



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : CHIMIE APPLIQUEE

Par :

Mr. MEKIDICHE Mounir

Sur le thème

Matériaux nanostructurés de type hybrides : études des propriétés physico-chimiques et applications catalytiques

Soutenue publiquement le 10 / 03/ 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme KHALDI Khadîdja	MRA	(CRAPC)	Directrice de thèse
Mme KERMAD Amina	MRA	(CRAPC)	Examinatrice
Mr. SASSI Mohamed	Professeur	Université Oran 1	Examineur
Mr. CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

2023-2024

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

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance infinie, je dédie ce modeste travail à ceux qui, par-delà les mots, je ne pourrais jamais assez remercier ni exprimer tout mon amour et ma gratitude :

*À mon cher père, **Habib**,*

À celui qui a toujours été ma plus grande source d'inspiration, de soutien et d'amour inconditionnel. Ta présence bienveillante dans ma vie a été la lumière qui a éclairé mon chemin vers la réussite. Tes encouragements constants, tes prières sincères et ta sagesse infinie m'ont guidé à chaque étape de ce voyage académique.

*À ma chère mère, **Amina**,*

À toi qui as été ma source de réconfort, de soutien et de force inébranlable tout au long de ce voyage académique. Tes sacrifices silencieux, ta gentillesse infinie et ton amour inconditionnel m'ont inspiré et motivé à poursuivre mes rêves.

*À mes sœurs bien-aimées, **Imane et Bouchra**,*

À vous qui avez toujours été mes partenaires de soutien, mes complices de rire et mes piliers dans les moments difficiles. Votre présence dans ma vie a été une bénédiction inestimable, et je suis reconnaissant pour chaque instant que nous avons partagé ensemble.

*À mon cher petit neveu **El-habib**,*

À toi qui illumines nos vies de ton sourire radieux, de ta joie contagieuse et de ton esprit vif. Tu es un rayon de soleil dans notre famille, apportant toujours avec toi une énergie positive et un bonheur sans fin.

*À chaque membre de ma vaste famille **Mekidiche et Houalef**,*

*À toute l'équipe et aux **amis** du laboratoire LCSCO*

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu pour nous avoir donné la force et la patience qui nous ont permis de mener à terme ce travail ;

*Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au **Laboratoire de Catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO)** de l'université Aboubekr Belkaid-Tlemcen dirigé par Mr **ZIANI-CHERIF Chawki**, professeur à l'Université de Tlemcen ;*

*Tout d'abord, je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, **Mme KHALDI Khadidja**, maitre de recherche A au CRAPC, pour sa guidance experte, son soutien inconditionnel et sa patience tout au long de ce voyage académique. Ses conseils avisés, sa disponibilité et son engagement ont été d'une valeur inestimable pour la réussite de ce travail ;*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr. CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour son soutien, ses conseils avisés et son dévouement tout au long de mon parcours académique. Sa présence bienveillante et ses encouragements ont été des éléments essentiels de mon cheminement intellectuel. Son expertise et son dévouement ont été une source d'inspiration constante pour moi, et j'ai eu la chance de bénéficier de ses connaissances et de son expérience ;*

*Je remercie vivement **Mr. BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance ;*

*Je suis profondément reconnaissant à **Mr SASSI Mohamed**, Professeur à l'université d'Oran, pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de juger ce travail et en honorant de sa présence ma soutenance ;*

*Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait **Mme KERMAD Amina**, maitre de recherche A au CRAPC pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail ;*

*Je suis également reconnaissant envers **Mr. CHOUKCHOU-BRAHAM.A** pour avoir accepté d'être l'un de mes examinateurs lors de la soutenance de ma thèse de doctorat ;*

*Je remercie les ingénieurs **Mme MOKRI Fatima**, **Mme BOUAYED Souhila**
et Mr NEGADI Sofiane pour leur soutien et leur compréhension.*

Mes collègues de laboratoire et mes amis ; Méritent également une mention spéciale pour leur collaboration, leur camaraderie et leurs discussions stimulantes qui ont nourri ma réflexion et mon apprentissage.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

LISTE DES ABREVIATIONS

[CR]	Concentration du rouge congo (mol/L)
A	Coefficient d'absorption diffuse
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
BC	Bande de conduction
BM	Bleu de Méthylène
BV	Bande de valence
C ₀	Concentration du RC après 30min de réaction
Cat	Catalyseur
CEC	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
C _t	Concentration du RC au temps t
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
e ⁻ /h ⁺	Paire électron/trou
E°	Potentiel redox
EDC	1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
E _g	Bande interdite (eV)
EOR	Espèces d'oxygène hautement réactives
GGG	Triglycine, Glycyl-Glycyl-Glycine
GGH	Glycyl-Glycyl-Histidine
h ⁺	Trous
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
HO ₂ [°]	Radicaux hydroperoxydes
Hv	Energie du photon
IR	Analyse Infra- rouge
K10	Montmorillonite K10
K _{app}	Constante de vitesse de réaction (min ⁻¹)
M	Métal de transition
m (cat.)	Masse du catalyseur

LISTE DES ABREVIATIONS

MEB-EDX	Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X
MO	Méthyle Orange
Mt	Montmorillonite
Mt-NH	Montmorillonite-APTES
NHS	N-Hydroxysuccinimide
NMF	N-Méthylformamide
O ₂ ^{•-}	Radicaux superoxydes
OH [•]	Radicaux hydroxyles
pH	Potentiel hydrogène
pKa	Constante d'équilibre de dissociation de l'acide
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
R ²	Facteur de corrélation
RC	Rouge Congo
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
SC	Semiconducteur
SO ₄ ⁻	Radical sulfate
SP	Sous-produit
t ½	Temps de demi-vie (min)
THF	Tetrahydrofuran
T-O	Réarrangement du feuillet tétraédrique suivi par une octaédrique
T-O-T	Réarrangement des deux feuillets tétraédriques séparées par une octaédrique
UV	Lumière ultraviolette
UV-Vis	Analyse Ultra-Violet-Visible
UV-Vis en RD	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse
V _{H2O2}	Volume du H ₂ O ₂ (µL)
X _i	Variables du plan factoriel

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- Figure I-1** Comparaison entre les rejets d'effluents de teinture de diverses industries.
- Figure I-2** Structure d'un colorant azoïque.
- Figure I-3** Structure d'un colorant anthraquinonique.
- Figure I-4** Structure d'un colorant indigoïde.
- Figure I-5** Structure d'un colorant triphénylméthane.
- Figure I-6** Structure d'un colorant nitrosé.
- Figure I-7** Structure d'un colorant thiazine.
- Figure I-8** Les divers domaines d'utilisation de l'eau en Algérie.
- Figure I-9** Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.
- Figure I-10** Mécanisme de dégradation proposé pour le Fenton hétérogène.
- Figure I-11** Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur.
- Figure I-12** Représentation de : a) couche tétraédrique, b) la base hexagonale de couche tétraédrique.
- Figure I-13** Couche octaédrique.
- Figure I-14** Couche octaédrique : (a) = tri-octaédrique ; (b) = di-octaédrique.
- Figure I-15** Assemblage des feuilles tétraédriques et octaédriques dans une argile (TOT).
- Figure I-16** Structure de la kaolinite et disposition du tétraèdre Si – O dans la kaolinite.
- Figure I-17** Structure de l'illite.
- Figure I-18** Modèle structurel de la chlorite.

LISTE DES FIGURES

- Figure I-19** Structure des smectites.
- Figure I-20** Greffage de l'APTES sur la surface argileuse.
- Figure I-21** Structures des acides aminés.
- Figure I-22** Formes ioniques des acides aminés selon le pH de la solution.
- Figure I-23** Structure de Glycyl-Histidine.
- Figure I-24** Activation de la terminaison carboxylique du peptide par EDC/ NHS.
- Figure I-25** Greffage de peptide sur la terminaison NH d'APTES.
- Figure I-26** Complexation métallique avec le peptide sur la Mt K10 : a) GGG, b) GGH.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

- Figure II-1** Schéma des étapes de synthèse de différents catalyseurs modifiés par des complexes à base de GGG.
- Figure II-2** Schéma des différents catalyseurs synthétisés par complexation ; K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu, K10-NH-H-Cu.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

- Figure III-1** Spectres infrarouges en transmission de différents matériaux.
- Figure III-2** Diffractogrammes de différents matériaux synthétisés.
- Figure III-3** Isothermes d'adsorption désorption de N₂ de différents matériaux argileux.
- Figure III-4** Courbes thermogravimétriques des différents matériaux.

LISTE DES FIGURES

- Figure III-5** Spectres UV-Vis en RD des poudres préparées et leur déconvolution.
- Figure III-6** Micrographes des matériaux ; (a-b) K10, (c-d) K10-NH-G-Fe.
- Figure III-7** Courbe d'étalonnage du fer.
- Figure III-8** Spectres infrarouges d'absorption de la pyridine sur les matériaux argileux préparés.
- Figure III-9** Spectre UV-Vis du colorant rouge Congo en solution.
- Figure III-10** Cinétique d'adsorption de rouge Congo en utilisant le matériau K10-NH-G-Fe.
- Figure III-11** Réaction blanche (Fenton blanc, photolyse, photochimie).
- Figure III-12** Dégradation du rouge Congo par les différents POA utilisant le matériau K10-NH-G-Fe.
- Figure III-13** $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps des différents POA utilisant le matériau K10-NH-G-Fe.
- Figure III-14** La cinétique de l'efficacité de dégradation de divers colorants en présence du catalyseur K10-NH-G-Fe.
- Figure III-15** Cycles de dégradation du RC en présence de K10-NH-G-Fe.
- Figure III-16** Diffractogrammes de l'échantillon K10-NH-G-Fe : (a) vue de la région 2-80° en 2 θ ; (b) zoom de la région 2-9°.
- Figure III-17** Représentation du : (a) spectres infrarouges du K10-NH-G-Fe avant son utilisation pour la photodégradation et après les 2^{ème} et 3^{ème} cycles de photodégradation, (b) zoom de la région 2000-1400 cm⁻¹ (c) zoom de la région 2800-3100 cm⁻¹.
- Figure III-18** Diagramme de Pareto des effets.
- Figure III-19** Courbe de niveau et surface 3D et cartes de contour montrant l'efficacité de dégradation du colorant RC en fonction de : (a) masse de catalyseur et volume de H₂O₂, (b) pH et concentration de rouge Congo.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

- Figure IV-1** Spectres infrarouges en transmission de différents matériaux synthétisés.
- Figure IV-2** Diffractogrammes de différents matériaux synthétisés.
- Figure IV-3** Isothermes d'adsorption désorption de N₂ de différents matériaux.
- Figure IV-4** Micrographes des matériaux ; (a) K10, (b) K10-NH-G-Co et (c) K10-NH-G-Ni.
- Figure IV-5** Courbes d'étalonnage des différents éléments (Ni, Co).
- Figure IV-6** Cinétique d'adsorption de rouge Congo en utilisant les matériaux complexés avec le Nickel et Cobalt.
- Figure IV-7** Dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton-Like utilisant les différents matériaux.
- Figure IV-8** Cinétique de dégradation du rouge Congo par photocatalyse utilisant les différents catalyseurs synthétisés.
- Figure IV-9** Cinétique de dégradation du rouge Congo par photo-Fenton-Like utilisant les différents catalyseurs synthétisés.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

- Figure V-1** Les spectres IR de différents matériaux ; a) matériaux hybrides, b) matériau inorganique.
- Figure V-2** Les diffractogrammes DRX des différents matériaux (a) matériaux hybrides –avec le zoom de l'intervalle 2°-8°, (b) matériaux inorganiques.

