



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 :

M^{elle} HABCHI KAMILIA SOUHEIR
M^{elle} BENYAHIA MERIEM

Sur le thème

Décomposition Des Colorants Textiles En Présence Des Matériaux Encapsulés A Base D'argile

Soutenu publiquement le 6 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr *BELLIIFA ABDERAHIM*
Mme *EL KORSO Sanaa*
Mme *HAMIDI Fatiha*

Professeur
Professeure
M.C.A

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrante
Examinatrice

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Dédicaces

*Tout d'abord et avant tout, je tiens à remercier **DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.*

A mes chers parents, Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie: mes chers parents, pour leur plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études.

A mon aimable frère et mes chères sœurs que la vie m'a offerts, ceux sur qui j'ai toujours compté et qui m'ont toujours soutenu. Vous êtes les meilleurs !

*A tout le membre de ma famille **BENYAHIA** et à tout personnes qui m'ont encouragé ou aidé au long de mes études.*

A mon chère binôme Kamilia pour son soutien moral et sa patience durant tout ce projet.

A mes ami(e)s et compagnons des mauvais jours. Merci pour vos aides et vos précieux conseils !

BENYAHIA Meriem

Dédicaces

A l'issue de cette mémoire, je souhaite tout d'abord remercier ALLAH, qui m'a donné la force et le courage afin de réunir mes études et ma vie professionnelle.

Je dédie ce mémoire

À mes chers parents, avec toute ma gratitude pour votre soutien indéfectible tout au long de ce parcours d'études et vos encouragements constants qui m'ont porté.

À mes sœurs, pour leur soutien, leur patience, leur amour et leur tendresse qui m'ont été si précieux.

À mes familles paternelle et maternelle, je vous dédie ce mémoire avec reconnaissance pour votre soutien inconditionnel et votre croyance en mes capacités qui ont été une source inestimable de motivation.

À mon binôme Meriem, qui m'a soutenue, conseillée et accompagnée avec patience et dévouement tout au long de ce projet.

À tous ceux qui me sont chers.

HABCHI KAMILIA SOUHEIR

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Allah, le Tout-Puissant, qui nous a accordé la santé, la volonté, la patience et la force nécessaires pour avancer et surmonter tous les obstacles afin d'achever ce mémoire.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen dirigé par le Professeur **ZIANI-CHERIF Chewki**, à qui nous exprimons nos vifs remerciements de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur, Madame **El-Korso Sanaa**, professeure à l'université de Tlemcen, pour sa présence constante, son aide précieuse et sa patience infinie. Ses qualités scientifiques et humaines nous ont fortement encouragés tout au long de la réalisation de ce travail. Nous ne saurions trouver les mots pour exprimer toute notre gratitude envers elle.*

*Tout notre respect et nos remerciements vont vers les membres du jury, Dr **HAMIDI Fatiha** et professeur **BELLIFA Abderahim**, de l'université de Tlemcen qui ont généreusement consacré leur temps et leur attention pour évaluer notre travail.*

*Nous souhaitons adresser nos plus sincères remerciements au Dr **Nouri Loubna** et au Dr **Hemidouche Sabra**, toutes deux affiliées au centre de recherche des analyses physicochimiques CRAPC, pour leur précieuse contribution à la réalisation du matériau encapsulé. Leur expertise inestimable et leur travail acharné ont été des éléments essentiels pour la réussite de ce projet.*

***Dr. Khaldi Khadidja**, Maître de recherche au centre de recherche des analyses physicochimiques CRAPC, est chaleureusement remerciée pour ses précieux conseils et son soutien dans les travaux.*

*Nous tenons également à exprimer notre sincère gratitude envers la doctorante **Bouchra MEKIDICHE**, qui a grandement contribué à la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions au sein du laboratoire.*

*Nous tenons également à remercier les ingénieurs qui nous ont aidés à réaliser ce travail. Nous citons particulièrement : **Fatima Zohra MOKRI** et **Negadi Sofiane**.*

Sommaire

Introduction Générale

CHAPITRE I:ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-	Introduction.....	3
II-	Généralité sur les colorants textiles.....	3
	1. Types des colorants	3
	2. Rouge Congo.....	4
III-	Procèdes d'oxydation avancées.....	4
	1. Photocatalyse hétérogène.....	5
	2. Réactif de Fenton : Couplage H_2O_2/Fe^{2+}	5
	3. Procédé Type Fenton.....	6
	4. Photo-Fenton.....	6
IV-	Semi-conducteur Cu_xO	6
V-	Origine et la structure de la Bentonite.....	7
VI-	Cellulose.....	8
VII-	Modification de la Bentonite par la cellulose.....	8
VIII-	Application de la Bentonite par cellulose.....	9
IX-	Encapsulation.....	9
	1. Structure des particules.....	10
	2. Intérêts de la Micro-encapsulation.....	10
	3. Encapsulation par L'alginat.....	11
X-	Conclusion.....	12

CHAPITRE II:PARTIE EXPERIMENTALE

I-	Introduction.....	13
II-	Mesure de Surface Spécifique (Méthode BET).....	13
	1. Principe BET.....	13
	2. Théorie du BET	14
	3. Appareillage BET.....	15
III-	La Diffraction des Rayons X(DRX).....	15
	1. Principe de la DRX.....	15
	2. Appareillage DRX	16
VI-	Test Catalytique.....	16
	1. Préparation de la solution mère des Colorants.....	16
	2. Etude D'adsorption.....	16
	3. Etude de la Dégradation des Colorants par la POA.....	17
	4. Recyclage.....	17
	5. Etude de la dégradation des colorants par photolyse et photochimie.....	18
	6. Analyse	18

Sommaire

CHAPITRE III:R SULTATS ET DISCUSSIONS

I-	Caractérisation du matériau Cu/C-BT encapsule par l'alginate.....	20
	1. Diffraction des Rayons X.....	20
	2. Analyse texturale (Méthode BET).....	21
II-	Résultats de Test Catalytique.....	22
	1. Rouge Congo.....	22
	1.1. Etude d'adsorption du Rouge Congo.....	22
	1.2. Etude de la dégradation du Rouge Congo par POA.....	22
	1.3. Comparaison entre les différents procédés en présence et en absence de catalyseur.....	25
	1.4. Recyclage Des Billes Sèches/Humides Par Le Colorant Rouge Congo.....	25
	2. Les colorants textiles.....	26
	2.1. Etude d'adsorption du BD et RP.....	27
	2.2. Etude de la dégradation de BD et RP.....	27
	2.3. Réaction photochimie de BD et RP.....	28
	2.4. Recyclage des billes sèches par des colorants textiles.....	28
III-	Comparaison du présent travail avec la littérature	29

Conclusion Générale
Références Bibliographique
Résumé

Introduction Générale

La pollution est générée par les activités industrielles, notamment des industries textiles [1]. En effet, ces dernières représentent les deux tiers du marché total des colorants. Pendant le processus de teinture, environ 10 à 15 % des colorants utilisés sont rejetés dans les eaux [2], provoquant sa pollution. De ce fait, l'industrie textile représente environ un cinquième de la pollution industrielle de l'eau dans le monde [3].

Les colorants sont dangereux, cancérigènes, toxiques, et affectent négativement sur la santé humaine, l'environnement et l'écosystème aquatique [4]. Se sont des composés organiques qui contiennent des cycles aromatiques et en particulier leurs séries nitro, sulfo, chloro et amido cyanogène, ce qui constitue la principale cause de la pollution des eaux [5].

Par conséquent ces dernières années, l'élimination des colorants et autres polluants de l'environnement aqueux est devenue une tâche difficile [6, 7]. Plusieurs processus ont été déployés pour trouver un moyen économique et efficace pour la dépollution des eaux usées, ceux-ci incluent la biodégradation, la coagulation, l'adsorption, le processus d'oxydation avancée (POA) et le processus de membrane [2].

L'adsorption est l'une des techniques les plus efficaces et éprouvés avec un potentiel d'application dans le traitement des eaux usées. Ce processus consiste au transfert des composés organiques solubles des eaux usées à la surface de particules solides et hautement poreuses. L'adsorbant tel que les minéraux argileux (Bentonite) possèdent une capacité limitée pour chaque composé à éliminer [8].

Par ailleurs, les processus d'oxydation avancée semblent être un domaine d'étude prometteur, qui ont été signalés comme efficaces pour la dégradation quasi ambiante des contaminants organiques solubles dans les eaux et les sols, car ils peuvent fournir une dégradation presque totale [9-15]. Elles sont basées sur la génération de radicaux hydroxyles qui présentent un fort pouvoir oxydant, susceptibles de minéraliser les polluants organiques en CO_2 et H_2O ou organo-minéral [16]. Les POAs les plus largement étudiés comprennent : l'oxydation photocatalytique hétérogène, le traitement à l'ozone (souvent combiné à H_2O_2 , UV, ou les deux), les systèmes H_2O_2 /UV, les réactions de type Fenton et photo-Fenton [17].

La photocatalyse hétérogène qui utilise la lumière et des photocatalyseurs semi-conducteurs pour dégrader les eaux usées en employant une technologie respectueuse pour l'environnement. La réaction de Fenton est basée sur le transfert d'électron entre la molécule de H_2O_2 et un métal agissant comme un catalyseur.

Les phases d'oxydes de cuivre (Cu_xO) en tant que photocatalyseurs semi-conducteur ont été utilisées avec succès pour la dégradation des polluants organiques à cause de sa haute activité photocatalytique [18]. Les semi-conducteurs ont été fixés sur des supports inertes et idéaux tel que la bentonite qui possède une grande surface spécifique, de bonnes caractéristiques d'adsorption. Sa structure peut être modifiée par des polymères naturels biodégradables tels que la cellulose qui peuvent agir comme un agent de renforcement.

Cependant l'application des matériaux sous forme de poudre comme catalyseurs à l'échelle industrielle présentent plusieurs difficultés comme : la récupération, la stabilité et le recyclage. A cet effet, l'encapsulation des espèces actives est devenue indispensable dans le domaine industriel. Pour cela plusieurs composés sont utilisés pour enrober les matériaux, afin de les protéger et/ou augmenter leur stabilité.

Introduction Générale

L'objectif de notre étude est de montrer l'efficacité des matériaux encapsulés dans la dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydation avancée. Le catalyseur Cu/Bentonite-Cellulose a été choisi pour l'encapsulation par l'alginate, car il a présenté une bonne activité catalytique vis-à-vis la dégradation du Rouge Congo. Les résultats obtenus seront comparés par ceux de Cu/Bentonite-Cellulose en poudre.

Ce travail est réalisé en trois chapitres, le premier présente une synthèse bibliographique sur les colorants textiles, les procédés d'oxydation avancée et les minéraux argileux (bentonite) et finalement l'encapsulation par l'alginate. Le deuxième chapitre est consacrée à la partie expérimentale, le protocole des différents tests catalytique de Rouge Congo et les colorants textiles de la Soitine de Nedroma (Bleu dispersé, Rouge Palanile) et la caractérisation de matériau par techniques d'analyse (DRX, BET). Le dernier chapitre portera sur les résultats obtenus et leurs discussions.

Ce mémoire sera clôturé par une conclusion générale résumant les résultats obtenus de ce travail.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Etude Bibliographique

I- INTRODUCTION

La couleur est une caractéristique significative du monde humain. En général, les humains aiment utiliser des vêtements colorés, consommer des aliments colorés et même utiliser des médicaments de différentes couleurs. Actuellement, plus de 10000 colorants commercialement disponibles sont connus. A titre d'exemple le Rouge Congo (CR) est l'un des colorants azo les plus couramment utilisés dans le monde, constituent le plus grand groupe et représentent environ 60 à 70% de toute la production de colorants [19].

II- GENERALITES SUR LES COLORANTS TEXTILES

Les colorants sont des composés aromatiques produits par synthèse chimique, contenant dans leur structure des cycles aromatiques qui contiennent des électrons délocalisés et différents groupes fonctionnels. Les matériaux colorés se spécifient par leur aptitude d'absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Leur couleur est due à la structure chromogène-chromophore (accepteur d'électrons) et leur capacité de teinture est due aux groupes auxochromes (donneur d'électrons). Le chromogène est constitué d'une structure aromatique généralement basée sur des cycles de benzène, de naphthalène ou d'anthracène, à partir desquels sont liés des chromophores contenant des liaisons doubles conjuguées avec des électrons délocalisés. Les groupes auxochromes sont des groupes ionisables qui confèrent aux colorants la capacité de se fixer sur le matériau textile à teindre [20]. Les colorants constituent d'un assemblage de groupes chromophores et auxochromes montrés dans le tableau 1.

TABEAU I.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [21]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbone (>C=S)	

1-TYPES DES COLORANTS

Les colorants peuvent être classés en trois catégories: cationiques, anioniques et non ioniques.

-Les colorants cationiques comprennent tous les colorants basiques tels que les azoïques, les xanthènes, les triphénylméthanés, etc. Ces colorants ont une charge positive lorsqu'ils se dissolvent dans une solution aqueuse. Les colorants cationiques les plus courants sont le bleu de méthylène, le vert malachite [22].

-Les colorants anioniques peuvent également être divisés en trois catégories : colorants directs, colorants acides et colorants réactifs. Ces colorants acquièrent une charge négative

Etude Bibliographique

dans la solution aqueuse [23]. Les colorants anioniques les plus courants sont l'orange de méthyle, le rouge Congo [24].

-De plus, les colorants non ioniques comprennent les colorants dispersés, principalement utilisés pour produire des plastiques colorés, du polyester, du polyamide, etc. Les couleurs non ioniques courantes sont le vert direct 97. La dispersion des colorants peut entraîner des allergies. Ces colorants sont hautement toxiques au moment du contact avec des matériaux colorés [25].

