'effet de chaque facteur sur la réponse, aussi le changement de chaque facteur avec le changement de niveaux.

Pour la réalisation de cette étude quatre facteurs ont été choisis pour construire un plan factoriel de deux niveaux et de nombre d'essai 2^4 (16 essais).

Chapitre III : Résultats et Discussion

Le **Tableau III-5** illustre les conditions opératoires et les domaines desserrés.

Tableau III-5 : Facteurs et les niveaux étudiés

Variables	Facteurs	Niveau		
		Bas (-1)	Centre (0)	Haut (+1)
X ₁	m (cata) (g)	0,033g	0,0495	0,066g
X ₂	[H ₂ O ₂] (µL)	17	32	47
X ₃	pH	3	6,5	10
X ₄	Temps (min)	30	45	60

Le plan d'expérience des essais et les résultats sont présentés dans le **Tableau III-6**

Tableau III-6 : Plan d'expérience et résultats expérimentaux

Essai n°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R (%)
1	-	-	-	-	24,26
2	+	-	-	-	36,17
3	-	+	-	-	35,21
4	+	+	-	-	24,10
5	-	-	+	-	59,56
6	+	-	+	-	63,12
7	-	+	+	-	85,65
8	+	+	+	-	68,73
9	-	-	-	+	41,86
10	+	-	-	+	61,07
11	-	+	-	+	62,71
12	+	+	-	+	45,65
13	-	-	+	+	84,06
14	+	-	+	+	89,41
15	-	+	+	+	97,11
16	+	+	+	+	89,99

l'équation basée sur le modèle mathématique avec quatre paramètres et leurs interactions est donnée par :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3$$

Le calcul de l'effet moyen et les effets principaux et d'interaction sont calculés par logiciel Design Expert et sont présentés dans le **Tableau III-7** suivant :

Tableau III-7 : Quantification des effets et leurs interactions significatives

Effet moyen	Effet principaux	Effet d'interaction
b ₀ = 60,54	b ₁ (masse cat) = -0,76 b ₂ (V _{H2O2}) = 3,10 b ₃ (pH) = 19,16 b ₄ (temps) = 10,94	b ₁₂ = -5,77 b ₂₃ = 2,56

Chapitre III : Résultats et Discussion

Notons que les autres interactions ne sont pas significatifs, parce que leurs domaine de confiance correspond la valeur 0, donc à l'aide des résultats obtenue l'équation devenue :

$$Y = 60,54 - 0,76 X_1 + 3,10 X_2 + 19,16 X_3 + 10,94 X_4 - 5,77 X_1 X_2 + 2,56 X_2 X_3$$

Nous remarquons à partir de ces résultats que les effets les plus influençant par rapport à leur valeurs absolue sont le pH, le temps, le volume de H_2O_2 , et légèrement la masse du catalyseur de façon que $pH > temps > V_{H_2O_2} > masse\ cat.$ Pour les interactions binaires nous remarquons deux effets importants : la masse de catalyseur à un effet avec le volume de H_2O_2 avec un effet négatif sur la dégradation du colorant et le volume de H_2O_2 avec le pH avec un effet positif sur la dégradation.

Le coefficient de corrélation de ces calculs est donné par logiciel par $R^2 = 0,98$.

4. Optimisation de la minéralisation de Rouge Congo :

L'Expert-Design permet d'optimiser les paramètres au maximum afin d'avoir un rendement qui pourra atteindre les **99,97 %**. Le tableau suivant présente les conditions optimales pour la dégradation de Rouge Congo.

Tableau III-8 : Paramètre optimaux

Rendements	Masse cat.	$V_{H_2O_2}$	pH	Temps
99,97 %	-1 (0,033 g)	0,75 (0,036 mL)	1 (10)	1 (60 min)

Les paramètres tels que le pH et le temps doivent être pris dans leurs niveaux hauts contrairement à la masse de catalyseur qu'il faut la prenaient dans son niveau bas avec le volume de H_2O_2 au niveau de valeur 0,75 cela est traduit par un pH égale à 10, une masse de catalyseur de 0,033 g, d'un volume de H_2O_2 égale 0,036 mL et d'une durée de dégradation de 60 min. la **Figure III-10** suivante montre les résultats de test optimal sous irradiation UV.