LISTE DES FIGURES

- Figure V-3** Les isothermes d'adsorption désorption de N₂ des différents matériaux.
- Figure V-4** Courbes ATG/DTG de différents matériaux.
- Figure V-5** Courbes de τ_{auc} de $(\alpha h\nu^{1/2})$ en fonction de $(h\nu)$ pour différents matériaux synthétisés.
- Figure V-6** Courbes des différents matériaux ; a) absorbance, b) réflectance.
- Figure V-7** Micrographes MEB de (a) K10, (b) K10-NH-Cu (c) K10-NH-G-Cu, (d) K10-NH-H-Cu, et (e) K10-Cu.
- Figure V-8** Cinétique d'adsorption de rouge Congo en utilisant les différents matériaux.
- Figure V-9** Dégradation du RC utilisant les différents matériaux par réaction de Fenton-Like.
- Figure V-10** Bandes UV-Visible de différents matériaux utilisant le processus Fenton-Like.
- Figure V-11** Formation du sous-produit majeur jaune au cours du processus de Fenton-Like.
- Figure V-12** Dégradation du RC utilisant les différents matériaux par la photocatalyse.
- Figure V-13** Bandes UV-Visible de différents matériaux utilisant la photocatalyse.
- Figure V-14** Dégradation du RC au cours du processus de photocatalyse.
- Figure V-15** Tracés cinétiques du pseudo-zéro ordre, du premier ordre et du second ordre pour le Fenton-Like ; (a, c et e) et la photocatalyse (b, d et f) par différents matériaux.
- Figure V-16** Cycles de dégradation de RC en présence des deux matériaux K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu.
- Figure V-17** Résultats IR après recyclage catalytique ; a) K10-NH-H-Cu, b) K10-NH-G-Cu.
- Figure V-18** Résultats DRX après recyclage catalytique ; a) K10-NH-H-Cu, b) K10-NH-G-Cu.

Mécanisme proposé de dégradation du rouge Congo en présence de matériaux à base d'argile modifiée par des complexes peptidiques

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Mécanisme proposé pour la photocatalyse.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- Tableau I-1** Les principaux groupes chromophores et auxochromes.
- Tableau I-2** Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.
- Tableau I-3** Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles.
- Tableau I-4** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.
- Tableau I-5** Groupes des argiles.
- Tableau I-6** Propriété des argiles.
- Tableau I-7** Propriétés de la molécule APTES.
- Tableau I-8** Propriétés des tripeptides GGG et GGH.
- Tableau I-9** Propriétés des molécules EDC et NHS.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

- Tableau II-1** Propriétés des produits utilisés.
- Tableau II-2** Conditions opératoires employées dans la synthèse des divers catalyseurs.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

- Tableau III-1** Distance basale des différents matériaux.
- Tableau III-2** Propriétés texturales des matériaux argileux.
- Tableau III-3** Propriétés optiques des matériaux préparés.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau III-4** Analyse EDX des matériaux argileux.
- Tableau III-5** Les étalons du fer.
- Tableau III-6** Les données quantitatives d'acidité des sites acides de Brønsted et de Lewis.
- Tableau III-7** Valeurs cinétiques de la photodégradation : K_{app} , le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les valeurs R^2 pour différentes réactions des POA.
- Tableau III-8** Quantification SAA des ions Fe lixivié pendant l'expérience de recyclage.
- Tableau III-9** Facteurs et niveaux étudiés.
- Tableau III-10** Matrice du plan expérimental et résultats expérimentaux de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du RC (%).
- Tableau III-11** Analyse de la variance [Somme partielle des carrés - Type III].

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

- Tableau IV-1** Distance basale des différents matériaux.
- Tableau IV-2** Propriétés texturales et structurales des matériaux argileux.
- Tableau IV-3** Analyse EDX des matériaux argileux.
- Tableau IV-4** Les étalons des éléments du nickel et du cobalt.
- Tableau IV-5** Teneur réelle des différents matériaux.
- Tableau IV-6** Quantification par spectrométrie d'absorption atomique des ions lixiviés pendant les POA.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

- Tableau V-1** Distance basale des différents matériaux.
- Tableau V-2** Propriétés texturales des matériaux.
- Tableau V-3** Propriétés optiques des matériaux préparés.
- Tableau V-4** Taux réel de cuivre dans les différents matériaux.
- Tableau V-5** Données cinétiques de dégradation : K_{app} , demi-vie et valeurs R^2 pour les processus de Fenton-Like et de photocatalyse.
- Tableau V-6** Quantification par spectrométrie d'absorption atomique des ions Cu lixivié pendant l'expérience de recyclage.

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Étude Bibliographique.....	5
1 Généralités sur la pollution de l'eau causée par les colorants.....	6
1.1 Historique des colorants	6
1.2 Classification des colorants	7
1.2.4 Effet des colorants sur l'environnement et toxicité.....	11
1.3 Pénurie d'eau.....	12
2 Méthodes de traitement des colorants	13
2.1 Méthodes physiques.....	13
2.3 Méthodes chimiques	15
2.4 Les procédés d'oxydation avancée	17
2.4.1 Les procédés d'oxydation avancée homogènes.....	18
2.5 Les procédés d'oxydation avancée hétérogènes	19
2.5.1 Fenton et Fenton-like hétérogène	19
2.5.2 Photocatalyse.....	21
2.5.3 Procédé photo-Fenton.....	23
3 Matériaux hybrides.....	23
3.1 État de l'art	23
3.2 Les argiles.....	25
3.3 Montmorillonite K10.....	33
3.4 Montmorillonite en Algérie	34
3.5 Organo-greffage des argiles.....	35
3.5.1 Molécule APTES.....	35
3.5.2 La réaction de silylation de l'APTES.....	36

SOMMAIRE

3.6	Les peptides	39
3.6.1	Activation de la terminaison acide de peptide.....	41
3.7	Complexation d'ions métalliques avec les peptides	43
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes		47
1	Préparation des matériaux	48
1.1	Produits utilisés.....	48
1.2	Préparation des catalyseurs.....	49
1.2.1	Fonctionnalisation de K10 par APTES	49
1.2.2	Immobilisation de peptides	49
1.2.3	Complexation des métaux de transition (Fe, Ni, Co, Cu) avec les peptides	50
1.2.4	Complexation du cuivre avec les terminaisons NH ₂ de la surface de K10-NH	52
1.2.5	Imprégnation du cuivre sur la K10.....	53
2	Techniques de caractérisation des matériaux	53
2.1	Analyse élémentaire des métaux par spectroscopie d'absorption Atomique.....	53
2.2	Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X	54
2.3	Diffraction des rayons X.....	54
2.4	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse.....	54
2.5	Adsorption-désorption de N ₂	54
2.6	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	55
2.7	Adsorption désorption de pyridine	55
2.8	Analyse thermique gravimétrique.....	55
3	Dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée.....	56
3.1	Fenton	56
3.2	Photocatalyse	57

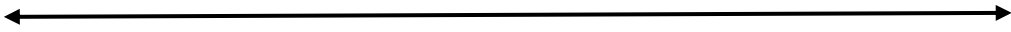
SOMMAIRE

3.3	Photo-Fenton	57
3.4	Analyses UV-Visible du liquide	57
CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo.....		
59		
1	Caractérisation.....	60
1.1	Analyse infrarouge.....	60
1.2	Diffraction des rayons X.....	61
1.3	Adsorption désorption de N ₂	63
1.4	Analyse thermique gravimétrique.....	64
1.5	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse.....	67
1.6	Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X	69
1.7	Analyse d'absorption atomique	70
1.8	Acidité par adsorption de pyridine	72
2	Évaluation de l'activité catalytique par les procédés d'oxydation avancée (POA)	73
Conclusion.....		
88		
CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo		
90		
1	Caractérisation.....	91
1.1	Analyse infrarouge.....	91
1.2	Diffraction des rayons X.....	92
1.3	Adsorption désorption de N ₂	93
1.4	Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X	94
1.5	Analyse d'absorption atomique	95
2	Évaluation de l'activité catalytique par les procédés d'oxydation avancée	97

SOMMAIRE

Conclusion.....	101
CHAPITRE V :_Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo	102
1 Caractérisation.....	103
1.1 Analyse infrarouge.....	103
1.2 Diffraction des rayons X.....	105
1.3 Adsorption désorption de N ₂	107
1.4 Analyse thermique gravimétrique.....	109
1.5 Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse.....	111
1.6 Microscopie électronique à balayage.....	113
1.7 Analyse d'absorption atomique	114
2 Évaluation de l'activité catalytique par les procédés d'oxydation avancée	115
Conclusion.....	129
Mécanisme proposé de dégradation du rouge Congo	130
Conclusion Générale	132
Références Bibliographiques.....	136

Introduction Générale



Introduction Générale

Introduction générale

Compte tenu de leur grand pouvoir oxydant, les procédés d'oxydation avancée (POA) se démarquent comme des méthodes hautement efficaces pour la dégradation des composés organiques et les polluants. Ces procédés engendrent la formation d'espèces hautement réactives permettant une minéralisation complète de la plupart des matières organiques en CO₂, eau et ions inorganiques dans des conditions de température et de pression douces [1, 2]. En particulier, le procédé hétérogène de Fenton [3], la photocatalyse [4] et le photo-Fenton ont attiré une attention considérable due à leur rentabilité inhérente, de leur respect de l'environnement, et de leurs applications pratiques prometteuses dans le traitement des eaux usées et la remédiation environnementale.

Une stratégie clé pour améliorer l'efficacité des POA est le développement de catalyseurs efficaces. La conception et la fabrication de nouveaux matériaux dotés d'une haute performance catalytique grâce à des méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement représentent un défi majeur dans la recherche contemporaine [5, 6].

À cet égard, la modification des matériaux nanostructurés par des espèces organiques a montré un grand potentiel. La combinaison des propriétés de certaines molécules organiques et de composés minéraux dans un seul matériau peut sans aucun doute apporter des réponses pertinentes à certains problèmes sociétaux liés au domaine de l'environnement [7].

La montmorillonite (Mt) - une argile smectique de phyllosilicate 2:1 - est incluse parmi les matériaux nanostructurés de choix pour la préparation d'organoargile en raison de son faible coût, de sa capacité d'adsorption élevée, de sa grande surface spécifique, de sa capacité d'échange ionique, de sa biocompatibilité, de sa propriété de gonflement et de son espace interlamellaire élevé, qui constitue environ 90 % de la surface totale de l'argile [8].

La modification organique des surfaces de Mt améliore les propriétés physiques et chimiques de l'argile, y compris la surface spécifique, la porosité et l'hydrophobicité. La fixation covalente de groupes organiques fonctionnels s'est avérée être une méthode efficace pour modifier la surface de la montmorillonite par rapport à la physisorption et à l'échange cationique. La molécule 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est un agent chimique largement utilisé pour la modification de la Mt [9-14] à cause de leur grand pouvoir a formé des triples liaisons par la réaction de silylation favorisant la stabilité thermique et mécanique. La surface résultante après le greffage de l'aminosilane (recouverte de groupes NH₂) est

Introduction Générale

adaptée pour se lier avec des espèces réactives secondaires selon les besoins. Cette surface semble être un bon support solide pour de nombreuses applications telles que l'immobilisation d'enzymes [15], les systèmes d'administration de médicaments [16], les nanocomposites polymères [17], l'adsorption d'ions métalliques lourds [18], et la préparation de catalyseurs hétérogènes efficaces dans divers types de réactions [19], y compris la dégradation de colorants [20].

Dans ce cadre, le choix de l'espèce appropriée à immobiliser sur la surface de la Mt modifiée avec l'APTES est un point crucial. Les peptides sont une classe de ligands très attrayante, car ils peuvent complexer de manière efficace et spécifique une grande variété d'ions métalliques. De manière significative, les peptides tels que la triglycine (GGG) [21] et la glycyl-glycyl-histidine (GGH) [22] se sont révélés être des options particulièrement robustes pour la coordination avec les ions métalliques tels que le fer, le cuivre, le cobalt et le nickel, expliquant l'utilisation de ces complexes dans plusieurs domaines d'application [22-27]. Ces ligands facilitent non seulement des voies de transfert d'électrons efficaces [22, 28], mais établissent également des sites oxydatifs nécessaires à la dégradation des polluants, améliorant l'activité catalytique globale des complexes [29-31].

Dans une quête de développement de matériaux hybrides à faible coût et respectueux de l'environnement pour l'élimination des polluants organiques et la remédiation de l'eau, la combinaison des avantages de la Mt en tant que support et des peptides complexés avec les métaux de transitions en tant que site actif semble être un bon choix.