2-ROUGE CONGO

Le Rouge Congo est un colorant diazoïque anionique direct à base de benzidine (FIGURE I.1), préparé en couplant de la benzidine tétrazotisée avec deux molécules d'acide naphthionique. Le Rouge Congo contient un chromophore azoïque (-N=N-) et un auxochrome acide (-SO₃H) associé à la structure benzénique [26], principalement utilisé pour la coloration des produits en papier. Il est toxique, potentiellement cancérigène et mutagène. Le rouge Congo est le sel de sodium de l'acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique. Découvert en 1883 par le chimiste Paul Böttiger lorsqu'il tentait de synthétiser une substance pouvant servir d'indicateur de pH, ce colorant a été nommé Rouge Congo en 1885 [27]. Le tableau I.2 résume les propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.

TABLEAU I.2 Propriétés physico-chimique du Rouge Congo

<u>NOM IUPAC</u>	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
<u>SYNONYME</u>	Direct Red 28
<u>FORMULE BRUTE</u>	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
<u>MASSE MOLAIRE</u>	696.663 g.mol ⁻¹
<u>APPARENCE</u>	poudre rouge foncé
<u>SOLUBILITE</u>	25 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool
<u>λ MAX</u>	497 nm

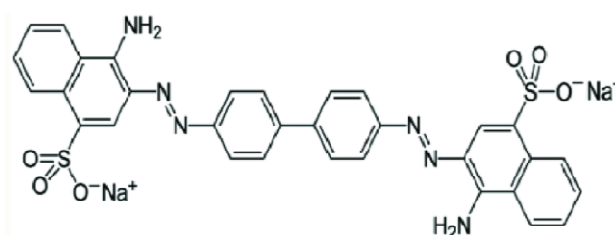


FIGURE I.1 Structure chimique du Rouge Congo

III- PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

Les colorants textiles représentent une catégorie de composés organiques généralement considérés comme des polluants, présents dans les eaux usées résultant principalement des déchets à partir des processus chimique des textiles [8].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent utilisés pour la décomposition des polluants organiques non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels [28]. Ces procédés sont basés sur la génération in situ des radicaux hydroxyles OH[•] qui contiennent un pouvoir oxydant capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO₂ et H₂O [29]. Les POA sont constitués de quatre groupes: les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H₂O₂ /Fe²⁺ et H₂O₂ /O₃), les procédés photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène (H₂O₂ /UV, O₃ /UV et Fe²⁺/H₂O₂ /UV; TiO₂ / UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique.

Etude Bibliographique

Les POA présentent de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques, comme suit :

- 1- Les molécules de polluants sont minéralisées en molécules inorganiques simples et non toxiques au lieu de les transformer en une autre phase.
- 2- En raison de leur nature non sélective, les POA peuvent être utilisés pour le traitement d'une large gamme de polluants, y compris des molécules organiques, des molécules inorganiques et des agents pathogènes.
- 3- Les POA ne produisent pas de polluants secondaires, car H_2O , CO_2 et de petits ions inorganiques sont produits en tant que composés finaux [30].

1-PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse hétérogène repose sur l'activation du semi-conducteur comme le CuO par un apport d'énergie lumineuse $h\nu \geq E_g$ (énergie de la bande interdite). Lors de cette étape d'activation il y'a création d'un pair électron (e^-) / trou (h^+), laquelle résulterait du passage d'un e^- de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron va réagir avec l'oxygène adsorbée à la surface de CuO pour former des radicaux $O_2^{\cdot-}$, alors que le trou h^+ , réagit à avec les ions OH superficielles pour former des radicaux hydroxyles ($HO^{\cdot}$) très oxydants est responsables de la dégradation des polluants (colorants) (Figure I.2) [31].

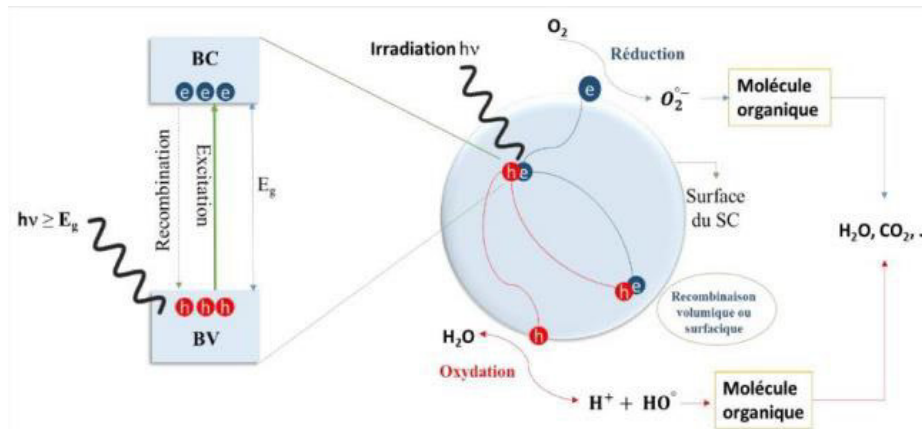


FIGURE I.2 Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène

Les équations mises en jeu sont :

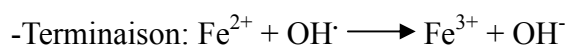
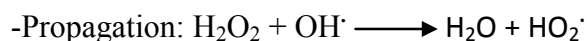
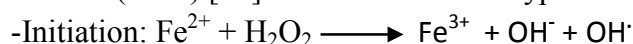
- Excitation du semi conducteur : $CuO + h\nu \longrightarrow e^- + h^+$
- Réaction de réduction : $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{\cdot-}$
- Réaction d'oxydation : $OH^- + h^+ \longrightarrow OH^{\cdot}$
- Dégradation des polluants : $polluant + OH^{\cdot} + O_2^{\cdot-} \longrightarrow CO_2 + H_2O$

2- REACTIF DE FENTON : COUPLAGE H_2O_2/Fe^{2+}

Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui introduit des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) à fin de générer des espèces radicalaires ($HO^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [32]. Ces ions métalliques existent dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée.

Etude Bibliographique

La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été primitivement suggérée par HABER et WEISS (1934) [28]. La réaction est du type radicalaire :

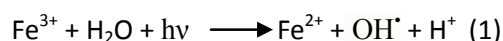


3- PROCEDE TYPE FENTON

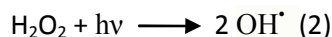
Dans les procédés type-Fenton, les catalyseurs hétérogènes à base de métaux sont utilisés pour remédier les inconvénients du procédé de Fenton homogène tels que les contraintes de recyclage [69]. Parmi ces métaux, le cuivre est utilisé pour activer la formation de radicaux hydroxyles à partir de H_2O_2 [33]. Les catalyseurs Fenton-hétérogènes à base de cuivre ont attiré une attention significative en raison du fait que les propriétés redox du cuivre sont similaires à celles du fer [34].

4- PHOTO-FENTON

Le processus Photo-Fenton est réalisé en appliquant de la lumière ultraviolette (UV) à un processus Fenton. En appliquant de la lumière UV, il est possible de régénérer le Fe^{2+} grâce à la réaction Photo-Fenton suivante :



La réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} est utile pour régénérer des radicaux dans plusieurs étapes élémentaires du mécanisme de réaction. De plus, le peroxyde d'hydrogène peut produire deux radicaux hydroxyles initiés par la lumière UV, selon l'équation (2) [34].



IV- SEMI-CONDUCTEUR Cu_xO

Les matériaux semi-conducteurs sont largement utilisés dans le domaine de la dégradation photocatalytique des composés organiques comme les colorants (Tableau I.3), en raison de leur bonne structure électronique, de leurs propriétés d'absorption de la lumière et de leurs propriétés de transport de charge [35-37].

Les phases d'oxydes de cuivre (Cu_xO) les plus courantes sont : CuO , également connu sous le nom d'oxyde de cuivre (II) ou d'oxyde cuivrique, Cu_2O , également connu sous le nom d'oxyde de cuivre (I) ou d'oxyde cuivreux, et Cu_4O_3 , avec le nom de minéral de paramélaconite [38]. L'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu_2O) sont des semi conducteurs de type p avec des bandes interdites étroites de [1,2-1.5] eV et 2 eV, respectivement [39-42], ceux qui leur permettent d'absorber la lumière dans la région du spectre visible [43, 44]. A cause de la bande étroite du CuO , l'électron de conduction ainsi formé retourne à sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou [45]. Afin d'obtenir un catalyseur stable de l'oxyde de cuivre, efficace et économique, les particules semi-conductrices ont été fixées sur des supports inertes et idéaux tel que la bentonite [5, 46, 47].

Etude Bibliographique

TABLEAU I.3 Photodégradation de colorants par semi-conducteur Cu_xO

<u>AUTEURS</u>	<u>CATALYSEURS</u>	<u>COLORANTS À DEGRADER</u>	<u>CONDITIONS</u>	<u>POURCENTAGE DE DEGRADATION</u>	<u>REFERENCES</u>
K.P. Sapkota et al (2020)	CuO-SWCNT Nanocomposites	Bleu méthylène C = 0.10 ppm	Lumière solaire (visible) t = 2 h [cata]= 0,015 ppm	97.33%	[48]
S. Rasheed et al (2021)	CuO nanoparticules Cu_2O nanoparticules	Rouge Congo C = 10 ppm	Lumière solaire [cata]= 0,001 ppm t(CuO)=2 h t (Cu_2O)= 3 h	54% (CuO) 90% (Cu_2O)	[49]
I. Khan et al (2020)	CuO/NC NP _s	Méthyle orange C =30 ppm	Lampe UV $\lambda =254$ nm P=15 W t=4 min [cata]= 1500 ppm (0,015g dans 10 mL)	97.18% UV 95.96% dans le visible	[50]
G. Sorekine et al (2022)	Cu/ Cu_2O /CuO	Bleu méthylène C =10 ppm	Visible (lampe halogène) t =120 min [cata]= 0,01 ppm	78%	[51]
M. Aminuzzaman et al (2017)	CuO NPs	Rouge Congo C = 10 ppm	Lumière solaire [cata]= 1000ppm t = 60 min	88%	[52]

V- ORIGINE ET LA STRUCTURE DE LA BENTONITE

En 1898, Wilbur C. Knight a nommé la bentonite argileuse d'après les schistes de Benton du Crétacé près de Rock River (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte en 1847 à Montmorillon dans la préfecture de Vienne en France, en Poitou-Charentes, au sud de la vallée de la Loire. La bentonite est une argile de type montmorillonite (famille des smectites). Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est constitué par une couche octaédrique (Figure I.3), comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont de type 2/1

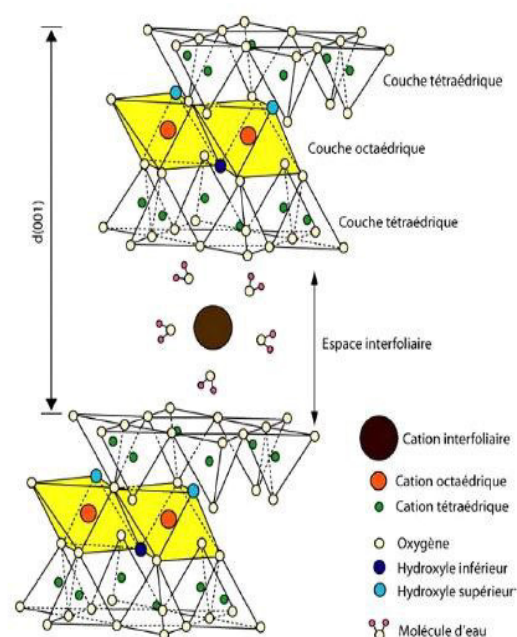
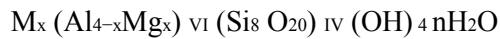


FIGURE I.3 La structure de la Bentonite

Etude Bibliographique

Séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables [53]. La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



M : représente les cations échangeables

VI : désigne la couche octaédrique

IV: désigne la couche tétraédrique

VI- CELLULOSE

La cellulose est un polymère organique naturel le plus abondant dans la biosphère et une ressource renouvelable prometteuse pour la production future de matériaux [54, 55], représentant au moins un tiers de la matière végétale dans le monde [56]. Elle est un composant structural important de la paroi cellulaire de diverses plantes. En dehors des plantes, la cellulose est également présente dans une grande variété d'espèces vivantes, telles que les algues, les champignons, les bactéries [57]. La cellulose est un homo-polysaccharide non ramifié composé de chaînes longues de β -D-glucopyranose liées par des liaisons glycosidiques β (1 $\rightarrow$ 4). L'unité de répétition, ou monomère pour utiliser un terme de synthèse de polymères, de la cellulose est le glucose (Figure I.4). La cellulose est remarquablement récalcitrante à un certain nombre de solvants, y compris l'eau [58-61]. sa formule chimique est $(C_6H_{10}O_5)_n$, où n est le degré de polymérisation (DP) qui correspond au nombre d'unités de glucose répétées [62]. La fonction principale de la cellulose est d'agir comme matériau de renforcement [63].

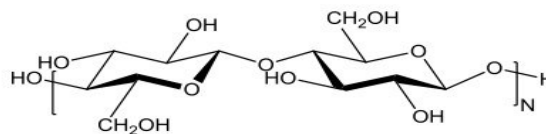


FIGURE I.4 la structure chimique de la cellulose

VII- MODIFICATION DE LA BENTONITE PAR CELLULOSE

La Modification de la surface de l'argile en utilisant des polymères tel que la cellulose peut changé la charge de surface de bentonite. La modification de la surface de l'argile bentonite est appelée intercalation ou pontage [64, 65].