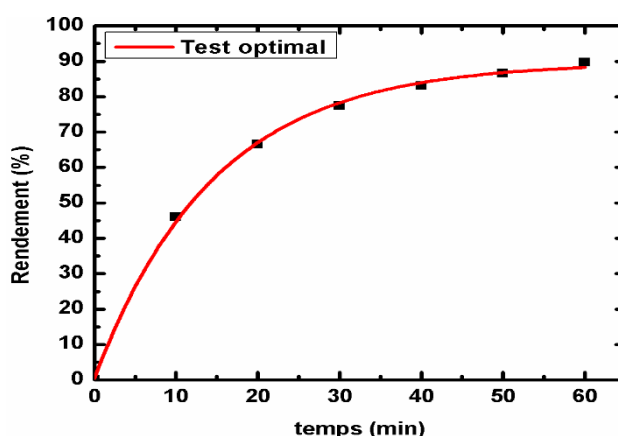


Figure III-10 : dégradation de Rouge Congo par les conditions du test optimal avec lampe UV

La figure montre qu'après l'application des conditions optimales obtenues par le logiciel Exper Disgne, la dégradation du Rouge Congo atteinte les **93 %**.

4.1. Analyses de lixiviation

Nous avons effectué des analyses SAA pour estimer le taux de lixiviation du fer de catalyseur dans tous les réactions tests catalytiques du plan d'expérience et nous avons constaté que le taux de lixiviation le plus élevé n'a pas dépassé 7 %. Ces résultats montrent que la lixiviation du fer reste minimale et notre système est pratiquement hétérogène, vu que le taux de lixiviation est presque négligeable surtout dans les solutions qui ont un pH basique, et cela confirme la bonne complexation de notre métal sur le peptide lors de la synthèse.

5. Résultats du test solaire :

Nous avons testé les performances de notre catalyseur sous irradiation solaire où nous avons utilisé le Rouge Congo, le Bleu de Méthylène et le Méthyle Orange comme colorants, les conditions de ce test catalytique sont les conditions optimales du plan factoriel. Les jours où les réactions étaient effectuées étaient ensoleillés avec un indice UV moyen, le temps d'exposition au soleil était de 10 h00 à 16 h00. Le pH a été ajusté à 10 par addition de (NaOH 1 mol L^{-1}) et de 330 mg L^{-1} de catalyseurs. Les suspensions ont été maintenues sous agitation magnétique pendant 30 min dans l'obscurité, afin d'obtenir l'équilibre d'adsorption-désorption, puis soumises à une irradiation solaire à température $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les résultats sont montrés dans la Figure III-11.

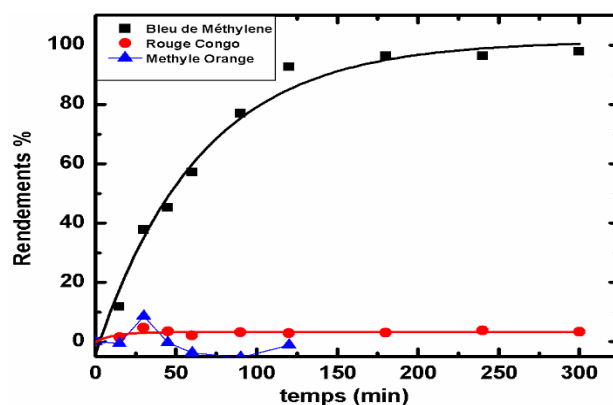


Figure III-11 : Rendement de test solaire.

D'après les résultats obtenus, notre catalyseur a une meilleure activité en présence du Bleu de Méthylène, où la décoloration a atteint 97 % au bout de 120 min, cependant, le Rouge Congo et le Méthyle Orange ils ont été très faiblement décolorés même après 5 h de réaction. Le facteur influant pour ce test catalytique est la nature des molécules de chaque colorant, car le Rouge Congo et le Méthyle Orange sont des molécules volumineuses de types azoïques plus difficiles à adsorbés et à casser par rapport au Bleu de Méthylène qui est une molécule simple et facilement décomposable. Ce test a été refait deux fois ou nous avons remarqué une reproductibilité des résultats.