Nous proposons ici une méthode simple, écologique et efficace pour la préparation des nouveaux matériaux hybrides dont certains sont multifonctionnels. La stratégie appliquée repose sur l'immobilisation de peptide sur la montmorillonite, préalablement fonctionnalisée avec APTES puis le complexé avec des ions des métaux de transitions. Les matériaux obtenus sont ensuite examinés pour la dégradation des colorants organiques dans l'eau.

Ce travail de thèse est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les différents types de colorants, leurs effets néfastes sur l'homme et l'environnement, les méthodes de traitement conventionnelles, et la nécessité de s'orienter vers les procédés d'oxydation avancée. Il offre également un aperçu sur les argiles, les propriétés structurales de la montmorillonite. De plus,

Introduction Générale

il explore le processus de greffage de l'aminosilane et l'immobilisation des complexes métal-peptide sur l'organoargile.

Au cours du deuxième chapitre, nous montrons la description des conditions de caractérisation utilisées, ainsi que les différentes méthodes expérimentales employées dans la préparation des catalyseurs et les modes opératoires de dégradation des polluants organiques.

Dans le troisième chapitre, nous montrons, d'une part, les caractérisations effectuées sur le catalyseur de fer complexé par la triglycine immobilisée sur l'argile (IR, DRX, adsorption-désorption de N₂, MEB-EDX, SAA, ATG, acidité par adsorption de pyridine et UV-Vis en RD), et d'autre part, l'évaluation de son activité catalytique dans la dégradation du rouge Congo par POA. Le chapitre inclut aussi un recyclage catalytique et l'établissement d'un plan factoriel complet pour déterminer les conditions expérimentales les plus favorables à la dégradation.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude comparative visant à évaluer l'influence des métaux de complexation (Co, Ni) sur la triglycine dans la réaction de dégradation du rouge Congo en utilisant des procédés d'oxydation avancés. Les catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques d'analyse afin de suivre les étapes de synthèse.

Le cinquième chapitre explore l'influence des peptides de complexation (GGG, GGH) sur la réaction de dégradation du rouge Congo à travers les procédés d'oxydation avancée.

CHAPITRE I



Étude Bibliographique

1 Généralités sur la pollution de l'eau causée par les colorants

1.1 Historique des colorants

Depuis l'aube de l'histoire humaine, l'utilisation des colorants s'est étendue à tous les aspects de notre quotidien, trouvant leur place dans la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, et bien d'autres domaines. Jusqu'au milieu du 19^{ème} siècle, les colorants utilisés étaient exclusivement d'origine naturelle. On recourait à des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre, ainsi qu'à des colorants organiques naturels, principalement dans l'industrie textile. Ces derniers étaient tous des composés aromatiques provenant majoritairement de sources végétales, comme l'alizarine et l'indigo et qui sont utilisés principalement par les égyptiens pour teindre leurs tissus [32].

L'ère des colorants synthétiques a débuté en 1856, lorsque le chimiste anglais W, H, Perkin, dans sa quête pour synthétiser artificiellement la quinine pour traiter la malaria, a créé la première matière colorante synthétique, connue sous le nom de "mauve" (aniline, colorant basique)[33]. Cette découverte a été brevetée par Perkin et a conduit à l'établissement d'une chaîne de production, rapidement suivie par d'autres initiatives similaires. De nouveaux colorants synthétiques ont commencé à faire leur apparition sur le marché, un processus largement stimulé par la révélation de la structure moléculaire du benzène par Kékulé en 1865 [34]. En conséquence, au tournant du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques avaient presque entièrement remplacé leurs homologues naturels à cause de leurs coûts moins chers, leur vaste gamme de nouvelle couleur et leurs propriétés très intéressantes [35].

La production mondiale de colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes par an, principalement consommée par les industries textiles. Celles-ci rejettent environ 54 % des effluents, comparativement aux autres secteurs industriels [36] (figure I-1). De plus, il est à noter que la consommation des colorants par les industries textiles algérienne est estimée par 4012 tonnes/ an avec un total de 4 808 700 m³/an en eau à partir des réseaux de distribution publics et 763000 m³/an à partir de puits de forage [37].

Celons la couleur index [38], il y a approximativement 8000 colorants synthétiques répertoriés chimiquement, sous près de 40000 dénominations commerciales, chaque colorant est classifié selon le nom de code qui identifie sa classe, sa teinte spécifique avec un numéro séquentiel, par exemple la couleur index de rouge Congo est (C,I, 22120).

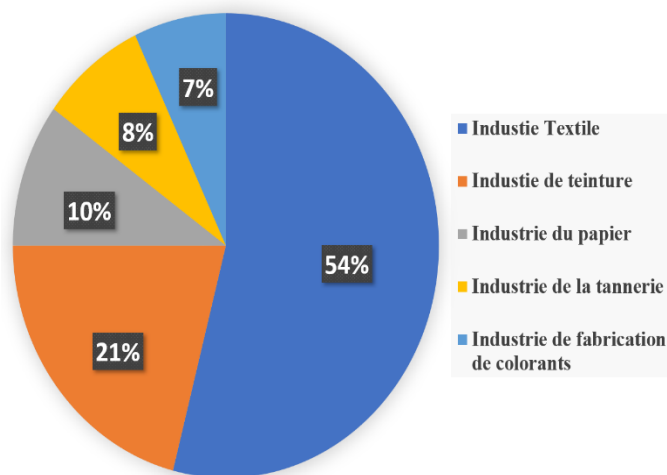


Figure I-1 : Comparaison entre les rejets d'effluents de teinture de diverses industries.

1.2 Classification des colorants

1.2.1 Introduction

Les composés aromatiques ont la capacité d'absorber l'énergie électromagnétique, mais seuls ceux capables d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible, entre 400 et 800 nm, présentent une coloration. Les colorants sont constitués d'une combinaison de groupes chromophores (comme les groupes aromatiques conjugués (liaisons π)), comprenant des électrons non-appariés (électron n) et/ou groupes d'auxochromes avec des structures aromatiques conjuguées (tels que les cycles benzéniques, anthracène, etc). Ces groupes absorbent la lumière donnant la couleur caractéristique de chaque colorant [39]. Le tableau I-1 résume les principaux groupes chromophores et autochromes [40].

Tableau I-1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (NH_2)
Nitroso (-NO / -N-OH)	Méthylamino (- NHCH_3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (- NO_2 ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	

1.2.2 Classification selon la structure chimique

Le classement des colorants en fonction de leur structure chimique dépend de la nature du groupe caractéristique :

1.2.2.1 Les colorants azoïques

Les colorants de type "azoïque" se démarquent par la présence du groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui relie deux groupes alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou non (symétrique ou asymétrique) [41].

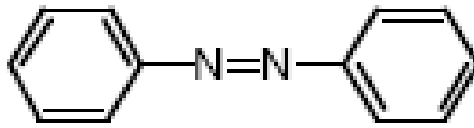


Figure I-2 : Structure d'un colorant azoïque.

1.2.2.2 Les colorants anthraquinoniques

Ce sont les colorants les plus intéressants d'un point de vue commercial prenant la seconde place après les colorants azoïques, ils sont caractérisés par un groupe fonctionnel qui se compose d'un noyau quinonique relié par deux groupes aromatiques conjugués (figure I-3) [42].

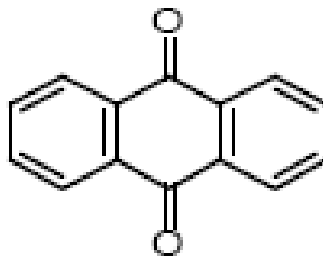


Figure I-3 : Structure d'un colorant anthraquinonique.

1.2.2.3 Les colorants indigoïdes

Leur nom est directement inspiré de l'Indigo, à partir duquel ils sont dérivés. Les dérivés sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu Indigo génèrent des effets hypsochromes significatifs,

Etude Bibliographique

offrant une gamme de couleurs allant de l'orange au turquoise [43]. La structure chimique d'un colorant indigoïdes est présentée dans la figure (I-4).

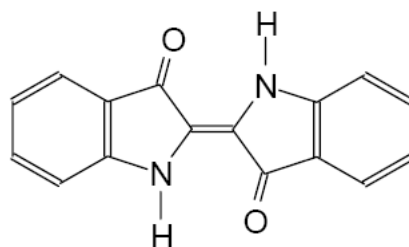


Figure I-4 : Structure d'un colorant indigoïde.

1.2.2.4 Les colorants triphénylméthanés

Ce sont une catégorie moins importante en comparaison avec les autres colorants, le groupe fonctionnel de ces colorants est un atome de carbone entouré par trois groupes benzéniques aromatiques dont au moins un des groupes est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote, il est à noter que cette classe des colorants est utilisée dans les premières générations d'imprimantes à encre [44].

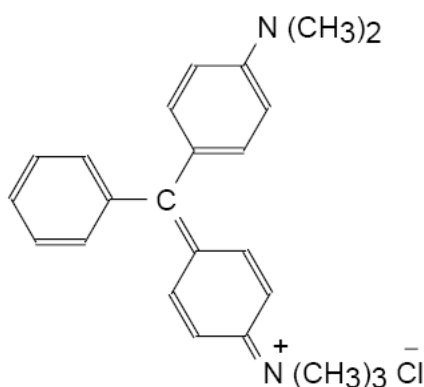


Figure I-5 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

1.2.2.5 Les colorants nitrés et nitrosés

Cette catégorie de colorants, bien que peu nombreux et anciens, reste employée aujourd'hui en raison de leur coût abordable avec une grande consommation pour les industries de teinture capillaires, attribué à la simplicité de leur structure moléculaire, la figure I-6 présente un exemple d'un colorant de cette famille, le nitrosés. Ils se caractérisent par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) positionné en ortho par rapport à un groupe électrodonneur, tel qu'un hydroxyle ou des groupes aminés [45].

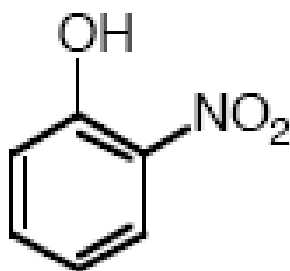


Figure I-6 : Structure d'un colorant nitrosé.

1.2.2.6 Les colorants thiazines

Ce sont les colorants qui ont un groupe fonctionnel sous forme d'un cycle thiazine avec un groupe chromophore sous forme des dérivés benzénique modifié par des atomes d'azotes ou groupes azotés (NC_2H_6 dans le cas de bleu de méthylène) (figure I-7), ils sont utilisés dans diverses applications, notamment comme colorants biologiques, antiseptiques et médicaments [46].

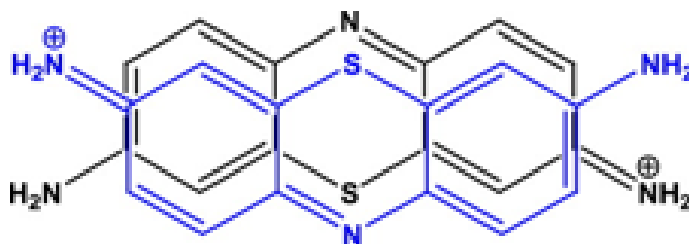


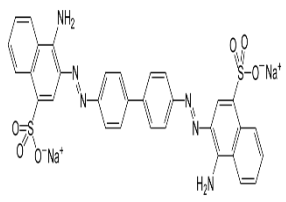
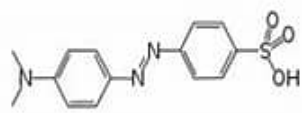
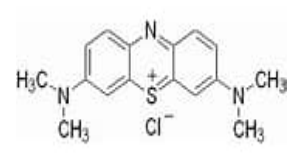
Figure I-7: Structure d'un colorant thiazine.

1.2.3 Les propriétés physico-chimiques des colorants étudiés

Dans le travail de notre thèse, nous nous sommes intéressés à la dégradation de trois colorants ; le rouge Congo et le méthyle orange appartiennent à la famille azoïque et le bleu de méthylène appartient à la famille des thiazines. Le tableau I-2 résume les caractéristiques de chaque colorant.