- **INTERCALATION:** La molécule de cellulose peuvent être insérées entre les feuillets de la bentonite, Dans ce cas, les cations de la bentonite seront échangés par des polycations de la cellulose, ces derniers s'insèrent entre les feuillets en formant des ponts afin d'obtenir une argile intercalée microporeuse à structure rigide avec un grand espace interfoliaire. Cette expansion de l'espace interfoliaire se traduit par un déplacement de la distance d(001) observées par diffraction des rayons X [66].
- **PONTAGE:** Dans cette étape, les molécules du polycation seront modifiées, par calcination, en piliers oxydes. L'argile intercalée et calcinée est une argile pontée.

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par les polymères cationiques sont suivant:

- un écartement des feuillets suffisamment important: celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature et à la taille des piliers.
- une surface totale développée plus grande.
- une microporosité importante.

Etude Bibliographique

- enfin une acidité développée qui être de force d'origine différente, (de Bronsted ou Lewis).

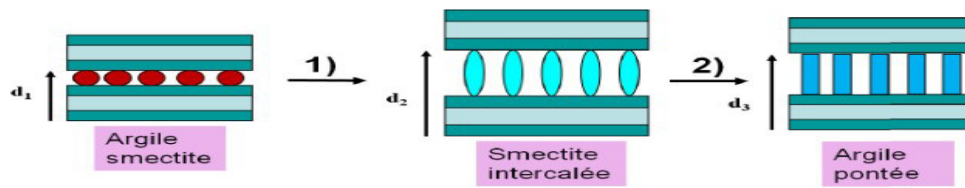


FIGURE I.5 schéma sur les étapes d'intercalation et pontage des argiles

VIII- APPLICATION DE LA BENTONITE PAR CELLULOSE

En termes de technologies de traitement des eaux usées, l'adsorption est en effet l'une des techniques les plus efficaces pour réduire la toxicité des polluants. L'argile se distingue par sa capacité à adsorber jusqu'à 70% des contaminants des eaux usées grâce aux interactions puissantes entre sa surface et la structure complexe des colorants.

Parmi de nombreux types d'argiles, la bentonite (BT) est largement utilisée en catalyse en tant qu'adsorbants. Sa structure peut être changée par des polymères naturels biodégradables d'origine renouvelable, tel que la cellulose qui peuvent agir comme agent de renforcement en améliorant la cohésion et la résistance mécanique du matériau. Le tableau I.4 résume les travaux réalisés dans la dépollution des eaux usées par les colorants en présence de la bentonite modifiée par la cellulose.

TABLEAU I.4 Etude sur l'adsorption des colorants en présence de Bentonite-cellulose

<u>AUTEURS</u>	<u>ADSORBANT</u>	<u>COLORANTS</u>	<u>ADSORPTION(%)</u> <u>CONDITIONS</u>	<u>REFERENCES</u>
N. Peng et al (2016)	Cellulose/Clay Nanocomposite	Bleu méthylène	96.6% de [BM]= 10 mg.L ⁻¹ et 98% de [BM]=100 mg .L ⁻¹ t= 40h	[67]
S.J. Peighambaridou st et al (2020)	Carbocymethyl cellulose-g- Polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel (CMC-g-P(AAm)/MMT)	Vert de Malachite	96.54% [MG]=10mg/L t = 90min	[68]
A.A. Mohana et al (2023)	Clay/micro-cellulose Crystal	Basic yellow II	85% [BY]= 50 mg/L t= 30min	[69]

IX- ENCAPSULATION

La micro-encapsulation est une technique permettant de préparer des microparticules individualisées dont la taille varie de 1 µm à 1 mm, généralement sphériques ou ovoïdaux. Ces capsules contiennent un matériau polymère qui enrobe jusqu'à 90 % l'espèce active: Ils sont utilisées pour:

- ✓ Protéger l'espèce encapsulée et ainsi éviter sa détérioration.
- ✓ Masquer l'odeur de l'espèce encapsulée.
- ✓ Augmenter la durée de vie de l'espèce encapsulée.
- ✓ Contrôler la libération de l'espèce encapsulée et le lieu de celle-ci.

Etude Bibliographique

- ✓ Faciliter la manipulation pour le transport de l'espèce encapsulée.

La micro-encapsulation est omni présente dans tous les domaines de la formulation : Cosmétique, détergence, pharmacie, agroalimentaire, textile, peinture, électronique [70].

1- STRUCTURE DES PARTICULES

L'encapsulation conduit à des particules solides qui sont souvent de forme sphérique mais qui peuvent aussi être de forme non régulière selon certains processus. Il existe deux types de microparticules qui diffèrent par leur microstructure (FIGURE I.6) [71].

- ✓ La **microcapsule**, particule sphérique de type cœur-membrane- le cœur est formé de la substance active et la membrane de l'agent encapsulant qui constitue l'enveloppe solide. Le taux d'encapsulation (teneur en matière encapsulée) peut être très élevé allant jusqu'à 85-90%.
- ✓ La **microsphère**, constituée d'un réseau polymère dans lequel la substance active est dispersée à l'état moléculaire ou particulaire (structure dite de type matriciel). Du fait de sa structure, le taux d'encapsulation reste relativement faible, de 20 à 30%.

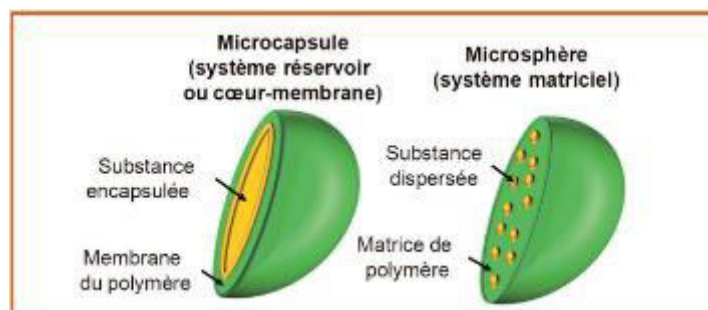


FIGURE I.6 Représentation schématique d'une microcapsule et d'une microsphère

2- INTERETS DE LA MICRO-ENCAPSULATION

La micro-encapsulation confère à l'actif encapsulé des propriétés qu'il ne possède pas lorsqu'il est libre et facilite son utilisation (FIGURE I.7). Le premier avantage réside dans la protection et/ou l'augmentation de la stabilité d'actifs sensibles à des agressions du milieu extérieur (oxydation, pH, humidité). Un deuxième apport consiste en la libération contrôlée de l'actif. On trouve ainsi [2] :

- Les systèmes à libération provoquée : le contenu de la capsule est libéré après rupture de la paroi sous l'effet d'une contrainte physique, chimique ou biologique.
- Les systèmes à libération contrôlée et prolongée : la libération du principe actif peut être contrôlée soit par diffusion passive à travers la paroi, soit par dégradation ou dissolution enzymatique ou chimique lente de la couche polymère qui devient poreuse et permet la diffusion à travers la paroi. Cela permet notamment de délivrer un médicament progressivement, évitant ainsi une prise quotidienne.
- Les systèmes piégés dits microréacteurs : les microparticules se présentent sous la forme d'un noyau d'adsorbat à l'intérieur duquel leur contenu (enzymes ou catalyseurs) est piégé. Ce noyau est enrobé par une membrane polymère semi perméable permettant le transfert du substrat du milieu extérieur vers le cœur du microréacteur et vice versa pour le produit. Ces microréacteurs sont particulièrement utilisés dans les bioprocédés impliquant des transformations enzymatiques.



FIGURE I.7 Intérêts de la micro-encapsulation

3- ENCAPSULATION PAR L'ALGINATE

L'alginate est un biopolymère naturel qui appartient au groupe de polysaccharide anionique le plus abondant dans des algues brunes (environ 40% du poids sec), qui se compose d'unités monomériques de β -D-mannuronate (M) et d' α -L-guluronate (G) [72, 73]. Ces deux résidus sont liés de manière homogène ou hétérogène par des liaisons glycosidiques 1 $\rightarrow$ 4 (FIGURE I.8). Les alginates possèdent la capacité de former des gels poreux en présence de cations divalents [74]. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate [74]. Les propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ont montré une meilleure compatibilité et sont donc les mieux adaptés aux applications d'encapsulation cellulaire [74].

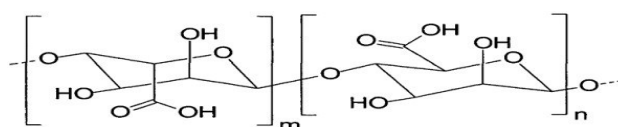


FIGURE I.8 la structure chimique de l'alginate

Les propriétés catalytiques de ces billes ont été très étudiées récemment pour éliminer les polluants organiques et inorganiques (tableau I.5). L'encapsulation d'alginate avec l'argile sous forme des billes améliore la stabilité thermique et mécanique de l'argile [75]. Ces matériaux encapsulés peuvent être facilement recyclés.

Etude Bibliographique

TABLEAU I.5 Etude sur la Dégradation Photocatalyse / Adsorption des Colorants des Catalyseurs Encapsulée par Alginate

<u>AUTEURS</u>	<u>CATALYSEURS</u>	<u>COLORANTS A DEGRADER</u>	<u>CONDITIONS</u>	<u>POURCENTAGE DE DEGRADATION/ADS ORPTION</u>	<u>RECYCLAGE</u>	<u>REFERENCES</u>
L. Nouri et al (2020)	TiO ₂ /CaAlg beads	adsorption/ photocatalyse dégradation bleu Basique 41 [BB41] = 30mg/L	Lumière directe de soleil t=40 min [cata]=1500 ppm	96%	Nombre de cycle= 3 96% à 92%	[76]
H. Kaur et al (2021)	AC- TiO ₂ nanocomposite	Dégradation de Congo red Méthyle orange des C=100mg/L	Solar irradiation t = 120min [cata]= 1ppm	[CR]= 52% [MO]= 19%	/	[77]
Y. Sun et al (2022)	Cobalt Alginate /Bentonite	Adsorption Bleu méthylène [MB]=100mg/L	t = 48h [cata]=0.005ppm	65%	Nombre de cycle= 4 97.38% à 65%	[78]
M. Thomas et al (2016)	Ba/Alg/CMC/ TiO ₂	Adsorption/ photocatalyse dégradation Rouge Congo [RC]= 30mg/L	Lumière solaire t = 48h	41% de l'adsorption 91.50% de photocatalyse dégradation	Nombre de cycle= 5 91% à 85%	[79]
P. Sirajudheen et al (2020)	Carboxyméthyle encapsulé par Zr (IV) Une matrice composite cellulosemontmorillonite (Zr-CMC-MMT)	Adsorption Acid orange Réactif red des C= 50mg/L	t = 40min [cata]=0.02 ppm	[AO]= 96% [RR]= 97.5%	/	[80]

X-CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté une généralité sur les colorants et leurs impacts sur la pollution des eaux. Puis, nous avons décrit les principes de différents procédés d'oxydation avancée, remèdes pour la dépollution des eaux usées, tels que la photocatalyse hétérogène, procédé fenton et photo-fenton. Ces procédés utilisent des matériaux semi conducteurs comme l'oxyde de cuivre (CuO). Afin d'obtenir un catalyseur stable et efficace de l'oxyde de cuivre, les particules semi-conductrices ont été fixées sur des supports tels que la bentonite. Pour améliorer les propriétés de ce dernier, il peut être modifié par d'autres composés comme la cellulose qui est une substance naturelle. L'application des matériaux poudre est limitée à l'échelle industrielle. La réflexion est d'utiliser ces matériaux sous forme de billes par la technologie d'encapsulation. Cependant, peu de travaux ont été réalisés concernant la dépollution des colorants en présence des matériaux encapsulés.

Le but de notre étude est de tester l'activité catalytique des composés Cu/Argile Cellulose encapsulé dans la dégradation des colorants à savoir Rouge Congo et les colorants textiles de la Soitine de Nedroma (Bleu dispersé, Rouge Palanile) par les différents procédés d'oxydation avancée. Cette étude sera détaillée dans le chapitre II.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Partie Expérimentale

I- INTRODUCTION

Le chapitre II de ce mémoire est concentré sur l'exploitation du matériau 6 % Cu/Argile-cellulose synthétisé précédemment par la doctorante Mlle Mekidiche Bouchra, affiliée au laboratoire de catalyse LCSCO de l'Université de Tlemcen. Pour une utilisation industrielle, ce matériau est passé sous forme des capsules en utilisant les alginates. Cette étape a été réalisée par Dr NOURI Loubna et Dr HEMIDOUCHE Sabra affiliées au CRAPC.

Notre recherche sera consacrée à l'application de ces matériaux dans la dégradation de la molécule Rouge Congo (SIGMA-ALDRICH, 35 % pureté) et les colorants textiles ramenés de la Soitine de Nedroma, tels que les colorants Bleu dispersé et Rouge Palanile, à travers différents procédés d'oxydation avancée, à savoir: Type Fenton, Photo-Fenton et la photocatalyse hétérogène. Le recyclage des colorants peut être efficacement réalisé en ajoutant des catalyseurs encapsulés dans le cadre du processus de dégradation par photo-Fenton, offrant ainsi une approche durable pour la réduction de la pollution par les colorants dans les eaux usées industrielles. Les propriétés structurales et la surface spécifique de ces matériaux seront analysées respectivement par la diffraction des rayons X et la mesure BET. Ces capsules sont présentées sous deux formes de billes sèches (FIGURE II.1) et humides (FIGURE II.2) afin de tester l'effet de la porosité dans la dégradation catalytique des colorants.