IV. Conclusion :

A l'issu de ces travaux, nous pouvons conclure sur les principaux points suivants :

- (i) La réussite de chaque étape de synthèse et cela était prouvé par les différentes méthodes de caractérisation effectuées.
- (ii) le catalyseur K10-APTES-3Gly-Fe présente une meilleure activité photo-Fenton que les autres catalyseurs.

Chapitre III : Résultats et Discussion

- (iii) Grâce au plan factoriel complet, il a été possible de mettre en évidence les principaux paramètres d'influence et les interactions entre les différents facteurs.
- (iv) Le test solaire a montré une meilleure activité du catalyseur dans la dégradation du Bleu de Méthylène.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

La dégradation du colorant azoïque, le Congo-Red (CR), a été étudiée par trois types de processus d'oxydation avancée (POA): le Fenton hétérogène, la photocatalyse et le photo-Fenton (hybride). Pour cela, des catalyseurs basés sur la montmorillonite K10 ont été synthétisés. Le support a été modifié par deux molécules organiques (APTES et tryglycine) et complexé avec différents métaux (Ni, Co, Cu, Fe) via une réaction en plusieurs étapes. L'efficacité de la réaction à chaque étape de la synthèse a été confirmée en utilisant les mesures BET (surface spécifique / volume des pores), les mesures de diffraction des rayons X sur poudre (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermique gravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage MEB-EDX et la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les résultats obtenus après les tests catalytiques montrent que le catalyseur K10-APTES-3Gly-Fe est le plus efficace pour la dégradation du Rouge Congo par le procédé Photo-Fenton, ceci a été conclu grâce au bon rendement obtenu: **97 %** après 90 min de réaction.

Afin de trouver les conditions optimales pour la dégradation du Congo-Rouge en utilisant le processus hybride pour le catalyseur K10-APTES-3Gly-Fe, un plan factoriel complet a été établi. Pour cela, quatre facteurs ont été choisis pour construire un plan factoriel complet à deux niveaux notés 2^4 , où les facteurs étudiés sont :

La masse du catalyseur (X_1), le volume en H_2O_2 (X_2), le pH (X_3), et le temps de réaction (X_4).

Le facteur de corrélation R^2 entre les valeurs expérimentales et prédites par l'expression polynomiale pour la dégradation de la CR était supérieur à **98 %**. L'efficacité optimale de dégradation du CR était de **99,97 %**, sous les conditions suivantes :

Masse catalyseur = 0,033 g, $V_{H_2O_2}$ = 0.036mL, pH = 10, temps = 1 h.

Nous avons appliqué ces conditions optimales dans des tests catalytiques pour la dégradation de trois colorants à savoir : Rouge Congo et le Méthyle Orange et Bleu de Méthylène et cela sous irradiation solaires, une meilleure activité du catalyseur était observée dans la dégradation du Bleu de Méthylène (**97 %** après 2h de réaction).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