Etude Bibliographique

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Rouge Congo	Méthyle Orange	Bleu de Méthylène
Famille	Azoïque	Azoïque	Thiazine
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Couleur	C,I, 22120	C,I, 13025	C,I, 52015
Index chimique	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique	Acide 4-(4(diméthylamino)-phényl)-diazénylbenzènesulfonique	Chlorure de 3,7 bis(diméthylamino)-phénouthiazin-5-ium
Masse molaire (g/mol)	696,663	327,33	319,85
Solubilité à 20 °C dans L'eau (g/L)	25	5,20	40
λ max	498	465	667
Structure Chimique			

1.2.4 Effet des colorants sur l'environnement et toxicité

Les colorants peuvent contribuer aux problèmes environnementaux et poser des difficultés liées à la régénération de l'eau à partir des eaux usées. Le rejet de ces eaux résiduelles dans les écosystèmes peut perturber la vie aquatique et entraîner une bioaccumulation. Cela représente un danger pour les êtres humains à travers la chaîne alimentaire.

1.2.4.1 La bioaccumulation des colorants

La bioaccumulation des colorants est un processus au cours duquel les colorants, tels que les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile, s'accumulent dans les organismes. Ce phénomène peut se produire lorsque le taux d'absorption du colorant par un organisme dépasse le taux d'excrétion ou de dégradation du colorant. La bioaccumulation des colorants peut affecter les organismes aquatiques et en fin de compte, la santé humaine [47].

1.2.4.2 Toxicité

La toxicité maximale des colorants textiles est due à l'ingestion orale et à l'inhalation, en particulier à l'exposition à la poussière, provoquer des irritations de la peau et des yeux, de plus, des études ont démontré que la manipulation des colorants par les travailleurs des industries de production des colorants peut provoquer une dermatite, la conjonctivite allergique, la rhinite, l'asthme professionnel ou d'autres réactions allergiques [39]. Pour les colorants azoïques le groupe chromophore peut se rompre donnant des molécules cancérigènes et mutagéniques très toxique comme ; 1,4-phenylenediamine [48], 1-amino 2-naphtol [49], benzidine [50].

Malgré cette toxicité et malgré les accords interdits sur les 4000 colorants dont la toxicité a été étudiée, plus de 100 d'entre eux présentant un potentiel de formation d'amines cancérigènes sont encore disponibles sur le marché [51].

1.3 Pénurie d'eau

La pénurie d'eau est reconnue mondialement comme l'un des problèmes environnementaux les plus pressants de ce siècle. En Algérie, le taux de stress hydrique est de 96 % [52], expliquant le manque d'eau dans le pays. De plus, 63 % de l'eau en Algérie est utilisée dans le domaine de l'agriculture [53] (figure I-8). La réutilisation des eaux usées pour l'irrigation agricole devient une pratique de plus en plus répandue pour réduire la pression exercée sur les sources d'eau douce, limiter la pollution de l'eau et disposer d'une eau plus adaptée à la consommation humaine.

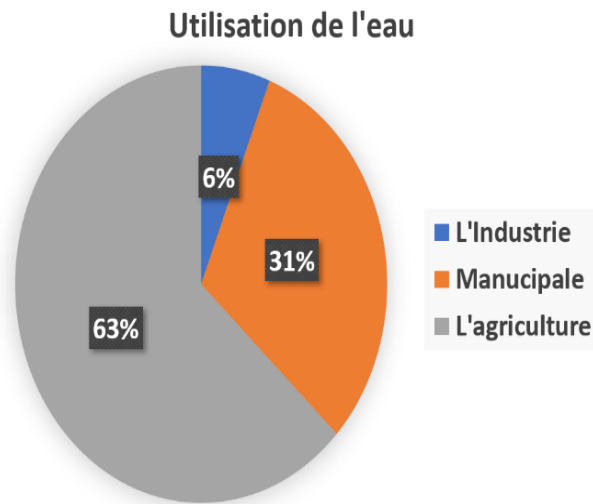


Figure I-8 : Les divers domaines d'utilisation de l'eau en Algérie [53].

2 Méthodes de traitement des colorants

En raison des préoccupations environnementales associées aux colorants, de nombreuses méthodes de traitement ont été élaborées, englobant des procédés physiques, des approches biologiques, ainsi que des méthodes chimiques.

2.1 Méthodes physiques

On distingue plusieurs méthodes, comme l'adsorption, la filtration, la coagulation et la floculation.

2.1.1 Adsorption

En général, cette approche repose sur les interactions physiques entre l'adsorbant et l'adsorbat (notamment les interactions ioniques). Ce phénomène repose sur la fixation ionique des molécules de colorant à la surface d'un matériau solide poreux (Chimisorption) ou par des liaisons de van der Waals et la liaison hydrogène (Physisorption) [54]. Parmi les adsorbants les plus efficaces, le charbon actif est souvent mentionné pour son aptitude à capter la plupart des colorants [55]. Cependant, cette méthode ne résout pas le problème, elle se contente de transférer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, la séparation de l'adsorbant et du colorant s'avère difficile après le processus d'adsorption, ce qui peut affecter la réutilisation de l'adsorbant ainsi que l'efficacité globale de la méthode [56].

2.1.2 Filtration membranaire

Le processus implique le passage des eaux usées à travers des membranes dotées de petits pores. Les polluants de taille importante sont capturés dans la membrane, filtrant ainsi la solution, il y a plusieurs types de filtration par membrane ; la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, l'osmose inverse est la plus répandue à la réduction des colorants [57]. La nanofiltration (diamètre des pores $<0,001\mu\text{m}$) s'applique surtout pour le traitement efficace de plusieurs substances organiques [58], tandis que la microfiltration (diamètre des pores $<0,1\mu\text{m}$) retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés et les solides, elle peut être efficace par une combinaison avec coagulation/floculation [59]. L'ultrafiltration (diamètre des pores $<0,01\mu\text{m}$) ne s'applique qu'à la réduction de certaines molécules organiques. La filtration par membrane présente des limitations en raison de son coût, de son encrassement et de son efficacité limitée pour certains colorants ayant un faible poids moléculaire et une grande solubilité [60, 61].

2.1.3 Coagulation/ floculation

La méthode de coagulation/floculation est couramment employée pour traiter les eaux usées de l'industrie textile, visant à décolorer les rejets contenant des colorants dispersés [62]. Elle implique l'agrégation des particules fines et des colloïdes en particules plus larges en introduisant un coagulant. Ce dernier forme des agrégats avec les polluants organiques, ces agrégats, appelés floes, sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Il existe plusieurs agents coagulants reconnus pour leur utilisation dans cette méthode. L'aluminate de sodium (NaAlO_2), le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3,6\text{H}_2\text{O}$), le sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3,18\text{H}_2\text{O}$) sont parmi les plus utilisés.

2.2 Méthodes biologiques

Ce sont les procédés qui utilisent les microorganismes (bactéries, champignons, algues) pour décomposer et éliminer les colorants synthétiques des eaux usées. Les méthodes biologiques sont classées en méthodes aérobies, anaérobies et phytoremédiation. Les méthodes aérobies impliquent l'utilisation de micro-organismes en présence d'oxygène, tandis que les méthodes anaérobies les utilisent en son absence [63]. La phytoremédiation utilise les plantes pour éliminer les colorants de l'eau contaminée. Les algues, en particulier, se sont révélées efficaces dans la dégradation des colorants en raison de leur capacité à produire des enzymes

Etude Bibliographique

comme la laccase, responsable de la dégradation des colorants [64]. Ces méthodes sont connues pour être économiques et respectueuses de l'environnement. Cependant, lorsqu'il y a une forte concentration de polluants, le traitement biologique atteint ses limites, entraînant la mort des micro-organismes et la formation de boues biologiques qui nécessitent un traitement supplémentaire. De plus, la dégradation par ces procédés biologiques peut parfois être lente, générant des sous-produits intermédiaires potentiellement plus toxiques [63, 65].

2.3 Méthodes chimiques

Les techniques chimiques sont utilisées généralement quand les procédés biologiques sont inefficaces, les procédés chimiques sont souvent appliqués pour le traitement des colorants non biodégradable de forte concentration et les transformer en produits biodégradables non toxiques, on distingue :

2.3.1 La réduction chimique

C'est l'utilisation des agents réducteurs pour la dégradation des colorants. Elle implique le transfert d'électrons aux molécules de colorant, ce qui entraîne leur dégradation. Les réducteurs les plus utilisés sont le chlorure d'étain (IV) (SnO_2) [36], le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) [66], hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) [67]. Ces agents réducteurs sont généralement employés dans les industries textiles pour éliminer ou décolorer les teintures, mais cela ne permet pas toujours une minéralisation totale du colorant. De plus, l'utilisation de certains réducteurs peut présenter des risques pour l'environnement et la santé [66].

2.3.2 Les procédés classiques d'oxydation chimique

Les procédés conventionnels d'oxydation chimique reposent sur l'introduction d'un agent oxydant pour amorcer les réactions de dégradation. Parmi les agents oxydants les plus couramment utilisés dans les processus de dégradation, on retrouve le chlore (Cl_2) [68], l'ozone (O_3) [69] et le peroxyde d'hydrogène [70]. L'utilisation directe du chlore dans la dégradation des colorants peut générer des sous-produits halogénés, considérés comme cancérigènes pour l'homme. L'ozone est un oxydant puissant, mais il n'est pas stable et se décompose en oxygène. Le peroxyde d'hydrogène est l'agent oxydant le plus recommandé, cependant, son utilisation seule n'est pas efficace pour la dégradation de la plupart des colorants.

Etude Bibliographique

Dans le tableau suivant, une étude comparative des différentes méthodes conventionnelles utilisées a été réalisée en comparant les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

Tableau I-3 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles [71, 72].

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Méthodes physique		
Adsorption	-Élimination de colorant de la solution. -Un équipement simple.	-Investissement coûteux pour certains matériaux. - Processus non destructif.
Filtration membranaire	-Utilisation rapide et simple. -Elle Peut éliminer tous les types de colorants. -Production de boues plus faible. -Pas de produits chimiques.	-Les coûts d'investissement sont souvent trop élevés. -Demande énergétique élevée. -L'encrassement des membranes.
Coagulation/floculation	-Faible coût d'investissement. -Processus le plus simple. -Très bon pour les particules solides et les polluants insolubles.	-Implique l'adjonction de coagulants non réutilisables. -Le processus dépend du pH de l'effluent. -Génération de boues.
Méthodes biologiques		
Aérobic-anaérobic	-Bon marché et efficace pour décolorer une grande variété de colorants.	-Produit des boues, génère du méthane et du sulfure d'hydrogène comme sous-produits. -non efficace en termes de minéralisation.
Dégradation enzymatique. (Phytoremédiation)	-Il est non toxique. -Réutilisable et peu coûteux.	-Production d'enzymes peu fiable. -N'est pas efficace pour tous les colorants.
Méthodes chimiques classiques		
Réduction chimique	-Décoloration efficace des azoïques.	-Formation d'amines aromatiques. -Dégradation incomplète.
Oxydation simple (classique)	-Processus rapide et simple. -Accélération du clivage des liaisons azoïques.	-L'agent H ₂ O ₂ doit être activé par quelques moyens. -O ₃ n'est pas stable et présente une durée de demi-vie très courte. -Besoin en produits chimiques. -Formation d'intermédiaires.

Etude Bibliographique

Il a été observé que la dégradation des colorants à l'aide des méthodes conventionnelles n'est pas toujours efficace pour traiter les matières organiques persistantes. C'est pourquoi les procédés d'oxydation avancée sont considérés comme une stratégie alternative efficace pour éliminer cette pollution.

2.4 Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée englobent différentes technologies visant à générer des espèces d'oxygène hautement réactives (EOR) telles que le radical hydroxyle (OH°) ou d'autres radicaux comme le radical sulfate (SO_4°) et le superoxyde (O_2°). Le radical hydroxyle est le deuxième oxydant le plus puissant après le fluor, avec un potentiel redox $E_0 = 2,8 \text{ V}$, supérieur à celui d'autres agents oxydants (tableau I-4). Ces espèces chimiques hautement réactives sont produites à l'aide d'un ou plusieurs oxydants primaires, tels que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'oxygène (O_2), ainsi qu'à l'aide de sources d'énergie telles que la lumière ultraviolette, et de catalyseurs tels que les métaux de transition et le dioxyde de titane [73]. La figure I-9 présente les méthodes de génération possible pour les radicaux hydroxyles par les différentes méthodes.