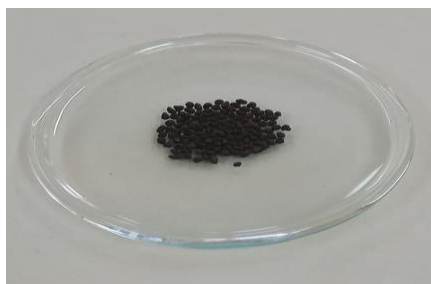


FIGURE II.1 les Billes sèches



FIGURE II.2 les Billes Humides

II- MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE (METHODE BET)

1- PRINCIPE BET

Le principe de la méthode BET repose sur l'adsorption de molécules de gaz sur la surface du matériau. Lorsque le gaz est exposé à un solide, il adhère à la surface en raison de forces attractives, formant ainsi une couche de molécules adsorbées. Avec l'augmentation de la pression du gaz, des couches supplémentaires se forment, entraînant un phénomène d'adsorption multicouche [81]. La surface spécifique d'un solide poreux est la surface totale (externe et interne) rapportée à la masse. Elle est mesurée par adsorption/désorption d'azote, elle s'exprime en surface par masse (m^2/g). Plus une particule est poreuse, plus sa surface spécifique est élevée. En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux.

2- THEORIE DU BET

La surface spécifique des solides est déterminée à partir de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption (volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0) en appliquant la méthode de BET. Ce qui correspond à une pression partielle p/p_0 compris entre

Partie Expérimentale

0,05 et 0,35. L'équation donnant la transformée linéaire de la théorie BET et faisant intervenir la notion de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche est comme suit :

$$\frac{P/P_0}{v[1-(\frac{P}{P_0})]} = \frac{c-1}{vm \cdot c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{vm \cdot c}$$

V est le volume de gaz adsorbé.

V_m est le volume de la monocouche adsorbée.

P est la pression d'équilibre du gaz.

P₀ est la pression de saturation.

C est la constante BET.

Mesure de surface spécifique BET

Les mesures des surfaces spécifiques d'un solide ont été déterminées par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) est donnée par la relation:

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times s}{V_M \times m}$$

S= surface spécifique (m²/g).

V_m= volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m³).

N_A= nombre d'Avogadro (mol⁻¹).

S= surface occupée par une molécule de gaz soit 16,2.10⁻²⁰ m² pour une molécule d'azote.

V_M= volume molaire de l'azote (m³.mol⁻¹).

M= masse de l'échantillon (g).

Il convient de noter que la méthode BET implique la transformation d'une isotherme BET, et à partir de celle-ci, un tracé BET est obtenu. La figure 2 montre six types différents d'isothermes BET.

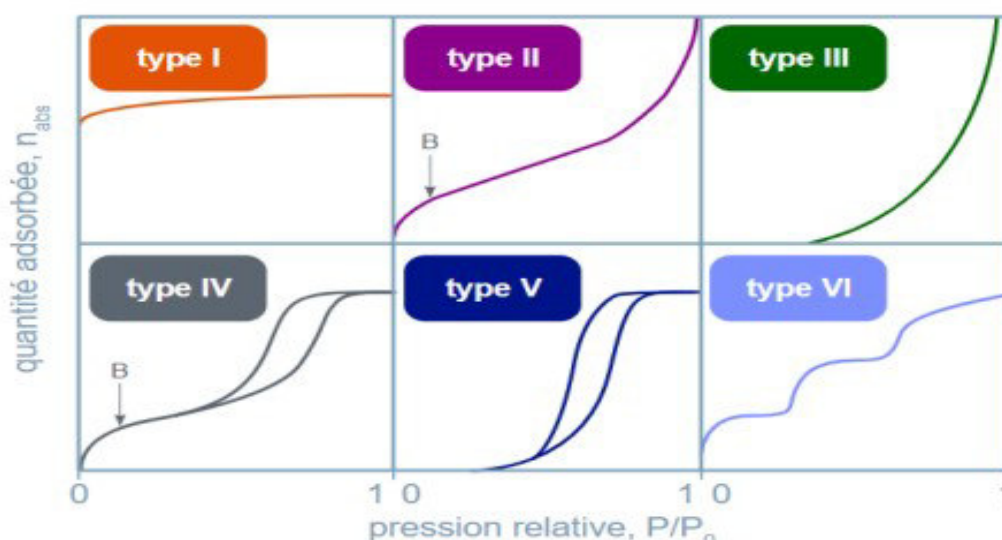


FIGURE II.3 Classification des isothermes BET de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

Partie Expérimentale

Les isothermes BET peuvent être caractérisées comme suit [82, 83]:

- I.** L'isotherme de type I réversible, typique pour les solides microporeux, présente deux patterns. Le type I(a) est obtenu pour les matériaux ayant une largeur de micropores inférieure à ≈ 1 nm, tandis que le type I(b) concerne les solides contenant à la fois des micropores plus larges et des mesopores étroites ($\approx 2,5$ nm).
- II.** L'isotherme de type II correspond aux matériaux non poreux ou macroporeux de diamètre supérieur à 500 Å. Le point B sur l'isotherme est lié à la couverture monomoléculaire.
- III.** L'isotherme de type III est obtenue lorsque les interactions entre le solide adsorbant et l'adsorbat sont faibles.
- IV.** L'isotherme de type IV correspond à l'adsorption sur des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores).
- V.** La forme d'une isotherme de type V est observée dans des plages de pression relative faibles, similaires à la forme d'une isotherme de type III. Ce phénomène peut être attribué aux interactions faibles entre le solide adsorbant et l'adsorbat.
- VI.** L'isotherme de type VI est typique pour l'adsorption multilayer de matériaux ayant des surfaces uniformes non poreuses très uniformes. L'isotherme est en forme de courbe en étapes, qui dépend du matériau, du gaz et de la température.

3-APPAREILLAGE BET

La mesure a été effectuée par un appareil de modèle Nova 1000e du laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique *LCSCO* (Figure II.4), une masse connue de l'échantillon en capsule est mise dans une cellule qui est dégazée sous vide pendant 4 h à 150 Celsius. Après dégazage, un flux d'azote est injecté pour la partie adsorption et le matériau encapsulé est refroidi à l'aide d'azote liquide de température 77 K. la quantité d'azote adsorbée permet la mesure de la surface par unité de masse.



FIGURE II.4 appareil BET NOVA 1000^e

III- LA DIFFRACTION DES RAYONS X(DRX)

1-PRINCIPE DE LA DRX

La diffraction des rayons X permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur des billes est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [84].

Partie Expérimentale

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$

d est la distance interréticulaire.

θ est l'angle d'incidence des rayons X.

n est un entier.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

2- APPAREILLAGE DRX

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Mini Flex 600 du département de Chimie de la faculté des sciences Université de Tlemcen. La source de rayons X utilisée est la radiation $K\alpha$ d'une anode en cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine 2θ compris 2° et 80° . L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. Un pic est caractérisé par sa hauteur, l'intensité maximale enregistrée et sa largeur. Le traitement des diagrammes de diffraction est effectué à partir de la base de données de l'ICDD (International Centre For Diffraction Data).



FIGURE II.5 appareil DRX Rigaku Mini Flex 600

IV-TEST CATALYTIQUE

Dans cette partie du test catalytique, nous avons suivie les mêmes conditions des réactions effectuées par Melle Mekidiche Bouchra :

Fenton : ([polluant]=0.07 g/L, [cata]= 0,5 g/L, $V_{H_2O_2/14\%} = 120 \mu L$)

Photocatalyse : ([polluant]=0.07 g/L, [cata]= 0,5 g/L), UV irradiation (254 nm, 10 w)

Photo -Fenton : ([polluant]=0.07 g/L, [cata]=0,5 g/L, $V_{H_2O_2/14\%} = 120 \mu L$), UV irradiation (254 nm, 10 w).

Cependant les masses des billes sèches et humides ont été calculées pour avoir la même concentration du catalyseur en poudre 0.5g/L.

1- PREPARATION LA SOLUTION MERE DES COLORANTS

Une solution mère du Rouge Congo de concentration 24 ppm est préparée par la dissolution de 0,0175 gde colorant dans une fiole de 250 mL. Concernant les colorants textiles de concentrations 24 ppm, 0,006gdu Bleu dispersé ou Rouge Palanile est mise dans une fiole et une quantité d'eau distillée est ajoutée pour compléter à 250 mL.

2- ETUDE D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface d'un catalyseur. Certains minéraux, comme la bentonite, est d'excellent

Partie Expérimentale

adsorbant, grâce à leur très grande surface spécifique. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté.

➤ ROUGE CONGO

L'adsorption du Rouge Congo est réalisée dans un bécher de 250 mL. Un volume de 100 ml de la solution des polluants est mis en contact avec 0,12g des billes Sèches / 2g des billes Humide. 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 2,5 mL.

➤ LES COLORANTS TEXTILES

En gardant le même protocole seulement en utilisant de catalyseur Humide (2 g) pour chaque colorant : Bleus dispersé, Rouge Palanile.

3- ETUDE DE LA DEGRADATION DES COLORANTS PAR LA POA

➤ ROUGE CONGO

A. TYPE FENTON

Dans un bécher, (0,12 g Sec / 2 g Humide) de catalyseur est introduite dans 100 mL de solution du Rouge Congo (24 ppm). Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 30 min (temps d'équilibre d'adsorption). Puis 0,03 mL de H₂O₂ (50%) est rajouté. 2,5 mL du mélange est prélevé représentant le temps t₀.

NB : Pour le suivi cinétique de la dégradation, des prélèvements sont pris de 2,5 mL, dans des intervalles de 10 min pendant 2 h.

B. PHOTOCATALYSE

Dans un ballon bi-col (0,12 g Sec / 2 g Humide) de catalyseur est introduite dans 100 mL de solution du Rouge Congo (24 ppm). Le mélange est agité pendant 30 min à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. 2.5 mL du mélange est prélevé pour le temps t₀. Puis la lampe UV est allumée de longueur d'onde $\lambda=254$ nm et de P=10 w. Les prélèvements pour le suivi cinétique se font de la même façon que pour le procédé Fenton.

C. PHOTO-FENTON

Dans un ballon bi-col, (0,12 g Sec / 2 g Humide) de catalyseur est introduite dans 100 mL de solution du Rouge Congo (24 ppm). En gardant le même montage précédent de photocatalyse seulement avant d'activer la lampe UV il faut ajouter un volume 30 μ L de H₂O₂ pour une minéralisation complète du rouge Congo. Les prélèvements se font de la même façon que pour le procédé Fenton.

- A la fin de ces procédures on doit récupérer chaque catalyseur soit Sec ou Humide pour faire le recyclage.

➤ Colorants Textiles

Dans un bi-col, un volume de 100 mL de la solution du colorant textile d'une concentration de 24 ppm et une masse de (0,12 g Sec / 2 g Humide) de catalyseur sont introduits. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 min, un premier prélèvement t₀ se fait directement après l'ajout 30 μ L de H₂O₂ et avant d'allumer la lampe UV. Le suivi cinétique de la réaction par d'autres prélèvements dans chaque 10 min pendant 2 h.

4- RECYCLAGE

Procédure d'adsorption : Une solution mère des différents colorants avec une concentration de 24 ppm a été préparée en mélangeant une quantité appropriée des colorants

Partie Expérimentale

avec l'eau distillée. 100 mL de solution et une quantité pesée de catalyseur soit Sec ou Humide sont mis dans un bécher de 250 mL sous agitation fixe pendant 30 min.

Procédure du photo-Fenton : le Protocol du procédé photo-Fenton décrit ci-dessus a été suivie des prélèvements de 2,5 mL ont été pris aux temps $t=0$ et $t=120$ min. trois cycles ont été réalisés après récupération et lavage des catalyseurs pour chaque cycle. La masse de catalyseur a été réalisé avant et après chaque cycle.

5- ETUDE DE LA DEGRADATION DES COLORANTS PAR LA PHOTOLYSE ET PHOTOCHEMIE

Afin de mieux évaluer l'efficacité du catalyseur, les réactions de photolyse et photochimie ont été réalisées sur différents colorants. La réaction photolyse se passe uniquement en présence du colorant et du rayonnement UV de longueur d'onde $\lambda=254$ nm et de $p=10$ w. La réaction photochimie se déroule en présence du colorant, l'oxydant H_2O_2 du volume 30 μ L et les rayonnements UV.

6- ANALYSE

Les différents prélèvements de différentes réactions ont été analysés par un spectrophotomètre SPECORD 200 PLUS. La mesure se fait par un balayage spectral dans l'intervalle de [200-800] nm. Le taux de dégradation et adsorption du colorant à été calculé comme suit :

$$X(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

A_0 : Adsorption initiale du colorant.

A_t : Adsorption du colorant à l'instant t après dégradation.

➤SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

A.PRINCIPE DE L'UV-VIS

La spectroscopie UV-VIS est considérée comme la plus ancienne technique analytique qui peut être définie comme la technique spectrophotométrique utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière dans la région 190-800 nm en fonction de la longueur d'onde. Dans la région UV-VIS, L'absorption des niveaux d'énergie électronique (radiations) par une molécule organique est associée à l'excitation des électrons de valence de l'état fondamental à l'état excité. La quantité de radiations absorbée par l'échantillon analyse est mesurée et tracée en fonction de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique afin d'obtenir le spectre [85]. Cette technique d'analyse est généralement utilisée en mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique dans une solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot I \cdot C$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente à partir d'une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration contenue dans une cuve d'épaisseur L (en cm).

- I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmis).

- ϵ est le coefficient d'extinction molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée.

- C est la concentration des espèces absorbantes en $mol \cdot L^{-1}$.

Partie Expérimentale

B. APPAREILLAGE DE L'UV-VIS

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau SPECORD 200 PLUS qui est connecté à un ordinateur du département de chimie de la faculté des sciences d'université de Tlemcen. Le logiciel Win ASPECT PLUS permet l'enregistrement et la visualisation des spectres des échantillons analysés.