VII. Références

1. Kumar, A. and G. Pandey, *A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials*. Material Sci & Eng Int J, 2017. **1**(3): p. 106-114.
2. Poulin, J., *A New Methodology for the Characterisation of Natural Dyes on Museum Objects Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry*. Studies in Conservation, 2018. **63**(1): p. 36-61.
3. Ala, A., *Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux*. 2009.
4. Mehta, G., et al., *Living Messages from Chemistry Icons: Legacies with Contemporary Relevance*. The Chemical Record, 2018.
5. Hessel, C., et al., *Guidelines and legislation for dye house effluents*. Journal of environmental management, 2007. **83**(2): p. 171-180.
6. Aliouche, S., *Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux*. 2007.
7. Thakur, M., et al., *Efficient photocatalytic degradation of toxic dyes from aqueous environment using gelatin-Zr (IV) phosphate nanocomposite and its antimicrobial activity*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017. **157**: p. 456-463.
8. Zhang, K., et al., *Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in present of anatase TiO₂–CNT catalysts*. Ultrasonics sonochemistry, 2011. **18**(3): p. 765-772.
9. Aljamali, N.M., *Review in azo compounds and its biological activity*. Biochem Anal Biochem, 2015. **4**(2): p. 1-4.
10. Torres, F.A.E., et al., *Natural colorants from filamentous fungi*. Applied microbiology and biotechnology, 2016. **100**(6): p. 2511-2521.
11. Tahir, M.A., H.N. Bhatti, and M. Iqbal, *Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies*. Journal of environmental chemical engineering, 2016. **4**(2): p. 2431-2439.
12. Kaykhaj, M., M. Sasani, and S. Marghzari, *Removal of dyes from the environment by adsorption process*. Chemical and Materials Engineering, 2018. **6**(2): p. 31-35.
13. Ali, I., Z.A. AL-Othman, and A. Alwarthan, *Molecular uptake of congo red dye from water on iron composite nano particles*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **224**: p. 171-176.
14. Jo, W.-K., et al., *Cobalt promoted TiO₂/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **201**: p. 159-168.
15. Teh, C.Y., et al., *Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(16): p. 4363-4389.
16. Xu, F., et al., *Azo dye decolorization by a halotolerant exoelectrogenic decolorizer isolated from marine sediment*. Chemosphere, 2016. **158**: p. 30-36.
17. Mohammed, H., *Étude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants dans un système simple et binaire*, 2018.
18. Sakr, F., et al., *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)*. Journal Materials Environment Sciences, 2015. **6**: p. 397-406.
19. Ahmad, A., et al., *Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater*. RSC Advances, 2015. **5**(39): p. 30801-30818.
20. Jegatheesan, V., et al., *Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: a critical review*. Bioresource technology, 2016. **204**: p. 202-212.

Références bibliographiques

21. Popli, S. and U.D. Patel, *Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015. **12**(1): p. 405-420.
22. Hayat, H., et al., *Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment*. Separation and Purification Technology, 2015. **154**: p. 149-153.
23. Buthiyappan, A., A.R.A. Aziz, and W.M.A.W. Daud, *Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents*. Reviews in Chemical Engineering, 2016. **32**(1): p. 1-47.
24. Moreira, F.C., et al., *Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **202**: p. 217-261.
25. Ribeiro, A.R., et al., *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU*. Environment international, 2015. **75**: p. 33-51.
26. Asghar, A., A.A.A. Raman, and W.M.A.W. Daud, *Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review*. Journal of cleaner production, 2015. **87**: p. 826-838.
27. Pliego, G., et al., *Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: an overview*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015. **45**(24): p. 2611-2692.
28. Firak, D.S., E.S. Orth, and P. Peralta-Zamora, *Unraveling the sigmoidal profiles in Fenton catalysis: Toward mechanistic elucidation*. Journal of Catalysis, 2018. **361**: p. 214-221.
29. Clarizia, L., et al., *Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **209**: p. 358-371.
30. Chong, M.N., et al., *Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents*. Journal of Cleaner Production, 2015. **89**: p. 196-202.
31. Nath, R.K., M. Zain, and M. Jamil, *An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **62**: p. 1184-1194.
32. Guggenheim, S. and R. Martin, *Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees*. Clays and clay minerals, 1995. **43**(2): p. 255-256.
33. GUITOUNI, F., *Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs à base de la montmorillonite modifiée*, 11-01-2018.
34. Teich-McGoldrick, S.L., et al., *Swelling properties of montmorillonite and beidellite clay minerals from molecular simulation: comparison of temperature, interlayer cation, and charge location effects*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(36): p. 20880-20891.
35. Aksu, I., E. Bazilevskaya, and Z. Karpyn, *Swelling of clay minerals in unconsolidated porous media and its impact on permeability*. GeoResJ, 2015. **7**: p. 1-13.
36. Arkles, B., *Silane coupling agents: connecting across boundaries*. Morrisville: Gelest, 2003: p. 9-12.
37. Asgari, M., A. Abouelmagd, and U. Sundararaj, *Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites*. Applied Clay Science, 2017. **146**: p. 439-448.
38. Wu, P., et al., *Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr (II) removal: equilibrium and kinetic studies*. Chemical Engineering Journal, 2012. **191**: p. 288-296.
39. Nascimento, C.C., et al., *Nanocomposites of CdS nanocrystals with montmorillonite functionalized with thiourea derivatives and their use in photocatalysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(41): p. 21992-22000.