Tableau I-4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [74-76].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH°	2,8
SO_4°	2,6
O_2°	2,4
Cl_2°	2
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2°	1,70

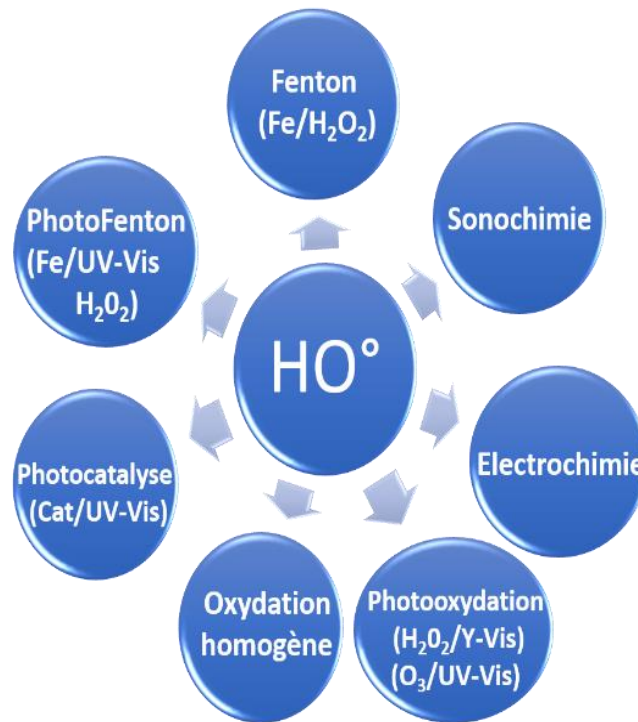


Figure I-9 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [77].

Les POA peuvent être classés en deux groupes, homogènes et hétérogènes.

2.4.1 Les procédés d'oxydation avancée homogènes

Les POA homogènes sont des procédés avec lesquels le polluant, l'oxydant et/ou le catalyseur se trouvent dans la même phase. Il y a plusieurs méthodes homogènes, telles que la photochimie (UV/H₂O₂), le procédé de Fenton (Fe/H₂O₂), le procédé de photo-Fenton (Fe/H₂O₂/UV) et la photocatalyse homogène (Cat /UV).

Généralement, dans les procédés homogènes de Fenton et de photo-Fenton, le catalyseur se présente sous forme d'un sel métallique, formant des complexes inorganiques homogènes. Ou bien, il peut s'agir d'une molécule homogène contenant des photosensibilisateurs et des sites catalytiques permettant des réactions d'oxydation et de réduction [78]. Ces procédés présentent plusieurs limitations, telles que la formation de boue dans les procédés de Fenton et de photo-Fenton et la nécessité de les utiliser dans des pH acides, une faible efficacité de dégradation, ainsi que des difficultés de récupération et de régénération du catalyseur après utilisation [76, 78, 79]. Pour résoudre ces problèmes, l'utilisation de procédés hétérogènes semble être une meilleure solution.

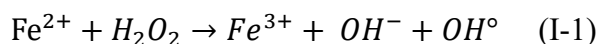
2.5 Les procédés d'oxydation avancée hétérogènes

Les procédés d'oxydation avancée hétérogènes se caractérisent par la présence du catalyseur dans une phase différente de celle des réactifs, souvent sous forme solide. Les photocatalyseurs hétérogènes les plus couramment utilisés sont les oxydes de métaux de transition [80], les semi-conducteurs (organiques et inorganiques), les polymères conjugués [81], ainsi que les complexes métalliques hétérogènes [31]. Elles permettent la dégradation à différents pH. De plus, la séparation des catalyseurs après le traitement s'effectue grâce à des méthodes simples et peu coûteuses, et offre une stabilité supérieure par rapport aux POA homogènes [82].

Les procédés d'oxydation avancée utilisés dans cette thèse sont ; Fenton, la photocatalyse et le Photo-Fenton hétérogènes.

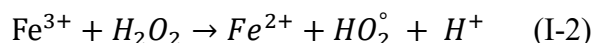
2.5.1 Fenton et Fenton-like hétérogène

Les procédés de Fenton et Fenton-like sont connus comme des POA efficaces et peu coûteux, ils sont basés sur la décomposition catalytique de l'oxydant H_2O_2 en OH° en présence de fer à la surface d'un catalyseur pour détruire de manière non sélective les composés organiques en molécules organiques plus petites [83], ou les transformer en eau, en dioxyde de carbone et en sels. Le mécanisme réactionnel du procédé Fenton est illustré ci-dessous [84] :



Outre Fe (II), d'autres ions de métaux de transition tels que Fe (III), Cu (I) ou Mn (II) peuvent favoriser des processus similaires, qui sont appelés Fenton-Like.

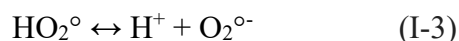
Le procédé Fenton-Like Fe^{3+} / H_2O_2 est basé sur la réaction du Fe (III) avec H_2O_2 , ce qui produit des ions Fe^{2+} et des radicaux hydroperoxydes [85], comme il est montré dans l'équation I-2 [84]:



Cette réaction est beaucoup plus lente que celle de Fe^{2+} , en raison de la faible réactivité de Fe^{3+} vis-à-vis de H_2O_2 . Par la suite, les ions Fe^{2+} produits catalysent la décomposition de H_2O_2 pour donner des radicaux hydroxyles (OH°).

De plus, le (HO_2°) peut donner le superoxyde ($O_2^{\circ-}$) par la réaction suivante [86]:

Etude Bibliographique



Les espèces chimiques générées par ce mécanisme, telles que (HO_2°), (OH°) et ($\text{O}_2^{\circ-}$), sont très réactives et capables de dégrader les molécules organiques (polluants) comme illustré dans la Figure I-10.

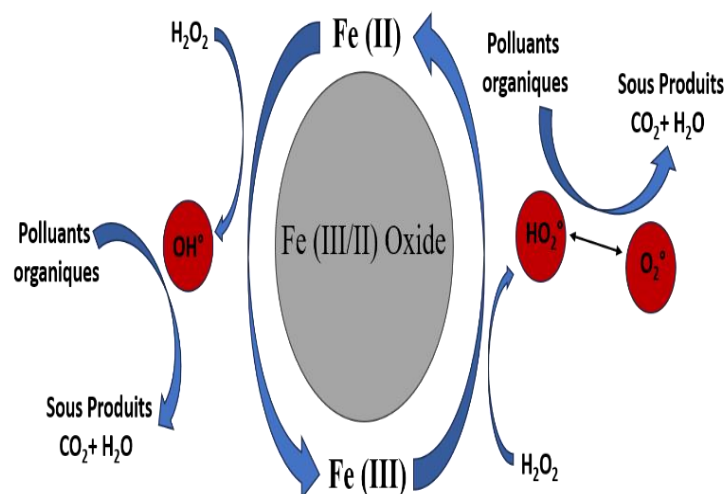


Figure I-10 : Mécanisme de dégradation proposé par le Fenton hétérogène.

L'avantage des procédés de Fenton réside dans le fait qu'ils ne nécessitent pas d'équipement sophistiqué ni de réactifs coûteux. Ils sont considérés comme des processus écologiquement viables en raison de leurs performances élevées et de leur approche relativement simple, utilisant des produits chimiques moins nocifs et de nature cyclique, nécessitant ainsi une concentration moindre de ces produits [75]. En 1998, le premier mécanisme proposé pour un Fenton-like hétérogène a été trouvé similaire à celui du Fenton homogène lors de l'étude des réactions de décomposition de H_2O_2 sur le catalyseur solide d'oxyde de fer (goethite/ FeOOH) [75, 86-88].

Les catalyseurs les plus utilisés dans le Fenton-Like hétérogène sont les oxydes de métaux de transition, les oxydes de fer, les oxydes de cuivre et l'oxyde de manganèse. Ces catalyseurs ont récemment fait l'objet d'une attention croissante pour dégrader les contaminants organiques de manière efficace en raison de leur faible coût, de leur niveau de toxicité relativement bas et de leur activité catalytique élevée [76, 89].

Des limitations intrinsèques ont été identifiées dans le procédé de Fenton, restreignant ainsi son utilisation et sa promotion. Certains des facteurs compromettant son efficacité d'oxydation incluent la plage de pH stricte ou l'efficacité de la génération de radicaux OH° est

Etude Bibliographique

optimale uniquement dans des conditions de pH acides (avec une valeur de pH proche de 3), une consommation significative de H_2O_2 , l'accumulation de boues ferriques [90], et une réaction caractérisée par sa lenteur, entraînant une consommation de temps considérable. Afin de pallier ces limitations, diverses approches ont été explorées en combinaison avec le procédé de Fenton, notamment le photo-Fenton, l'électro-Fenton, le photo-électro-Fenton, sono-Fenton, entre autres.

Parmi les différentes POA, ce sont les procédés de Fenton et de photo-Fenton qui se sont révélés être les méthodes les plus efficaces, économes en énergie et les moins coûteuses pour le traitement de composés récalcitrants.

2.5.2 Photocatalyse

Depuis le premier rapport sur l'oxydation photocatalytique avec TiO_2 sous lumière ultraviolette (UV) en 1981 [91], la photocatalyse est devenue couramment utilisée dans le traitement de l'eau. Elle repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une irradiation lumineuse (UV ou lumière visible), générant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+). Lorsque l'énergie du photon est égale ou supérieure à la bande interdite d'un semi-conducteur, les électrons photo-induits sont excités vers la bande de conduction (BC), créant des électrons (e^-) hautement réductifs et laissant des trous (h^+) fortement oxydants dans la bande de valence (BV) (figure I-11), ces porteurs de charge séparés migrent vers la surface du catalyseur pour participer aux réactions d'oxydoréduction de surface. La combinaison de ces paires (e^-/h^+) générées à l'intérieur du semi-conducteur libère de l'énergie sous forme de chaleur ou de lumière.

Chaque semi-conducteur possède ses propres bandes de valence et de conduction. Si le potentiel d'oxydation de la bande de valence est supérieur ou égal au potentiel d'oxydation de l'eau en radicaux hydroxyles $E(OH^\bullet/H_2O) = 2,4 \text{ V}$, la génération des radicaux hydroxyles est possible (eq, I-6). De même, si le potentiel de réduction de la bande de conduction est inférieur ou égal au potentiel de réduction de l'oxygène en eau $E(O_2/O_2^{\bullet-}) = -0,29 \text{ V}$, la génération des superoxydes est possible (eq, I-8) [92, 93].