FIGURE II.6 spectrophotomètre UV-Visible SPECORD 200 PLUS

C. ANALYSES DES COLORANTS

Les colorants ont été analysés initialement par le spectrophotomètre UV-Visible pour la détermination des longueurs d'ondes pour les différentes solutions des produits. Ces longueurs d'ondes sont notées à partir des spectres résultants de l'analyse de chaque solution.

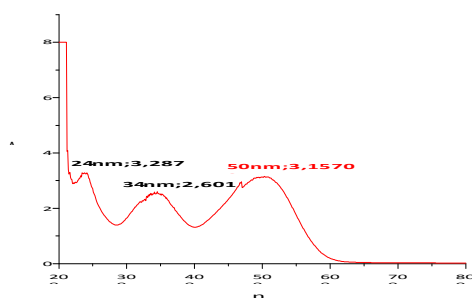


FIGURE II.7 Spectre solution mère de Rouge Congo

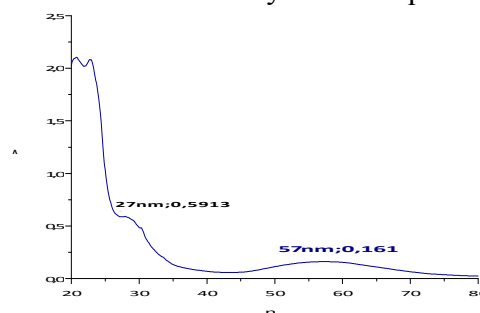


FIGURE II.8 Spectre solution mère de Bleu dispersé

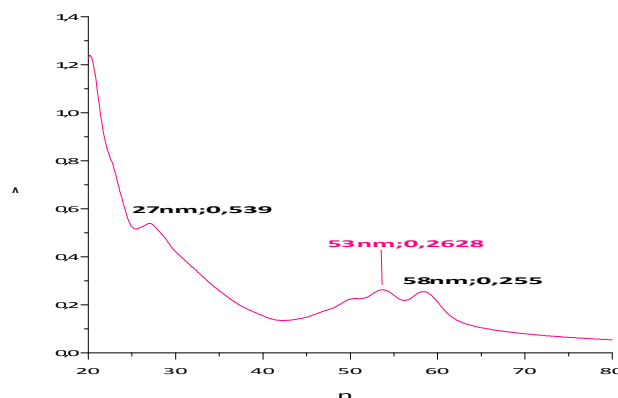


FIGURE II.9 Spectre solution mère de Rouge Palanile

	Rouge Congo	Bleu dispersé	Rouge Palanile
A	3,1570	0,1611	0,2628
λ (nm)	503	575	537

Chapitre III : Résultats et Discussions

1-CARACTERISATION DU MATERIAU Cu/C-Bt ENCAPSULE PAR L'ALGINATE

1-DIFFRACTION DES RAYONS X

La Figure III-1 montre le diffractogramme de rayons X du matériau Cu/C-Bt encapsulé par l'alginate:

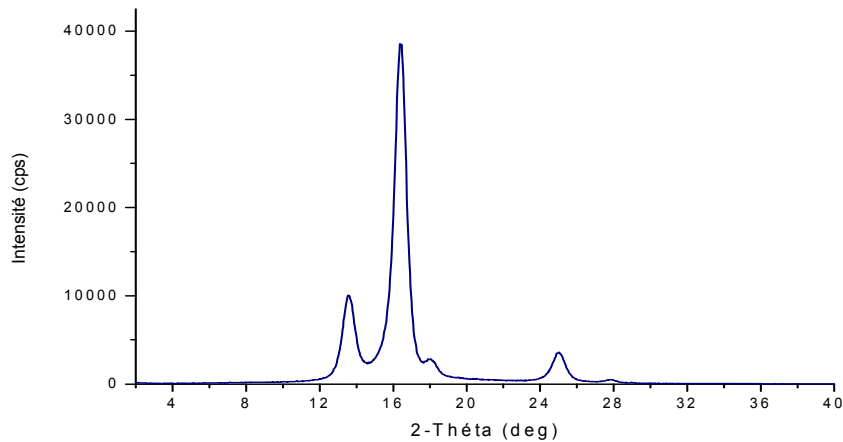


FIGURE III.1 Diffractogramme de Cu/C-Bt encapsulé par l'alginate

D'après la Figure III-1, les résultats montrent des pics caractéristiques à $2\theta = 13,54^\circ$, $16,37^\circ$ et $25,04^\circ$, qui indiquent la présence d'alginate de sodium (SA) présentant une certaine cristallinité [86].

La Figure III-2 représente les spectres DRX des matériaux bentonite (Bt), bentonite modifiée par cellulose (Cellulose-Bt) et Cu/ Cellulose-Bt. Ces analyses ont été effectuées et identifiées par Melle MEKIDICHE Bouchra. Les pics de diffraction des rayons X des différents échantillons sont attribués comme suit :

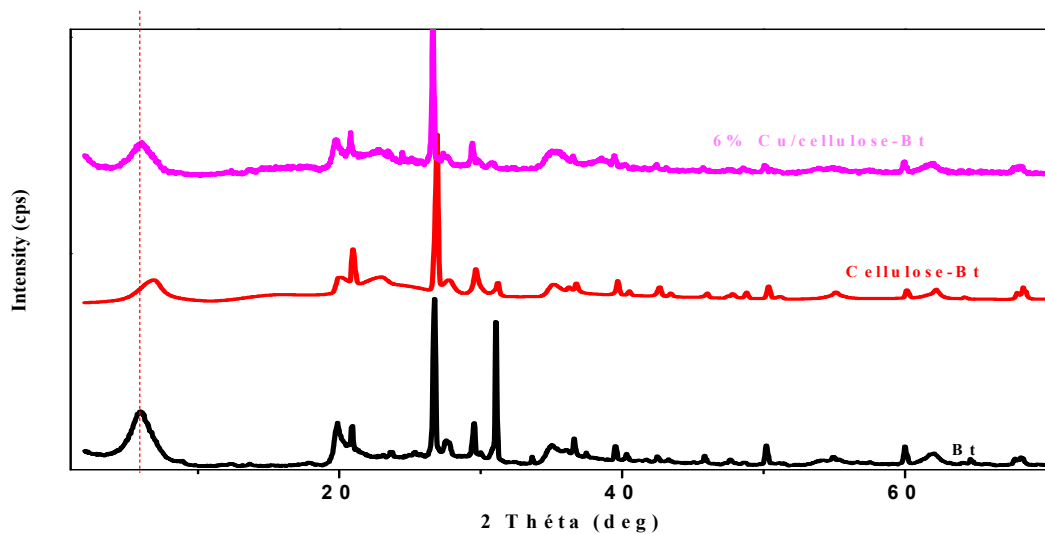


FIGURE III.2 Diffractogramme de Bentonite avant et après la modification

Résultats Et Discussions

- Le diagramme de diffraction des RX de l'argile présente une variété des pics, parmi eux les pics principaux de la montmorillonite à $2\theta = 5,88^\circ$; $19,23^\circ$; $28,54^\circ$; $35,10^\circ$ et $54,29^\circ$, avec la présence d'autres constituants de l'argile : le quartz ($2\theta = 21,78^\circ$; $27,67^\circ$) et le SiO_2 ($2\theta = 19,83^\circ$).
- La modification de l'argile par la cellulose indique l'apparition de nouveau pic vers $2\theta = 22,91^\circ$, avec un décalage du pic basal de $2\theta = 5,88^\circ$ vers $2\theta = 6,71^\circ$ qui implique une diminution de l'espace inter-foliaire de $15,01 \text{ \AA}$ à $13,01 \text{ \AA}$.
- L'ajout du cuivre sur le support C-Bt indique l'apparition des pics caractéristiques au cuivre à $2\theta = 35,81^\circ$; 43° et 51° .
- La partie claire du 6%Cu-C-Bt indique l'apparition des pics de la ténorite CuO et du cuivre Cu avec la présence du pic de la cellulose vers $2\theta = 22,91^\circ$. Alors que le diffractogramme de la phase foncée montre qu'elle contient de 70% de la montmorillonite et 15% de la ténorite CuO avec l'absence du pic de la cellulose.

En comparant les différents diffractogrammes des rayons X du Cu/ Cellulose-Bt (Figure III-2) et de Cu/ Cellulose-Bt encapsulé (Figure III-1), les spectres indiquent que l'ajout de l'alginate, les pics de diffraction du Cu/C-Bt et la silice (SiO_2) n'ont pas été observé, ceux-ci révèlent que le Cu/C-Bt et la silice ont été très bien dispersés dans la matrice de l'alginate [86].

2-ANALYSE TEXTURALE (METHODE BET)

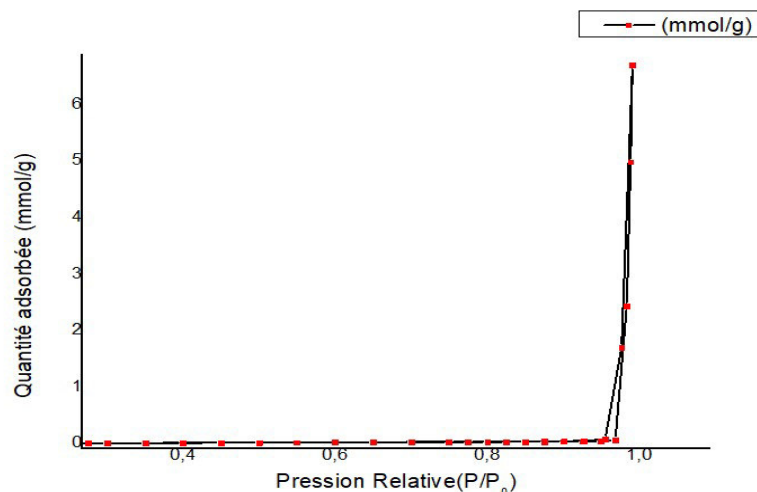


FIGURE III.3 Isotherme d'adsorption/désorption du matériau Alg/Cu/C-Ben

L'aire spécifique BET de composite Alg/Cu/C-Ben a été déterminée par des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 . La Figure III.3 montre une courbe de type d'isotherme V. Ce type d'isotherme correspond à un système dans lequel l'adsorbant est mésoporeux, avec la boucle d'hystérèse H_3 , indiquant que la structure des pores est très irrégulière. De plus, l'aire spécifique BET est relativement petite, soit $1,6098 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface spécifique s'explique par le fait que les pores du composite sont occupés par l'alginate. La présence de l'alginate réticulé dans les pores est responsable de la diminution de la surface spécifique et du volume poreux du matériau [78].

II-RESULTATS DE TEST CATALYTIQUE

1-ROUGE CONGO

Dans cette partie de notre travail, une étude détaillée sera évoquée de la dégradation de la molécule Rouge Congo par les réactions de Fenton, Photocatalyse et Photo-Fenton et l'adsorption en utilisant les catalyseurs sous forme de billes Alg/Cu/C-Bt séchés et humides.

1- ETUDE D'ADSORPTION DU ROUGE CONGO

La Figure III.4 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du Rouge Congo par les catalyseurs Alg/Cu/C-Bt secs et humides. D'après les résultats, le taux d'adsorption de colorant sur les adsorbants est faible atteignant seulement 10 %, ou l'équilibre est obtenu au bout de 30 minutes. La faible adsorption observée s'expliquer par la répulsion entre la charge du colorant RC (colorant diazoïque anionique) et le groupe carboxylate présents dans l'alginate [87].

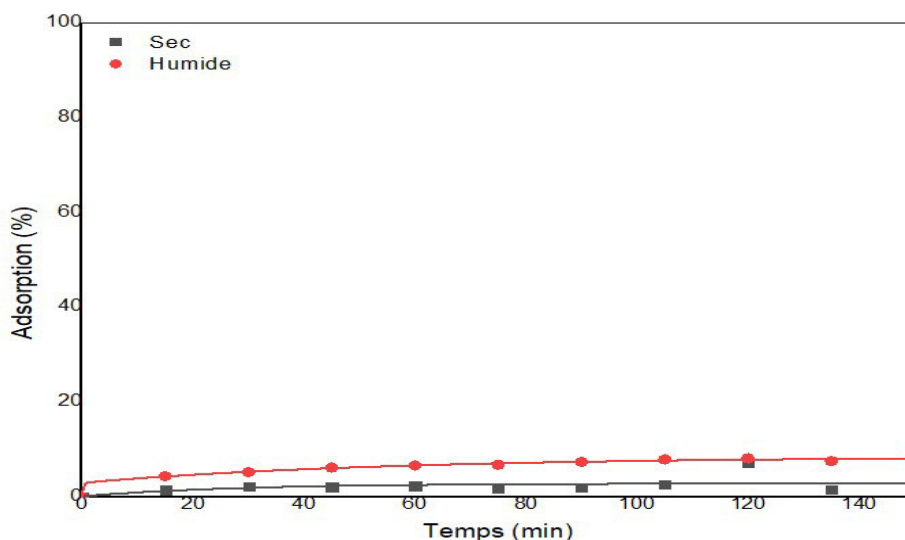


FIGURE III.4 Cinétique d'adsorption du RC

Conditions opératoires: $[RC] = 24 \text{ ppm}$; $V_{RC} = 100 \text{ mL}$; $m(\text{Sec}) = 0,12 \text{ g}$; $m(\text{Humide}) = 2 \text{ g}$; $V_{H_2O_2}(50\%) = 30 \text{ }\mu\text{L}$; $T = 22^\circ\text{C}$.