Références bibliographiques

40. Huang, Z., et al., *Efficient Removal of Co²⁺ from Aqueous Solution by 3-Aminopropyltriethoxysilane Functionalized Montmorillonite with Enhanced Adsorption Capacity*. PloS one, 2016. **11**(7): p. e0159802.
41. Thue, P.S., et al., *Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions*. Journal of Cleaner Production, 2018. **171**: p. 30-44.
42. Asgari, M. and U. Sundararaj, *Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting*. Applied Clay Science, 2018. **153**: p. 228-238.
43. Sam, S., *Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisés avec des métaux de transition*, 2010.
44. Pazirandeh, M., B.M. Wells, and R.L. Ryan, *Development of bacterium-based heavy metal biosorbents: enhanced uptake of cadmium and mercury by Escherichia coli expressing a metal binding motif*. Applied and environmental microbiology, 1998. **64**(10): p. 4068-4072.
45. Ding, X., et al., *Heavy metal complexation of thiol-containing peptides from soy glycinin hydrolysates*. International journal of molecular sciences, 2015. **16**(4): p. 8040-8058.
46. Neupane, L.N., et al., *Selective and sensitive detection of heavy metal ions in 100% aqueous solution and cells with a fluorescence chemosensor based on peptide using aggregation-induced emission*. Analytical chemistry, 2016. **88**(6): p. 3333-3340.
47. Chow, E., et al., *Analytical performance and characterization of MPA-Gly-Gly-His modified sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **111**: p. 540-548.
48. Vassilev, K., et al., *Catalytic Activity of Amino Acids-Metal Complexes in Oxidation Reactions*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2013. **04**(02): p. 28-36.
49. Mayerhöfer, T.G., H. Mutschke, and J. Popp, *Employing Theories Far beyond Their Limits—The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law*. ChemPhysChem, 2016. **17**(13): p. 1948-1955.
50. Naderi, M., *Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)*, in *Progress in filtration and separation* 2015, Elsevier. p. 585-608.
51. Brame, J. and C. Griggs, *Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Standard Operating Procedure Series: SOP-C*, 2016, US Army Engineer Research and Development Center-Environmental Laboratory
52. Tyler, A.I., R.V. Law, and J.M. Seddon, *X-ray diffraction of lipid model membranes*, in *Methods in Membrane Lipids* 2015, Springer. p. 199-225.
53. Stuart, B., *Infrared spectroscopy*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000: p. 1-18.
54. Ilis, G.G., *Influence of new adsorbents with isotherm Type V on performance of an adsorption heat pump*. Energy, 2017. **119**: p. 86-93.
55. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
56. Guimaraes, A.d.M.F., V.S.T. Ciminelli, and W.L. Vasconcelos, *Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions*. Applied Clay Science, 2009. **42**(3-4): p. 410-414.
57. Liu, C., et al., *Enhancing the adsorption behavior and mechanism of Sr (II) by functionalized montmorillonite with different 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ratios*. RSC Advances, 2016. **6**(86): p. 83288-83295.
58. OUARI, W., *Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée*, 11-01-2018.
59. Molu, Z.B., Y. Seki, and K. Yurdakoc, *Preparation and characterization of poly (acrylic acid)/pillared clay superabsorbent composite*. Polymer bulletin, 2010. **64**(2): p. 171.
60. Mishra, A.K., et al., *Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites*. Ceramics International, 2012. **38**(2): p. 929-934.

Références bibliographiques

61. Raji, M., et al., *Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2018. **146**: p. 106-115.
62. Lupaescu, A.V., et al., *FTIR and MS Evidence for Heavy Metal Binding to Anti-amyloidol NAP-Like Peptides*. International Journal of Peptide Research and Therapeutics, 2019: p. 1-7.
63. Motawie, A., et al., *Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers*. Egyptian Journal of Petroleum, 2014. **23**(3): p. 331-338.