Etude Bibliographique

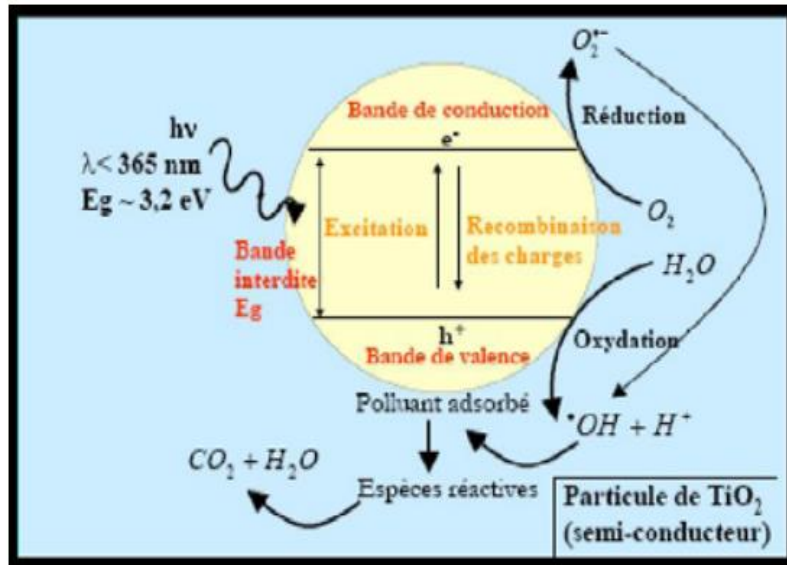
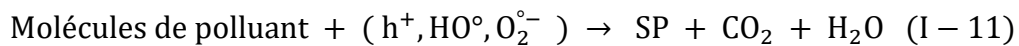
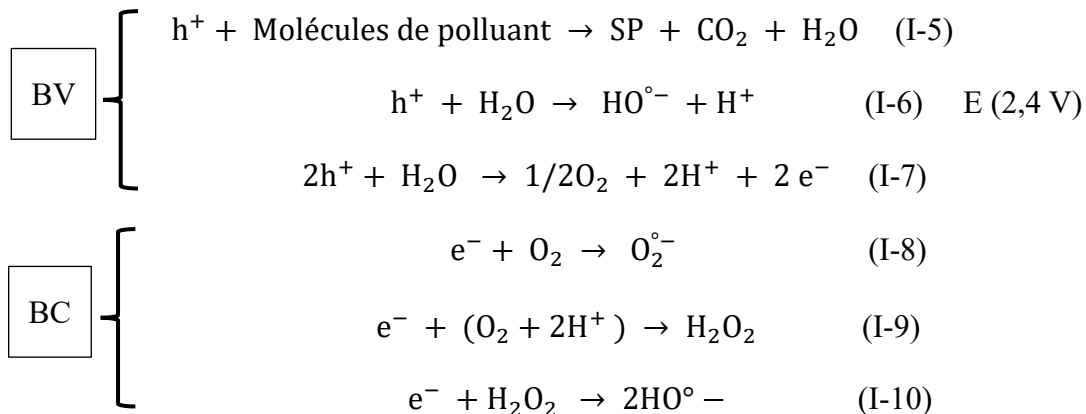
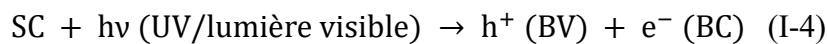


Figure I-11 : Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur [94].

Les réactions de mécanisme pour un semi-conducteur (SC) adéquat sont [95]:



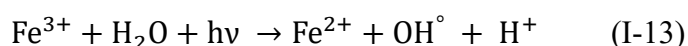
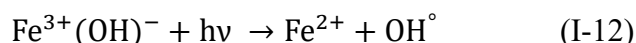
(SP : sous-produits)

La photocatalyse dépend de plusieurs facteurs y compris ; la valeur de bande gap, l'énergie fournie pour l'excitation des paires électroniques et la vitesse de recombinaison (e^-/h^+). Les semi-conducteurs avec une grande bande gap nécessitent plus d'énergie pour la création et la séparation des paires (e^-/h^+), contrairement aux semi-conducteurs de faible bande gap d'énergie qui nécessite une faible énergie d'activation, mais l'inconvénient de ces semi-conducteurs est la recombinaison rapide des paires électroniques. Cependant, pour éviter

l'utilisation de l'énergie UV et faire la dégradation de plus en plus dans des conditions normales (lumière visible) en minimisant la recombinaison des paires électroniques, plusieurs modifications des semi-conducteurs ont été développées. La déposition d'un Co-Catalyseur par hétérojonction, le dopage de la structure électronique, la technologie Z-schéma est largement utilisée [95-97]. D'un autre côté, la construction des nouveaux photocatalyseurs à base des matériaux hybrides (organique-inorganique) tel que les Frameworks métallo-organiques (MOF) [98] et les complexes métallo-organiques offrent une stratégie ultime supplémentaire pour la dégradation des polluants [30, 31, 99].

2.5.3 Procédé photo-Fenton

C'est une combinaison entre le processus de Fenton et une irradiation de la lumière. L'effet synergétique résultant de la réaction de Fenton et de la photocatalyse peut améliorer le rendement final de dégradation. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés de différentes manières dans ce processus avec une réduction rapide de Fe^{3+} en Fe^{2+} , comme il est montré dans l'équation (I-12) et (I-13) [14] [100]. En revanche, pour les semi-conducteurs, le H_2O_2 peut se réduire directement par l'électron de la bande de conduction (BC), générant ainsi les radicaux hydroxyles (HO°) (eq, I-10). De plus, le H_2O_2 peut également se réduire en radicaux hydroxyles tout en libérant de l'eau ($E(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{HO}^\circ, \text{H}_2\text{O}) = +0,39 \text{ V}$ [101]) (eq, I-14). D'autre part, le H_2O_2 peut libérer les radicaux hydroxyles par photochimie [102] (eq, I-15).



3 Matériaux hybrides

3.1 État de l'art

Le progrès des catalyseurs efficaces se pose comme une stratégie cruciale pour optimiser l'efficacité des procédés d'oxydation avancée. La conception et la production de nouveaux matériaux hybrides, dotés d'une performance catalytique élevée grâce à des méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement, représentent un défi majeur pour la

Etude Bibliographique

recherche contemporaine. Dans ce contexte, les complexes métalliques se distinguent par leur haute performance catalytique dans la dégradation des colorants. Divers types de ligands ont été employés pour la complexation des ions métalliques afin de synthétiser des catalyseurs efficaces. Reddy et al [103], ont synthétisé des complexes métalliques hétérogènes à base de nickel (II) et de cobalt (II) avec le ligand organique N'-[(E)-(4-ethylphenyl)methylidene]-4-hydroxybenzohydrazide pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV. Leurs résultats ont montré une dégradation du bleu de méthylène atteignant 88 % dans des conditions alcalines. Un autre travail mené par Zhang et al [99] portant sur la dégradation du méthyle orange par des complexes organiques (TTTMB) à base de cuivre (I) utilisant les procédés Fenton et photo-Fenton hétérogènes a montré une dégradation de 86 % et 92 % respectivement. De plus, Geng et al [29], ont étudié la dégradation du méthyle orange par un nanozyme de cuivre utilisant le procédé Fenton, montrant une activité supérieure et une réutilisation du catalyseur jusqu'à 10 cycles catalytiques avec des taux de dégradation supérieurs à 92 %. Dans une autre étude menée par Vallavoju et al [104], des complexes à base de cuivre (II) ont été synthétisés avec des ligands tétradentés (salophène) pour la dégradation du bleu de méthylène et du méthyle violet sous irradiation visible. Les résultats ont démontré une stabilité catalytique jusqu'à 7 cycles avec des taux de dégradation dépassant les 98 %. Khudkham et al [31], ont greffé le complexe Cu(II)-quinoléine sur un support de silice modifié avec l'APTES, utilisé dans la dégradation du bleu de méthylène par le procédé photo-Fenton, avec des résultats montrant un taux de dégradation de 98 % après 150 min de réaction. Cependant, ce catalyseur a présenté une faible stabilité catalytique en raison d'une auto-dégradation.

D'autres travaux ont exploité la dégradation homogène des colorants par le biais de complexes solubles. Carvalho et al [30], ont synthétisé des complexes (bis-(2-pyridylmethyl)amine) à base de Cu (II) pour la dégradation d'une série de colorants tels que le méthyle orange, le cristal violet, le bleu de méthylène, la rhodamine B et le rouge Congo, démontrant des performances remarquables avec des taux de dégradation très élevés (> 95 %).

Pour accroître la stabilité et surmonter les inconvénients liés à l'homogénéité, des travaux ont envisagé de supporter les complexes métalliques sur des supports poreux.

Parmi la panoplie de matériaux nanostructurés de support envisageables, les matrices argileuses ont émergé comme des candidats exceptionnels pour supporter les complexes métalliques [19, 105]. Leur disponibilité généralisée [16, 17], leur caractère non toxique [18],

Etude Bibliographique

et leur aptitude à supporter divers groupes fonctionnels en font des hôtes privilégiés pour l'immobilisation des complexes métalliques [12, 19, 106-108].

Barros et al [109], ont entrepris une étude sur la dégradation du colorant azoïque Orange 3 en utilisant un complexe de Fe-porphyrine immobilisé sur l'argile montmorillonite. Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité du système FeP-K10/H₂O₂ dans la décoloration du colorant, atteignant un taux de dégradation de 85%. Salem et al [110], ont supporté les complexes de Cu-éthylènediamine sur la K10 pour la dégradation de l'acide bleu 29, en utilisant le procédé Fenton comme oxydant. Les résultats ont montré une efficacité de dégradation de 88 % dans 18 min de réaction seulement.

Cette étude se focalise sur l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides hétérogènes visant la dégradation des colorants grâce à des protocoles de synthèse respectueux de l'environnement. Ceci est accompli par l'immobilisation de complexes métallo-peptidiques sur la montmorillonite K10 modifiée avec l'APTES.

3.2 Les argiles

Les minéraux argileux, du fait de leurs structures internes, de leurs compositions et de leurs propriétés distinctives, offrent un large éventail d'applications socio-économiques. Historiquement, les argiles ont été utilisées dans de nombreux domaines tels que la construction, la poterie, la fabrication de briques, la création de statuettes et de masques [111]. Actuellement, elles sont considérées comme l'une des matières premières industrielles les plus importantes : elles sont utilisées dans la fabrication du ciment [112], les revêtements réfractaires [113], les boues de forage [114], ainsi que comme charges et enduits pour le papier [115]. La stabilité des suspensions colloïdales en fait un support pour la préparation de cosmétiques [116], de pesticides et de produits de polissage.

3.2.1 Structure

Le terme « argile » est généralement appliqué à trois éléments : (1) un matériau naturel doté de propriétés plastiques [117], (2) des particules de taille très fine, généralement définies comme étant plus petites que deux micromètres [112] et (3) des fragments minéraux très fins (< 1 µm) ou des particules composées principalement de silicates en feuillets (tétraédrique / Octaédrique) hydratés d'aluminium séparés par un espace interfoliaire [117, 118], bien qu'occasionnellement contenant du magnésium et du fer.

3.2.1.1 Couche tétraédrique

La couche tétraédrique est constituée de silice tétraédrique, composée d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} , formant les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents pour former un réseau hexagonal, constituant la base de la couche (figure I-12) [119]. Cette couche porte une charge négative [120, 121], car chaque tétraèdre présente une charge négative en considérant les trois atomes d'oxygène partagés avec les tétraèdres adjacents, excluant le quatrième oxygène de sommet ($4 + 3 \times (-2) / 2 + (-2) = -1$).

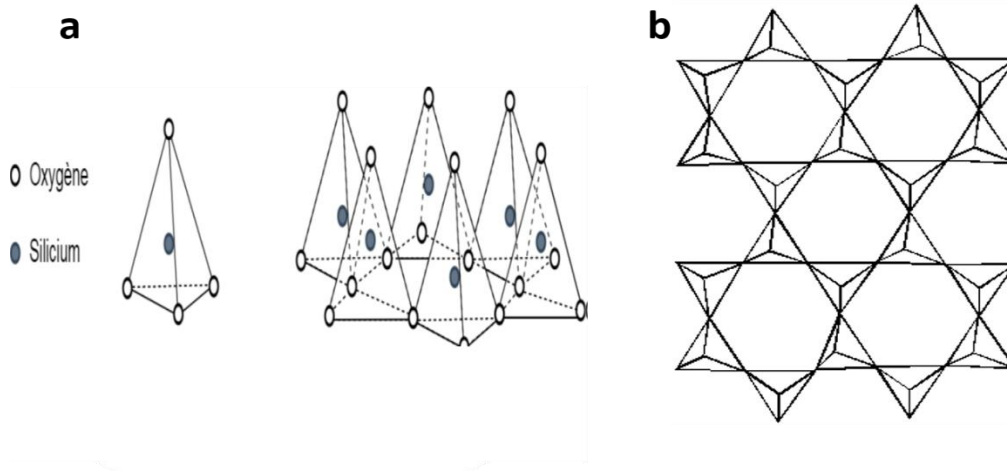


Figure I-12 : Représentation de : a) Couche tétraédrique, b) la base hexagonale de couche tétraédrique.