2- ETUDE DE LA DEGRADATION DU ROUGE CONGO PAR POA_s

Les résultats du taux de dégradation du colorant Rouge Congo (RC) par les différents procédés en présence des billes sèches et humides sont illustrés dans la Figure III.5 et la Figure III.6 respectivement. A partir des deux figures, nous constatons que la dégradation maximale est obtenue après 60 minutes de réaction. Le procédé Photo-Fenton apparaît très efficace par rapport aux autres procédés (Fenton et Photocatalyse). Cela est probablement dû au nombre plus élevé de radicaux hydroxyles générés dans le processus de Photo-Fenton en raison de multiples voies de génération de ces radicaux, créant un effet de synergie qu'il est appliqué par la présence à la fois des rayons UV, du catalyseur et de l'oxydant H_2O_2 [88]. En revanche, la formation $OH^\bullet$ par la décomposition de H_2O_2 catalysée par des ions cuivreux dans le processus type-Fenton semble moins efficace que la photocatalyse sous rayonnement UV.

Résultats Et Discussions

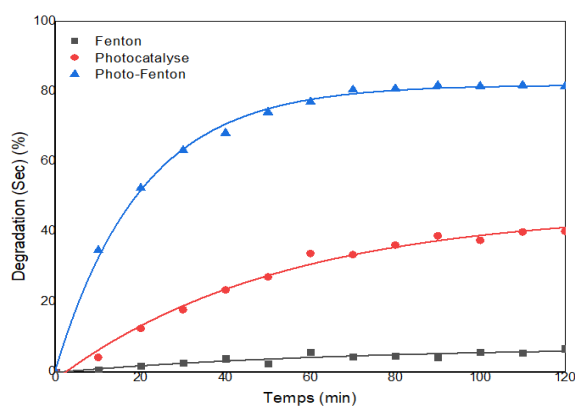


FIGURE III.5 Dégradation du RC avec Billes Sèches

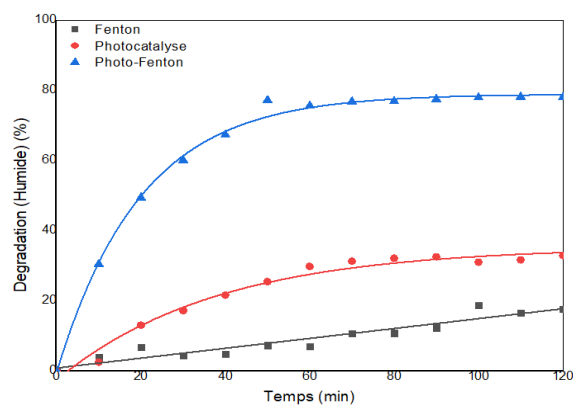


FIGURE III.6 Dégradation du RC avec Billes Humides

Conditions opératoires: $[RC] = 24 \text{ ppm}$; $V_{RC} = 100 \text{ mL}$; $m(\text{Sec}) = 0,12 \text{ g}$; $m(\text{Humide}) = 2 \text{ g}$; $V_{H_2O_2} (50\%) = 30 \text{ }\mu\text{L}$; $T = 22^\circ\text{C}$.

TABLEAU III.1 Rendements obtenus avec le catalyseur Sèches/Humide lors de l'application des procédés d'oxydation avancée

Catalyseur	Taux $F_{\text{Fenton}}(\%)$	Taux Photocatalyse($\%$)	Taux Photo-Fenton($\%$)
Sec	7	40	82
Humide	18	33	78

Ainsi, les taux de dégradations de RC obtenus sont illustrés dans le Tableau III.1. D'après les résultats, la comparaison des catalyseurs secs et humides montre que la réaction de Fenton avec les billes sèches n'est pas très efficace par rapport aux billes humides avec un taux d'efficacité de 7%, c'est-à-dire une grande quantité de colorant n'a pas été dégradée lors de cette réaction. Ce procédé donne un taux de dégradation relativement faible en comparant avec les autres procédés. Contrairement dans les réactions Photocatalyse et Photo-Fenton, le Rouge Congo a été dégradé en présence des billes sèches mieux que les billes humides, atteignant respectivement 40% et 82%. Cependant, la Photocatalyse qui se repose sur la dégradation directe par les rayons UV apparaît moins efficace que la combinaison du rayonnement UV et l'oxydant H_2O_2 dans la réaction Photo-Fenton. A cet effet, les billes sèches présentent une meilleure activité catalytique par rapport aux billes humides, peut être due à la saturation de la surface des billes humides par rapport aux sèches.

Afin de comparer entre l'activité des catalyseurs en billes et celle des poudres, nous avons consulté les résultats obtenus par Melle MEKIDICHE Bouchra (Figure III.7 et Tableau III.2) de la dégradation du colorant Rouge Congo en utilisant différents catalyseurs, notamment Bentonite (Bt), cellulose-bentonite (C-Bt) et 6% Cu/cellulose-bentonite (% Cu/C-Bt).

Résultats Et Discussions

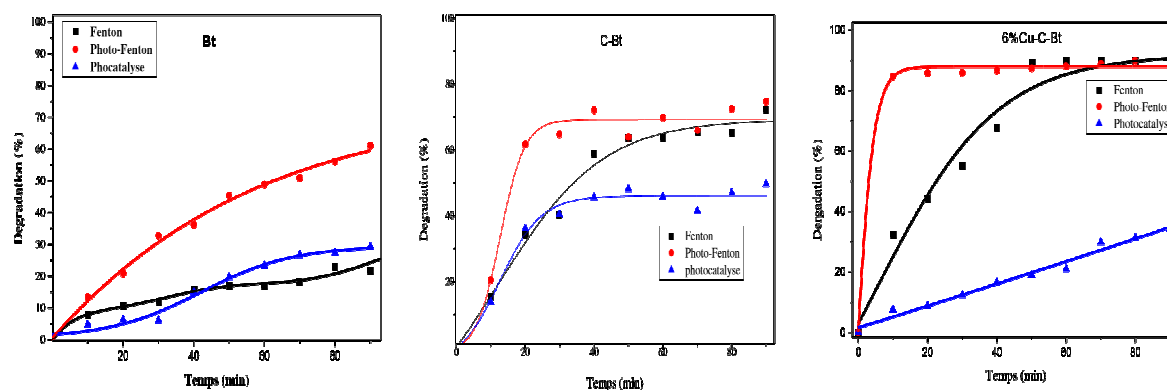


FIGURE III.7 dégradation de RC par Bentonite avant et après la modification

TABLEAU III.2 Taux de dégradation de Rouge Congo obtenus avec différents matériaux lors de l'application des procédés d'oxydation avancée.

Procédé	Taux(%) Catalyseur : Bt	Taux (%) Catalyseur : C-Bt	Taux(%) Catalyseur : 6% Cu/C-Bt
Fenton	32	68 (90min)	46
Photocatalyse	29	49	64
Photo-Fenton	61	74 (30min)	81 (40min)

Ces résultats ont montré que la cellulose présente des capacités d'élimination extrêmement élevées par rapport à la bentonite seule [89]. L'ajout du cuivre dans 6% Cu/C-Bt a démontré une meilleure activité catalytique dans la dégradation du Rouge Congo par rapport aux Bt et C-Bt. Il a été mentionné que la combinaison des métaux de transition tel que le cuivre et la bentonite ont une excellente activité catalytique dans les processus d'oxydation avancés (POAs) [90]. Ainsi, le procédé Photo-Fenton semble très efficace pour l'élimination du RC en atteignant 81% de dégradation de RC en présence de 6% Cu/C-Bt à cause de l'effet de synergie entre les rayons UV, le catalyseur et l'oxydant H_2O_2 .

En comparant des résultats des catalyseurs 6% Cu/C-Bt sous forme de poudre et de billes dans les trois procédés (Fenton, Photocatalyse et Photo-Fenton), nous suggérons que :

- Le matériau sous forme poudre a présenté la meilleure efficacité dans la dégradation du colorant Rouge Congo par rapport les billes soit sec ou humide dans les réactions Fenton et photocatalyse. Le matériau sous forme de poudre a montré un taux d'élimination du Rouge Congo de 46% et 64%. Cependant, sous forme de billes, sèches ou humides, le composite est beaucoup moins performant avec des taux d'élimination de (7% et 40%) pour les billes sèches et (18%, 33%) pour les billes humides respectivement.
- Contrairement, la dégradation de la Photo-Fenton est la plus élevée avec les billes sèches et la poudre, atteignant 82%. Tandis que le taux de dégradation est plus faible avec les billes humides à 78%.

La fixation rapide des molécules de Rouge Congo sur le matériau 6% Cu/C-Bt s'explique par l'existence des sites actifs facilement accessibles, c'est-à-dire ceux qui sont localisés à la surface d'adsorbant. Par contre, la fixation plus lente par des billes est probablement due à la diminution du nombre de sites actifs [91].

Résultats Et Discussions

Ceux-ci peuvent signifier que la dispersion homogène de la poudre dans le système réactionnel peut favoriser des réactions plus efficaces. D'autre part, les billes peuvent être facilement récupérées et réutilisées plusieurs fois après la réaction sans perdre leur activité catalytique, cependant, leur surface spécifique plus faible limite l'interaction catalytique avec les POAs.

3- COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE CATALYSEUR

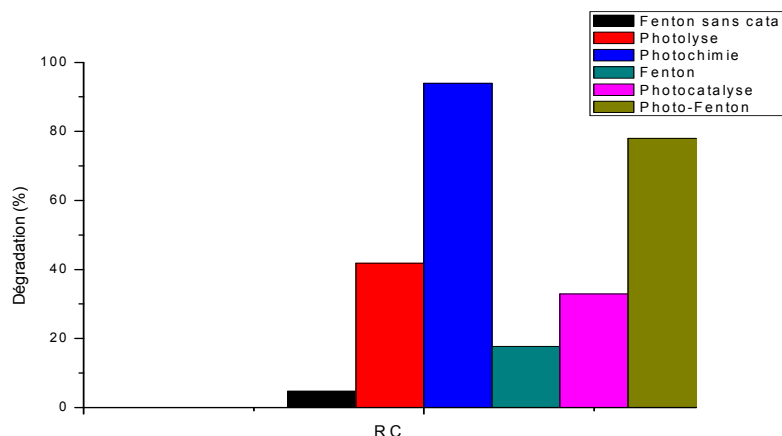


FIGURE III.8 Dégradation de RC en présence et en absence du catalyseur Alg/Cu/C-Bt

Pour comparer l'efficacité catalytique du matériau Cu/C-Bt encapsulé par alginate, les réactions de dégradation de Rouge Congo par les trois procédés POA ont été testées en absence du catalyseur. Les résultats indiquent (Figure III.8) que la présence du catalyseur est significative dans l'élimination de RC par les différents procédés d'oxydation avancée (POA).

4- Recyclage Des Billes Sèches/Humides Par Le Colorant Rouge Congo

Pour une application industrielle, la réutilisation du catalyseur pour plusieurs fois dans une réaction est importante surtout sans perdre son activité catalytique. Pour cela, nous avons effectué la réaction de dégradation de RC par le procédé Photo-Fenton pour quatre cycles en utilisant les billes sèches et humides. Rappelons que le catalyseur a été récupéré et lavé après chaque cycle puis pesé. Les résultats montrés dans la Figure III.9 et la Figure III.10, révèlent que :

- Dans le cas des billes humide, nous avons un meilleur taux d'élimination pour les deux premiers cycles par rapport aux autres cycles, qui ont égale à 78 %. Cependant, ce rendement diminue progressivement au fil des cycles, atteignant de 71 % au troisième cycle, jusqu'à atteindre 48 % à un stade ultérieur, indiquant une baisse significative de l'efficacité du processus de dégradation du colorant RC dans les billes humides. Les résultats montrent que la diminution de la masse des billes humides a entraîné une diminution du pourcentage de dégradation du colorant RC. Cette diminution peut être attribuée au fait que la surface du catalyseur était recouverte par des molécules de colorant adsorbées, ce qui réduit l'intensité lumineuse atteignant la surface du catalyseur [79].

Résultats Et Discussions

- Dans le cas des billes sèches, le taux d'élimination au premier cycle est de 82 %. Ensuite, une augmentation du taux d'élimination est remarquée dans le deuxième et le troisième cycle, atteignant respectivement 92 % et 90 %. Cependant, au quatrième cycle, le taux d'élimination diminue jusqu'à atteindre 40 %. de plus, une augmentation du rendement de RC est accompagnée d'une augmentation de la masse des billes sèches après chaque cycle. Les résultats ont montré que la dégradation augmente dès que le poids des billes sèches augmente puis diminue par la suite, en raison d'une absorption plus élevée du RC et de la présence d'une grande quantité de OH^- [92]. Après trois quatre cycles de photodégradation, les billes ont montré une activité photocatalytique élevée.

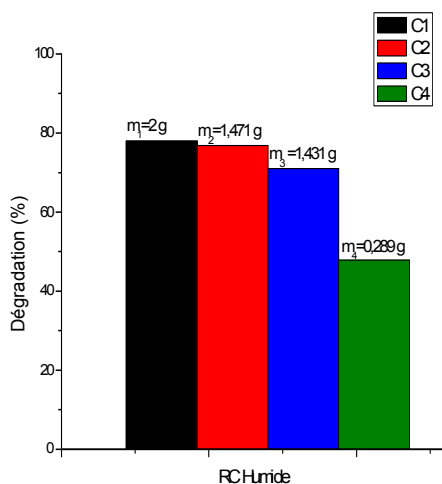


FIGURE III.9 Recyclage de RC par les Billes Humide

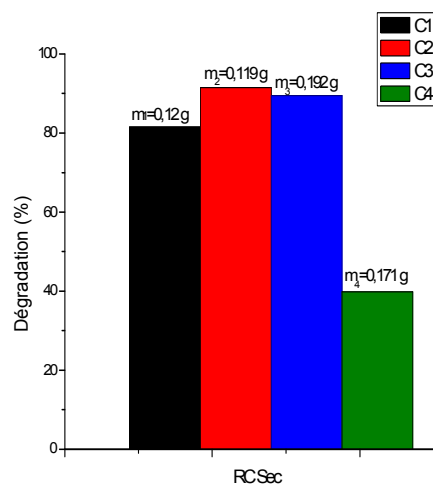


FIGURE III.10 Recyclage de RC par les Billes Sèches

En fait, la masse des billes sèches de catalyseur peut augmenter après chaque recyclage de la Photo Fenton, en raison de l'accumulation de contaminants et de résidus sur la surface des billes. Ces contaminants peuvent être piégés et s'accumuler au fil du temps, ce qui entraîne une augmentation de la masse des billes. Cela peut affecter l'efficacité et la durée de vie du catalyseur. Après plusieurs cycles, plus le lavage, certains composants des billes, tels que des ions métalliques ou des groupes fonctionnels, peuvent être éliminés entraînant une perte de masse. D'où la diminution du taux de dégradation du RC. Pour cela, les billes sèches sont actives pendant trois cycles et les billes humides pendant deux cycles.

2-LES COLORANTS TEXTILES

Etant donnée que les résultats de la dégradation du colorant Rouge Congo (RC) par le procédé Photo-Fenton en présence de 6% Cu/C-Bt encapsulé par alginate, paraissent prometteuses, nous avons pensé à étudier la dégradation des colorants textiles de la Soitine de Nedroma à savoir le Bleu dispersée (BD) et le Rouge Palanile (RP) par le même procédé catalysée par les billes sèches et humides.

Résultats Et Discussions

1- ETUDE D'ADSORPTION DU BD ET RP

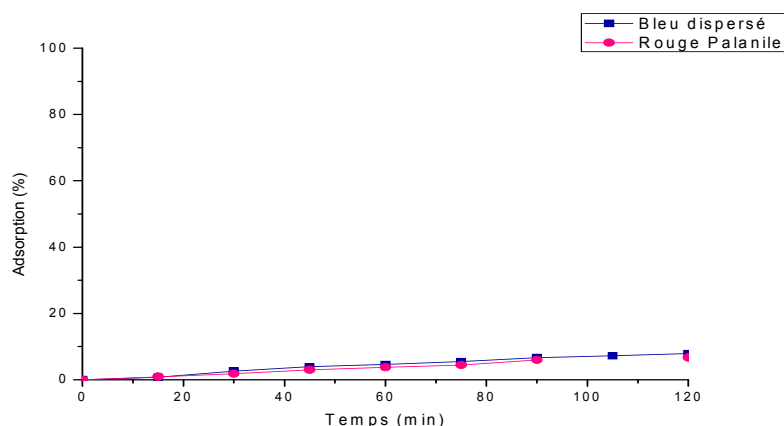


FIGURE III.11 Cinétique d'adsorption du BD et RP par les billes humides

D'après les résultats présentés dans la Figure III.11, l'adsorption du Bleu dispersé (BD) et du Rouge Palanile (RP) sur les catalyseurs Alg/Cu/C-Bt humides est relativement faible, n'atteignant 10%. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes de contact.

2- ETUDE DE LA DEGRADATION DE BD ET RP

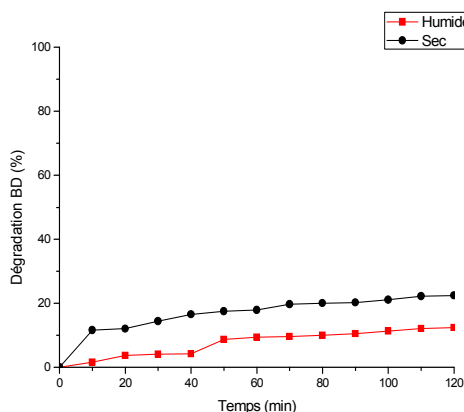


FIGURE III.12 la dégradation du BD par billes sèches/humide

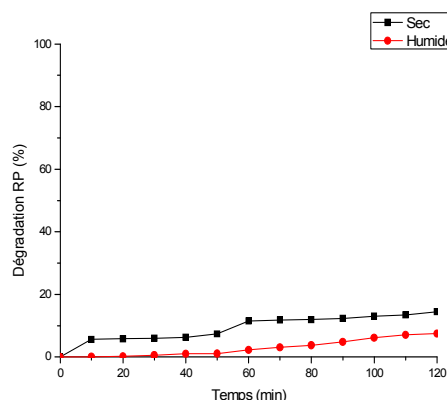


FIGURE III.13 la dégradation du RP par billes sèches/humide

Les résultats montrent que l'utilisation des billes sèches dans la réaction Photo-Fenton a permis une dégradation plus élevée du colorant bleu dispersé atteignant 23 %, vis à vis des billes humide de valeur 13 %.

Concernant le rouge Palanile, la dégradation est atteinte 15 % dans le cas des billes sèches comparé à l'utilisation des billes humides qui n'a atteint que 8 %. Ce faible taux de dégradation pour les deux colorants textiles est peut être due à la complexité des molécules dont nous ne connaissons pas leurs structures.

3- LA REACTION PHOTOCHIMIE DE BD ET RP

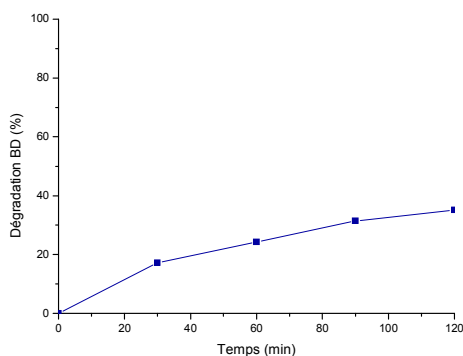


FIGURE III.14 Dégradation de BD par photochimie

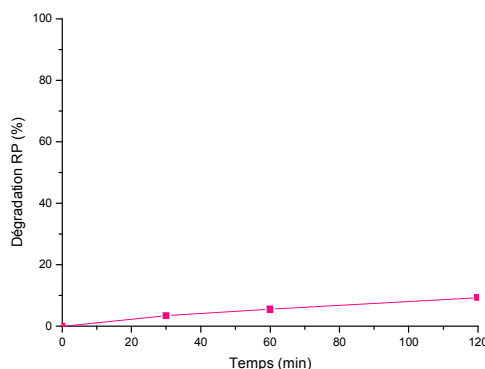


FIGURE III.15 Dégradation de RP par photochimie

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation du Bleu dispersé est égal à 35% en l'absence de catalyseur, tandis qu'en présence de catalyseur, il atteint 23% pour les billes sèches et 13% pour les billes humides. De même, le taux de dégradation du Rouge Palanile est égal à 9% en l'absence de catalyseur, et il atteint 15% pour les billes sèches et 8% pour les billes humides.

4- RECYCLAGE Des Billes Sèches Par Des COLORANTS TEXTILES

Comme les billes sèches présentent une meilleure activité catalytique dans la dégradation des deux colorants textiles par rapport aux billes humides, nous avons passé à l'étude de recyclage des catalyseurs des billes sèches dans les réactions de dégradation des deux polluants textiles. Cette réaction par Photo-Fenton a été répétée jusqu'au quatrième cycle comme le montre les Figure III.16 et Figure III.17.

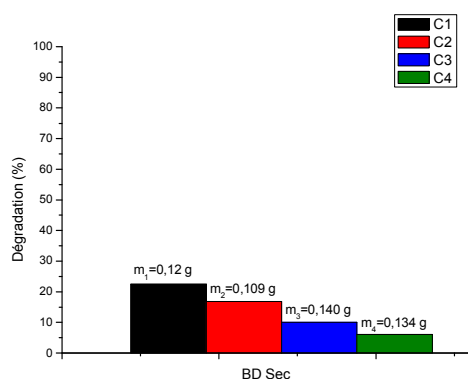


FIGURE III.16 Recyclage de BD par les Billes Sèches

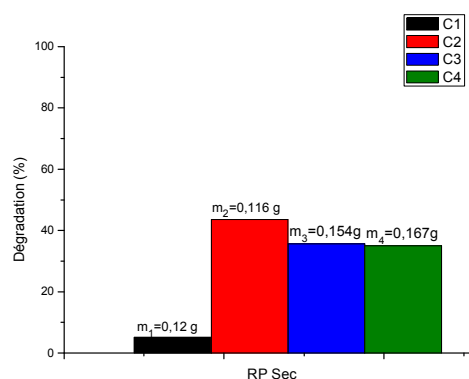


FIGURE III.17 Recyclage de RP par les Billes Sèches

- La Figure III.16 indique que le taux de dégradation du bleu dispersé diminue à partir du deuxième cycle malgré l'augmentation de la masse du catalyseur, ou nous obtenons 17 %, 10 % et 6 % de dégradation pour le deuxième, le troisième et le quatrième cycle respectivement.

Résultats Et Discussions

- La dégradation du colorant Rouge Palanile augmente dans les deuxième, troisième et quatrième cycles par rapport au premier cycle, atteignant respectivement 44%, 36% et 35% (Figure III.17). Notons que la masse du catalyseur augmente après chaque cycle.

A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que le Rouge Palanile possède le même comportement que le Rouge Congo contrairement au Bleu dispersé.

III-COMPARAISON DU PRESENT TRAVAIL AVEC LA LITTERATURE :

Les travaux ultérieurs concernant la dégradation des colorants par les procédés d'oxydation avancée en présence des différents catalyseurs encapsulés, ont été montrés dans le tableau I.5. En comparant nos résultats avec ceux obtenus à partir de la littérature, nous avons utilisé des biomatériaux à base d'argile, cellulose et alginate, composés naturels dans la préparation du Cu/Cellulose-Bentonite encapsulé par alginate, qui s'avèrent efficaces, comme catalyseurs dans la dégradation du Rouge Congo et le Rouge Palanile considéré comme un colorant industriel par le procédé Photo- Fenton. Le taux de dégradation abouti à 90 % après trois cycles et 60 minutes de réactions pour le Rouge Congo et 40 % après trois cycles et 60 minutes de réactions pour le Rouge Palanile.

Conclusion Générale

L'étude effectuée dans ce travail s'inscrit dans le cadre générale de la purification des eaux usées polluées par les résidus des colorants utilisés dans l'industrie textile, par différents procédés d'oxydation avancée à savoir la Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), Photo-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) et la photocatalyse hétérogène ($\text{UV}/\text{Semi-conducteur}$), des techniques très efficaces pour dégrader une large gamme des colorants textiles. Ils permettent de transformer les polluants organiques en composés moins toxiques ou de minéraliser complètement en CO_2 , H_2O . Pour cela, nous avons choisi le Rouge Congo, Rouge Palanile et Bleu dispersé en utilisant un biomatériau Cu/ Cellulose-Bentonite qui est synthétisé par la doctorante MEKIDICHE Bouchra puis passé en encapsulation par l'alginate réalisé par Dr NOURI Loubna et Dr HEMIDOUCHE Sabra affiliées au CRAPC.

Les objectifs de notre étude étaient de démontrer l'efficacité des matériaux encapsulés sous forme des billes sèches et humides dans les procédés d'oxydation avancée afin d'éliminer ces colorants, ainsi de comparer avec les résultats du matériau en poudre. Les billes sèches obtenues ont été caractérisées par deux techniques (la diffraction des rayons X et la méthode de BET).

Nous avons analysé et discuté en détail les résultats obtenus dans notre étude. Les résultats intéressants sont :

- ✓ D'après l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), les pics caractéristiques du matériau catalytique n'ont pas été observés, à l'exception de ceux correspondant à l'alginate. Cela nous permet de déduire que le Cu/C-Bt est bien dispersé à la surface de l'alginate.
- ✓ Isotherme d'adsorption pour le catalyseur Alg/ Cu/C-Bt est de type V avec une boucle d'hystérésis H_3 se qui montre que le matériau est mésoporeux.
- ✓ D'après les résultats, le procédé Photo-Fenton a permis d'atteindre un taux de dégradation du Rouge Congo de 82 %, que le matériau catalytique soit sous forme de poudre ou de billes sèches.
- ✓ Concernant les colorants Rouge Palanile et Bleu Dispersé, le taux de dégradation en présence les billes sèches est meilleure par rapport le Bleu Dispersé via le procédé Photo-Fenton.
- ✓ Les catalyseurs Cu/Cellulose-Bentonite encapsulé par alginate sous forme de billes sèches présentent une meilleure activité pendant trois cycles dans la dégradation des colorants par le procédé Photo-Fenton.

Les résultats obtenus pour la dégradation des polluants textiles en présence des catalyseurs sous forme de matériaux encapsulés sont prometteuse. En revanche, des études plus poussées sont nécessaires pour l'amélioration de ces résultats tels que : la variation de la concentration du polluants, ainsi du catalyseur, modification dans la préparation des billes, changement de l'espèce active, etc....