3.2.1.2 Couche octaédrique

La couche octaédrique est constituée de cations métalliques (Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+}) entourés par six groupements hydroxyles (OH^-) [118] (figure I-13). Ces octaèdres s'unissent grâce à des anions partagés, formant ainsi une surface plane. En examinant les charges présentes dans cette couche, on constate une charge positive ($+3 + 6 \times (-1) / 3 = +1$).

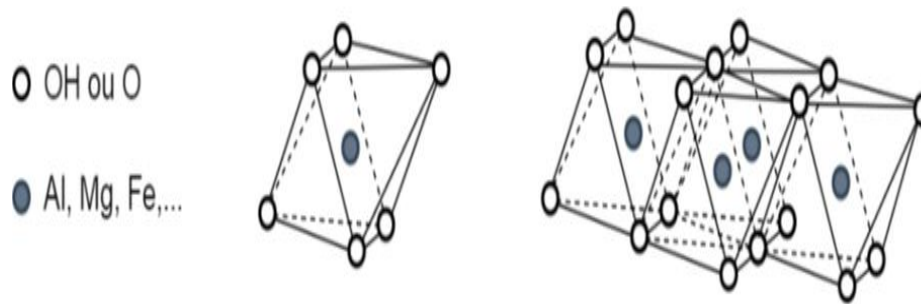


Figure I-13 : Couche octaédrique.

Dans le cas des cations métalliques trivalents (Al^{3+}), seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés, ce qui donne une structure di-octaédrique de gibbsite [121]. En revanche, dans le cas des cations divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}), tous les sites sont occupés, formant ainsi une structure tri-octaédrique de brucite [121].

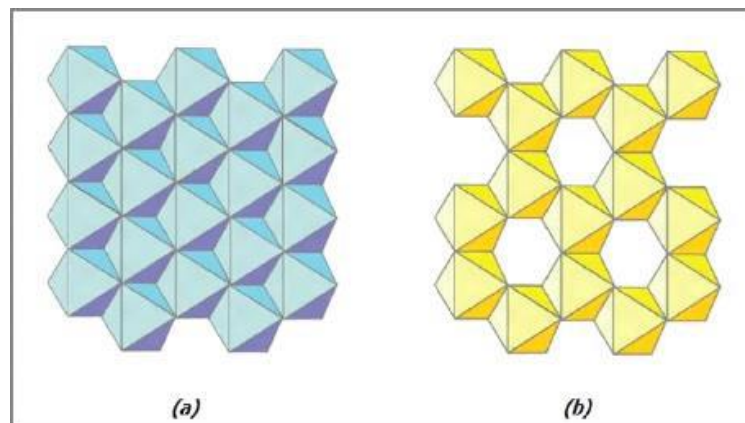


Figure I-14 : Couche octaédrique : (a) = tri-octaédrique ; (b) = di-octaédrique [122].

3.2.2 Interaction couche tétraédrique-octaédrique

Dans la formation de la couche tétraédrique-octaédrique, l'organisation des feuillets tétraédriques et octaédriques joue un rôle essentiel. Deux configurations distinctes de couches ont été identifiées, à savoir la configuration dite "1:1" ou couche T-O, où un feuillet tétraédrique est superposé à un feuillet octaédrique et la configuration "2:1" ou T-O-T, caractérisée par la liaison d'un feuillet octaédrique à deux feuillets tétraédriques (figure I-15) [123].

Dans le cas d'une couche T-O, l'oxygène au sommet des tétraèdres, généralement orienté perpendiculairement à la feuille, fait partie d'une feuille octaédrique adjacente dans laquelle les octaèdres sont reliés par des arêtes communes. Le plan de jonction entre les feuillets

Etude Bibliographique

tétraédriques et octaédriques est constitué des atomes d'oxygène apicaux partagés des tétraèdres, ainsi que des hydroxyles non partagés présents au centre de chaque anneau hexagonal des tétraèdres [119, 124].

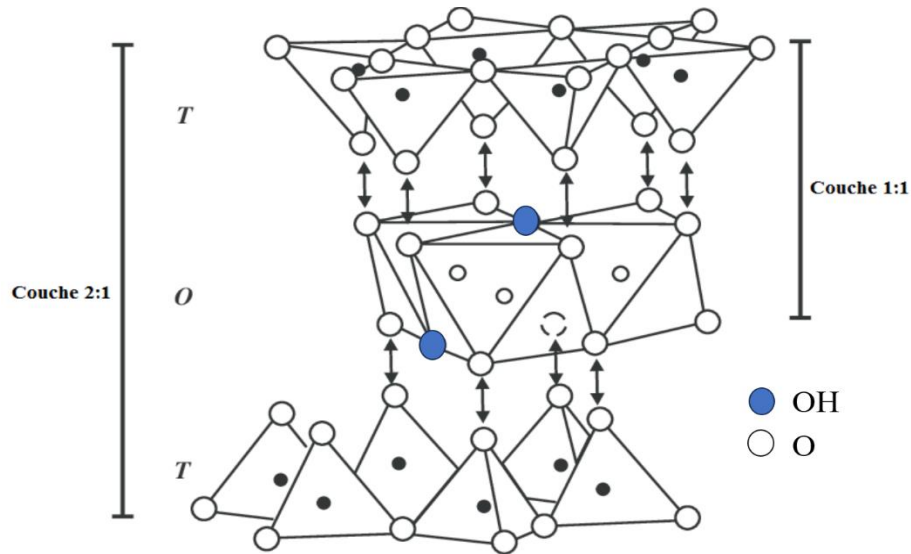


Figure I-15 : Assemblage des feuilles tétraédriques et octaédriques dans une argile (TOT).

3.2.3 Groupe des argiles

Les argiles peuvent être classées en quatre groupes sur la base des variations de leur composition chimique et de leur structure atomique, le tableau I-5 présente les caractéristiques de chaque groupe d'argile.

Etude Bibliographique

Tableau I-5 : Groupes des argiles [124, 125].

N°	Nom de groupe	Type de couche	Charge de la couche	Minéraux membres	Formule générale	Remarques
1	Kaolinite	1 : 1	<0,01	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Halloysite, Lizardite.	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Les membres sont des polymorphes (composés de la même formule et d'une structure différente).
2	Smectite	2 : 1	0,5–1,2 1,2–1,8	Montmorillonite, Pyrophyllite, Talc, Sauconite, Saponite, Vermiculite.	$(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nXH_2O$	«X» indique un niveau d'eau variable dans le type minéral.
3	Illite	2 : 1	1,4–2,0	Illite, Glauconite.	$(K, H) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10}(OH)_2 \cdot nXH_2O$	«X» indique un niveau d'eau variable dans le type minéral.
5	Chlorite	2 : 1 : 1	Variable	Amesite, Chamosite, Cookeite, Nimite.	$(Mg, Fe)_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$ $(Fe, Mg)_3 Fe_3 AlSi_3O_{10}(OH)_8$ $LiAl_5 Si_3O_{10}(OH)_8$ $(Ni, Mg, Fe, Al)_6AlSi_3O_{10}(OH)_8$	Chaque minéral membre a une formule distincte, Ce groupe a des minéraux membres relativement plus importants et parfois considéré comme un groupe séparé et non comme faisant partie des argiles.

3.2.3.1 Kaolinite

Un exemple typique d'espèce di-octaédrique de ce groupe est la kaolinite (distance basale 7,2 Å), dont la formule structurale idéale est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. L'halloysite est la forme hydratée de la Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ [126]. La kaolinite est électro-statiquement neutre et possède une symétrie triclinique. Les atomes d'oxygène et les ions hydroxyles entre les couches

Etude Bibliographique

sont liés par liaison hydrogène. En raison de cette liaison relativement faible, les déplacements aléatoires entre les couches sont fréquents. La dickite et la nacrite sont des variantes polytypiques de la kaolinite [127]. Toutes deux sont composées d'une double couche 1 :1 et présentent une symétrie monoclinique, mais se distinguent par différentes séquences d'empilement des deux couches de silicate 1 :1 [121].

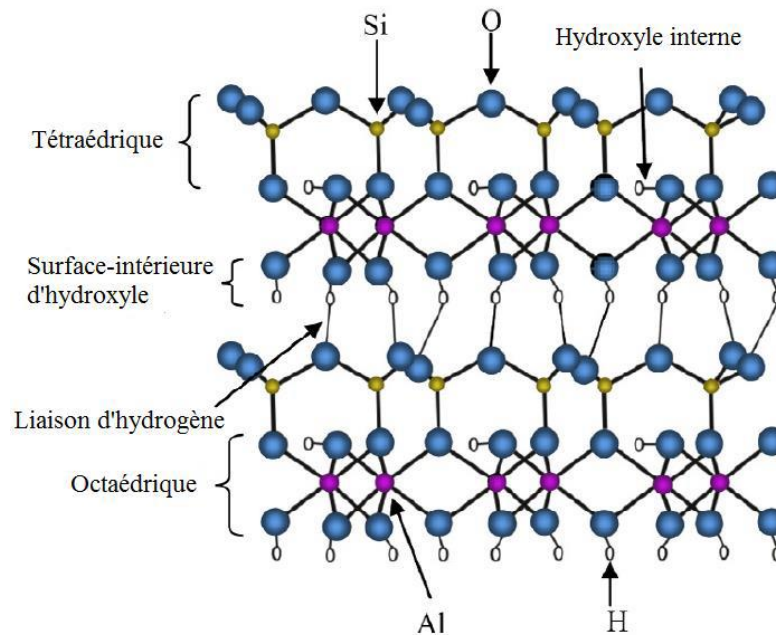


Figure I-16 : Structure de la kaolinite et disposition du tétraèdre Si – O dans la kaolinite [128].

Parmi les espèces de magnésium tri-octaédriques, le chrysotile, l'antigorite et la lizardite sont couramment connus ; la formule de ces trois minéraux argileux est $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [129]. Les cristaux de chrysotile ont une morphologie cylindrique en rouleau [130], tandis que ceux de l'antigorite présentent une structure ondulée alternée [131]. Ces caractéristiques morphologiques peuvent être attribuées au degré d'ajustement entre les dimensions latérales des feuillets tétraédriques et octaédriques.

3.2.3.2 Illite

La famille des illites présente une unité structurale de base de type couche 2 :1, similaire aux smectites, mais avec une particularité : une partie des atomes de silicium est généralement remplacée par des atomes d'aluminium [119]. Cette substitution entraîne un déficit de charge compensé par la présence d'ions potassium entre les couches unitaires. Cela inhibe l'introduction des molécules d'eau dans les espaces interfoliaire [132], par conséquent, l'illite

Etude Bibliographique

est une argile non expansive. L'épaisseur du feuillet est souvent fixée à environ 10 Å fig-I14. La formule typique des illites est $K_yAl_4(Si_{8-y}, Al)_y O_{20}(OH)_4$, avec $1 < y < 1,5$, mais toujours avec $y < 2$ [119, 132].

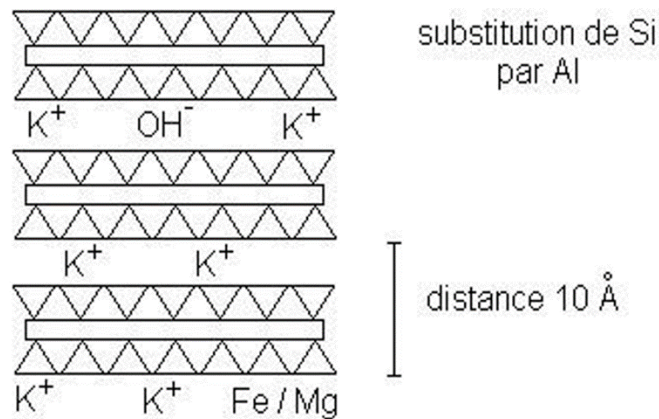


Figure I-17 : Structure de l'illite.

Des exemples ressemblent à cette famille ; la muscovite, $KA_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ [133] pour les espèces di-octaédriques, la phlogopite, $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ [134], et la biotite, $K(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ [134, 135] pour les espèces tri-octaédriques sont les plus reconnues.