Références Bibliographiques

- [1] A. Aldalbahi, M.E. El-Naggar, M.H. El-Newehy, M. Rahaman, M.R. Hatshan, T.A. Khattab, *Polymers*, 13 (2021) 155-181.
- [2] S. Gita, A. Hussan, T. Choudhury, *Environ. Ecol*, 35 (2017) 2349-2353.
- [3] T.L. Randrianantoandro, W.A. Rajerison, R.V. Rakotobe, *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 10 (2014) 98-117.
- [4] S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman, A. Jamal, *Science of the total Environment*, 409 (2011) 2987-2992.
- [5] A. Nezamzadeh-Ejhieh, M. Amiri, *Powder Technology*, 235 (2013) 279-288.
- [6] K. Naseem, Z.H. Farooqi, R. Begum, W. Wu, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 219 (2018) 1-13.
- [7] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97 (2021) 111-128.
- [8] Z. Carmen, S. Daniela, *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview*, IntechOpen Rijeka, 2012.
- [9] A. Ahmad, S. Puasa, *Chemical engineering journal*, 132 (2007) 257-265.
- [10] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, *Dyes and pigments*, 47 (2000) 207-218.
- [11] M. Derudi, G. Venturini, G. Lombardi, G. Nano, R. Rota, *European Journal of Soil Biology*, 43 (2007) 297-303.
- [12] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, *Chemical engineering journal*, 94 (2003) 231-239.
- [13] J.H. Mo, Y.H. Lee, J. Kim, J.Y. Jeong, J. Jegal, *Dyes and pigments*, 76 (2008) 429-434.
- [14] M. Rauf, S. Ashraf, S. Alhadrami, *Dyes and pigments*, 66 (2005) 197-200.
- [15] M. Rauf, S.S. Ashraf, *Chemical engineering journal*, 151 (2009) 10-18.
- [16] A. Martins, T. Vasconcelos, C. da Silveira Frank, D. Henriques, K. Kummerer, *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, (2008) 455-466.
- [17] M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, *Water research*, 36 (2002) 2703-2710.
- [18] S. Ahmad, A. Yasin, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 8481-8488.
- [19] S. Khan, A. Malik, *Canadian journal of microbiology*, 62 (2016) 220-232.
- [20] D. Suteu, C. Zaharia, T. Malutan, *Lignin: properties and applications in biotechnology and bioenergy*, (2012) 279-306.
- [21] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209-238.
- [22] A. Farhadi, A. Ameri, S. Tamjidi, *Physical Chemistry Research*, 9 (2021) 211-226.
- [23] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi, A. Maity, *Journal of environmental management*, 191 (2017) 35-57.
- [24] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, *Separation and purification technology*, 150 (2015) 229-242.
- [25] R.V. Kandisa, K.N. Saibaba, K.B. Shaik, R. Gopinath, *Journal of bioremediation and Biodegradation*, 7 (2016) 1-4.
- [26] Z.L. Yaneva, N.V. Georgieva, *International Review of Chemical Engineering*, 4 (2012) 127-146. [27] E.I. Yakupova, L.G. Bobyleva, I.M. Vikhlyantsev, A.G. Bobylev, *Bioscience reports*, 39 (2019) BSR20181415.
- [28] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, *Revue des sciences de l'eau*, 22 (2009) 535-564. [29] A. Tabai, O. Bechiri, H. Ferdenache, M. Abbessi, *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 34 (2017) 1-9.
- [30] M. Saeed, M. Muneer, A.u. Haq, N. Akram, *Environmental Science and Pollution Research*, 29 (2022) 293-311.

Références Bibliographiques

- [31] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *J Mater Environ Sci*, 4 (2013) 239-250.
- [32] S.H. Lin, C.C. Lo, *Water research*, 31 (1997) 2050-2056.
- [33] H. Iboukhoulef, Thèse de Doctorat, in, Université Tizi-Ouzou, 2014.
- [34] M.-J. Liou, M.-C. Lu, J.-N. Chen, *Chemosphere*, 57 (2004) 1107-1114.
- [35] C. Liu, D. Kong, P.-C. Hsu, H. Yuan, H.-W. Lee, Y. Liu, H. Wang, S. Wang, K. Yan, D. Lin, *Nature nanotechnology*, 11 (2016) 1098-1104.
- [36] K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 1048-1059.
- [37] Z. Xie, Y. Zhou, L. Guan, S. Muhammad, Y. Jiang, S. Zhang, C. Yu, Y. Jiao, S. Zhang, Y. Ren, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (2020) 3817-3824.
- [38] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, *journal of materials chemistry c*, 2 (2014) 5247-5270.
- [39] A. Musa, T. Akomolafe, M. Carter, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51 (1998) 305-316.
- [40] A. Rakhshani, *Solid-State Electronics*, 29 (1986) 7-17.
- [41] V. Scuderi, G. Amiard, S. Boninelli, S. Scalese, M. Miritello, P. Sberna, G. Impellizzeri, V. Privitera, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42 (2016) 89-93.
- [42] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, *Chemistry of materials*, 18 (2006) 867-871.
- [43] A.M. Abd-Elnaiem, M.A. Abdel-Rahim, A.Y. Abdel-Latief, A.A.-R. Mohamed, K. Mojsilović, W.J. Stepniowski, *Materials* 14 (2021) 2-13.
- [44] M.J. Siegfried, K.-S. Choi, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) 674-677.
- [45] L. Bouna, Thèse de Doctorat, in, Université de Toulouse, 2012.
- [46] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar, *Research on Chemical Intermediates*, 36 (2010) 361-371.
- [47] R. Qiu, L. Song, Y. Mo, D. Zhang, E. Brewer, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 94 (2008) 183-189.
- [48] K.P. Sapkota, I. Lee, M.A. Hanif, M.A. Islam, J. Akter, J.R. Hahn, *Catalysts*, 10 (2020) 1-16. [49] S. Rasheed, Z. Batool, A. Intisar, S. Riaz, M. Shaheen, R. Kousar, *Desalination Water Treat*, 227 (2021) 330-337.
- [50] I. Khan, I. Khan, M. Usman, M. Imran, K. Saeed, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (2020) 8971-8985.
- [51] G. Sorekine, G. Anduwan, M.N. Waimbo, H. Osora, S. Velusamy, S. Kim, Y.S. Kim, J. Charles, *Journal of Molecular Structure*, 1248 (2022) 1-22.
- [52] M. Aminuzzaman, L.M. Kei, W.H. Liang, Green synthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles using banana peel extract and their photocatalytic activities, in: *AIP conference proceedings*, AIP Publishing, 2017, pp. 1-5.
- [53] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, *Comptes Rendus. Chimie*, 12 (2009) 762-771.
- [54] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angewandte chemie international edition*, 44 (2005) 3358-3393.
- [55] S. Wohlhauser, G. Delepierre, M. Labet, G. Morandi, W. Thielemans, C. Weder, J.O. Zoppe, *Macromolecules*, 51 (2018) 6157-6189.
- [56] C. Miao, W.Y. Hamad, *Cellulose*, 20 (2013) 2221-2262.
- [57] J. George, S. Sabapathi, *Nanotechnology, science and applications*, 8 (2015) 45-54.
- [58] L. Alves, B. Medronho, F.E. Antunes, D. Topgaard, B. Lindman, *Cellulose*, 23 (2016) 247-258.
- [59] A. Etale, A.J. Onyianta, S.R. Turner, S.J. Eichhorn, *Chemical reviews*, 123 (2023) 2016-2048.
- [60] A.D. French, *Cellulose*, 24 (2017) 4605-4609.
- [61] A.C. O'sullivan, *Cellulose*, 4 (1997) 173-207.
- [62] A. Pinkert, K.N. Marsh, S. Pang, M.P. Staiger, *Chemical reviews*, 109 (2009) 6712-6728.
- [63] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 612-626.
- [64] L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Diaz, *Applied Clay Science*, 42 (2008) 8-24.

Références Bibliographiques

- [65] B. Guezzen, M. Didi, B. Medjahed, International Journal of Chemical and Molecular Engineering, 12 (2018) 169-176.
- [66] K. MAROUF, Intercalation d'une argile de type 1: 1 par HDTMA et application la coadsorption de produits pharmaceutiques, in, Université de Mostaganem, 2021.
- [67] N. Peng, D. Hu, J. Zeng, Y. Li, L. Liang, C. Chang, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4 (2016) 7217-7224.
- [68] S.J. Peighambari, O. Aghamohammadi-Bavil, R. Foroutan, N. Arsalani, International Journal of Biological Macromolecules, 159 (2020) 1122-1131.
- [69] A.A. Mohana, M.A. Rahman, M.H. Rahaman, M. Maniruzzaman, S. Farhad, M.M. Islam, M.S.I. Khan, M.Z. Parvez, Reactions, 4 (2023) 342-358.
- [70] M. Baillot, Thèse de Doctorat, in, Université de Bordeaux, 2016.
- [71] S. Giraud, Thèse de Doctorat, in, L'université des sciences et technologies de Lille 2002.
- [72] P. Gacesa, International journal of biochemistry, 24 (1992) 545-552.
- [73] B. Zhu, H. Yin, Bioengineered, 6 (2015) 125-131.
- [74] A. Ashimova, S. Yegorov, B. Negmetzhanov, G. Hortelano, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 7 (2019) 380.
- [75] S. Barreca, S. Orecchio, A. Pace, Applied Clay Science, 99 (2014) 220-228.
- [76] L. Nouri, S. Hemidouche, A. Boudjemaa, F. Kaouah, Z. Sadaoui, K. Bachari, International Journal of Biological Macromolecules, 151 (2020) 66-84.
- [77] H. Kaur, A. Kalia, Microscopy Research and Technique, 84 (2021) 2219-2235.
- [78] Y. Sun, Y. Li, B. Chen, M. Wang, Y. Zhang, K. Chen, Q. Du, Y. Wang, X. Pi, ACS omega, 7 (2022) 41246-41255.
- [79] M. Thomas, G.A. Naikoo, M.U.D. Sheikh, M. Bano, F. Khan, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 327 (2016) 33-43.
- [80] P. Sirajudheen, P. Karthikeyan, M. Basheer, S. Meenakshi, Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2 (2020) 73-82.
- [81] F.S. Irwansyah, A.I. Amal, E.W. Diyanthi, E.P. Hadisantoso, A.R. Noviyanti, D.R. Eddy, R. Risdiana, ASEAN Journal of Science and Engineering, 4 (2024) 61-70.
- [82] F. Ambroz, T.J. Macdonald, V. Martis, I.P. Parkin, Small methods, 2 (2018) 1800173.
- [83] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Pure and applied chemistry, 87 (2015) 1051-1069.
- [84] F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier, Chim. Nouv, 116 (2014) 1-12.
- [85] M.S.H. Akash, K. Rehman, Essentials of pharmaceutical analysis, Springer, 2020.
- [86] S. Liu, Y. Li, L. Li, Carbohydrate polymers, 160 (2017) 62-70.
- [87] A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli, International Journal of Biological Macromolecules, 124 (2019) 854-862.
- [88] P. Oancea, V. Meltzer, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 44 (2013) 990-994.
- [89] B. Belhafaoui, A. Aziz, E.H. Elandalousi, M.S. Ouali, L.C. De Ménorval, Journal of hazardous materials, 169 (2009) 831-837.
- [90] A. Buthiyappan, A.R. Abdul Aziz, W.M.A. Wan Daud, Reviews in Chemical Engineering, 32 (2016) 1-47.
- [91] N. CHENNA, Thèse de Doctorat, in, Université Ibn Khaldoun-TIARET-, 2021.
- [92] M.T. Taghizadeh, V. Siyahi, H. Ashassi-Sorkhabi, G. Zarrini, International Journal of Biological Macromolecules, 147 (2020) 1018-1028.

Résumé

L'utilisation croissante des colorants synthétiques dans divers secteurs comme l'industrie textile, l'imprimerie et les cosmétiques pose des risques pour la santé et l'environnement. Dans ce contexte, nous avons étudié l'efficacité des billes de composite (alginate/Cu/Cellulose Bentonite) par rapport à un matériau en poudre (6% Cu/Cellulose-Bentonite) pour dégrader les colorants textiles des rejets industriels via des procédés d'oxydation avancés. Les résultats montrent que le catalyseur encapsulé dans l'alginate est stable et très efficace pour le colorant Rouge Congo, atteignant jusqu'à 90% d'élimination après trois cycles de recyclage par le procédé Photo-Fenton, démontrant une forte activité photocatalytique vis à vis des poudres. Ces billes sèches ont été caractérisées par deux techniques, la diffraction des rayons X et la méthode de BET, qui montrent une dispersion de l'alginate sur la surface faible du matériau mésoporeux.

Abstract

The increasing use of synthetic dyes in various sectors such as the textile industry, printing, and cosmetics poses risks to health and the environment. In this context, we studied the effectiveness of composite beads (alginate/Cu/Cellulose-Bentonite) compared to a powdered material (6% Cu/Cellulose-Bentonite) for degrading textile dyes from industrial waste through advanced oxidation processes. The results show that the catalyst encapsulated in alginate is stable and highly effective for the Congo Red dye, achieving up to 90% removal after three recycling cycles via the Photo-Fenton process, demonstrating strong photo catalytic activity compared to the powders. These dry beads were characterized by two techniques, X ray diffraction and the BET method, which show the dispersion of alginate on the low surface area of the mesoporous material.

ملخص

استخدام الأصباغ الاصطناعية بشكل متزايد في مختلف القطاعات مثل صناعة النسيج والطباعة ومستحضرات التجميل يشكل مخاطر على الصحة والبيئة. في هذا السياق، قمنا بدراسة فعالية الكرات المركبة (ألجينات/نحاس/سليولوز-بنتونيت) مقارنة بمادة مسحوقية (6% نحاس/سليولوز-بنتونيت) لتحلل الأصباغ النسيجية من النفايات الصناعية عبر عمليات الأكسدة المتقدمة. تظهر النتائج أن المحفز المغلف بالألجينات مستقر وفعال للغاية بالنسبة للصبغة الحمراء الكونغولية، حيث يصل إلى 90% من الإزالة بعد ثلاث دورات من إعادة التدوير عبر عملية فوتو-فونتون، مما يظهر نشاطاً فوتوكاتاليتيكياً قوياً مقارنة بالمساحيق. تم توصيف هذه الكرات الجافة بواسطة تقنيتين، حيود الأشعة السينية وطريقة BET، التي تظهر تشتت الألجينات على سطح المادة المسامية الضئيلة.