3.2.3.3 Chlorite

La structure des minéraux de chlorite consiste en une alternance de couches (TOTO) d'une épaisseur d'approximativement 14 Å. Les formules structurales des chlorites tri-octaédriques varient selon plusieurs compositions. Clinochlore, avec la structure $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ [136, 137], chamosite, avec la structure $(Fe_5^{2+}Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ [135, 137], pennantite, avec la structure $(Mn_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ [137, 138], nimite, avec la structure $(Ni_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ et la cookeite, avec la formule $(LiAl_4)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ [137], sont les plus reconnues.

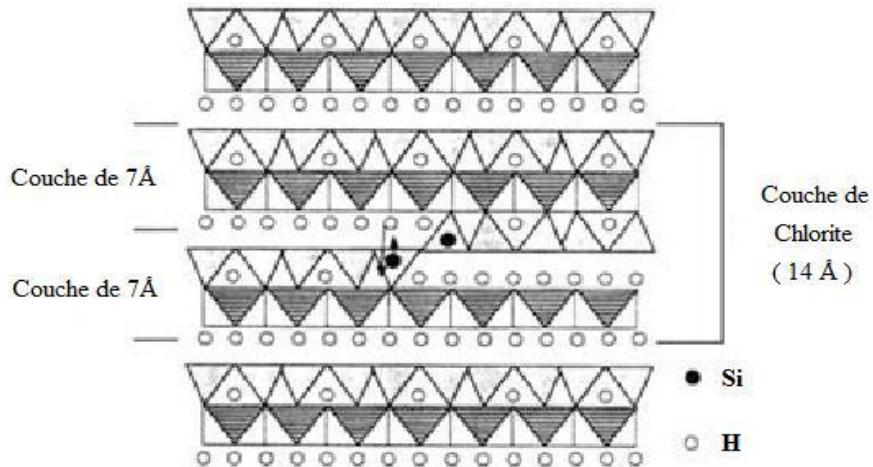


Figure I-18, Modèle structurel de la chlorite [139].

Les structures de chlorite sont relativement stables thermiquement par rapport aux minéraux de kaolinite, d'illite et de smectite, et résistent donc à des températures élevées (500°-700°C).

3.2.3.4 Smectite

Ce groupe d'argile procède des couches de silicate (2 : 1) avec une légère charge négative allant de 0,2 à 0,6. Cette charge négative est équilibrée par des cations intercalaires [121, 140].

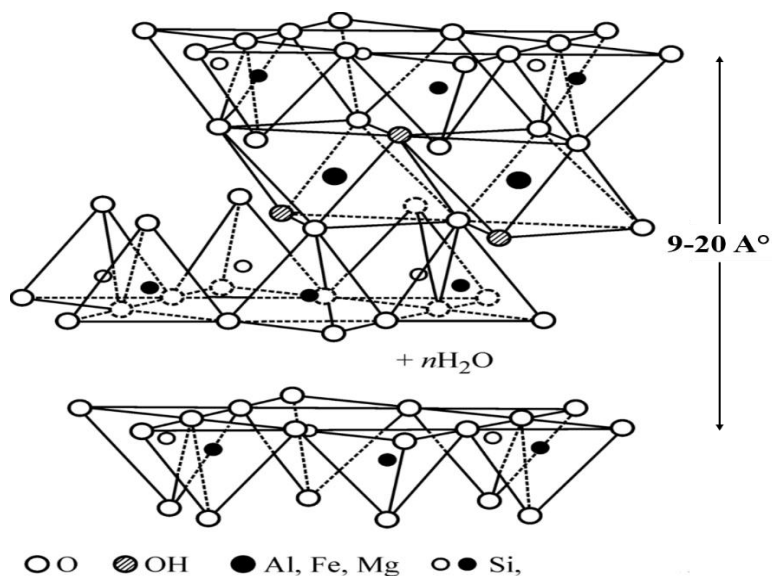


Figure I-19 : Structure des smectites [141].

Etude Bibliographique

La particularité de la structure de la smectite réside dans sa capacité à absorber l'eau et d'autres molécules polaires, provoquant ainsi l'expansion de la structure. La dimension peut ainsi varier, allant d'environ 9,6 Å lorsqu'il n'y a pas de molécules polaires entre les couches unitaires, jusqu'à une séparation presque complète des couches individuelles 20 Å [121, 142].

La formule structurale des smectites de l'espèce alumineuse di-octaédrique peut être représentée par $(Al_{2-y}Mg^{2+y})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2M_{x+y} + nH_2O$ [143], où M^+ est le cation intercalaire échangeable exprimé en tant que cation monovalent, x et y sont les quantités de substitutions tétraédriques et octaédriques, respectivement ($0,2 \leq x + y \leq 0,6$). Les smectites avec $y > x$ sont appelées montmorillonite [119, 143] et celles avec $x > y$ sont appelées beidellite [142, 144]. Dans les smectites où le fer ferrique est un cation dominant dans le feuillet octaédrique au lieu de l'aluminium et du magnésium sont appelées nontronite [145]. Les espèces chromifères sont appelées volkonskoïte [142]. La formule structurale idéale des smectites ferromagnésiennes tri-octaédriques est donnée par $(Mg, Fe^{2+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2M_{x+y} + nH_2O$ [145].

3.3 Montmorillonite K10

La K10 est une variété de montmorillonite traitée acide, un minéral argileux stratifié faisant partie du groupe des smectites [146]. Elle se présente sous forme de poudre allant du jaune-gris au gris, largement utilisée dans diverses applications, notamment pour la préparation de nanocomposites, en tant qu'adsorbant pour l'élimination des métaux lourds et support catalytique pour le traitement des eaux usées [147]. Sa capacité d'échange cationique élevée est due à sa surface chargée négativement, compensée par des cations intercalés comme le potassium. Elle présente des propriétés uniques, telles que la structure poreuse avec une surface spécifique allant de 220 à 270 m²[148] et la capacité de gonflement, ce qui lui permettant de supporter diverses espèces dans ses couches intercalaires [149]. Le tableau I-6 présente une comparaison des propriétés de la montmorillonite avec d'autres argiles.

Etude Bibliographique

Tableau I-6 : Propriété des argiles [121, 125, 150-152].

Propriété	Montmorillonite	Kaolinite	Illite	Chlorite
Surface spécifique (m²/g)	Surface élevée 40-800	Typiquement de l'ordre de 10-30	Généralement comprise entre 20-30	Généralement comprise entre 20-40
Capacité d'échange cationique (CEC) (meq/100g)	CEC élevée 80-150	Typiquement comprise entre 3-15	CEC variable comprise entre 20-40	Généralement comprise entre 10-20
Capacité de gonflement	Élevée	Faible	Faible	Faible

3.4 Montmorillonite en Algérie

En Algérie, la montmorillonite se trouve principalement sous forme de roches de bentonite, cette dernière étant la source la plus significative de montmorillonite dans la nature. La bentonite est reconnue pour sa grande résistance au cisaillement et à la compression. Le pays dispose d'importants gisements de bentonite, tels que ceux à Hammam Boghrara-Maghnia (Tlemcen) et à "M'Zila" à Mostaganem, principalement localisés dans le nord-ouest de l'Algérie. Les réserves géologiques sont estimées à environ 11 millions de tonnes, avec une production annuelle d'environ 30 000 tonnes par/an (ENOF) [153]. En 2020, la production de bentonite en Algérie a atteint 34 200 tonnes métriques [153].

La bentonite algérienne, une fois purifiée, présente une grande surface spécifique, des particules poreuses et une capacité d'adsorption élevée, ce qui la rend adaptée à diverses applications pharmaceutiques et cosmétiques.

Etude Bibliographique

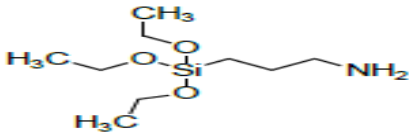
3.5 Organo-greffage des argiles

Les avancées réalisées dans le domaine de la chimie de surface de l'argile ont facilité l'introduction de divers groupes fonctionnels sur les terminaisons hydroxyles (OH) des couches argileuses, ouvrant ainsi la voie à l'utilisation de l'argile pour élaborer des catalyseurs stables et réutilisables pour les différentes applications, plusieurs molécules organiques ont été greffées sur l'argile par la réaction de silylation [154]. (3-Aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) est une molécule organique largement utilisée [155-157] dans la modification de Mt.

3.5.1 Molécule APTES

Le 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est une molécule organo-silane couramment employé dans les processus de fonctionnalisation de plusieurs types de surface. Il est employé pour l'immobilisation covalente de diverses molécules organiques, ouvrant ainsi la voie à plusieurs applications telles que la détection [158], les études cellulaires [159] et les dispositifs microfluidiques [160]. L'APTES crée une monocouche auto-assemblée, laissant un groupe amine à la surface, facilitant la liaison à une variété d'autres molécules, ce qui le rend polyvalent pour des modifications ultérieures [31, 161-163]. De plus, il est employé pour altérer les propriétés de surface. Le tableau I-7 présente les propriétés physicochimiques de la molécule APTES.

Tableau I-7 : propriétés de la molécule APTES.

Nom	3-Aminopropyltriéthoxysilane
Masse molaire (g/mol)	221,37
Densité g/l	0,946
Solubilité à 20 °C dans	1
L'eau (g/L)	
Point d'ébullition	217 °C
Formule brute	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si
Structure	

3.5.2 La réaction de silylation de l'APTES

La silylation est un processus chimique dans lequel un composé contenant du silicium, généralement une molécule organique de formule $R-Si(X)_3$ (X étant un groupe hydrolysable typiquement alcoyle $R'-O$) est introduit dans une surface cible (argile). Dans le cas de la molécule APTES, le X est le groupe $(O-C_2H_6)$, le processus de silylation peut impliquer le remplacement d'un proton hydroxyle (OH) de la surface argileuse par un groupe $(O-C_2H_6)$ déjà hydrolysé (O-OH), la réaction de silylation se déroule en deux étapes [164]:

L'hydrolyse de la molécule APTES se produit par la substitution du groupe éthoxy par un groupe hydroxyle en présence d'eau, généralement représentée par l'équation I-16 ($R=CH_3H_6-NH_2$).



La condensation des groupes hydroxyles de l'APTES et de l'argile forme une liaison Si-O-Si (équation I-17).

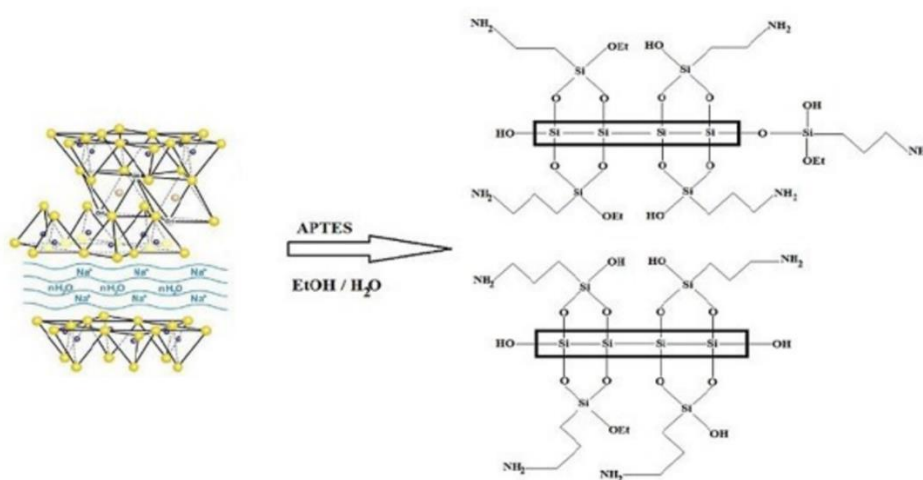
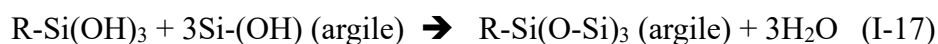


Figure I-20 : Greffage de l'APTES sur la surface argileuse[163].

La réaction de greffage de la molécule APTES sur la surface argileuse est influencée par plusieurs facteurs : le choix approprié de l'argile, du solvant, ainsi que l'effet de concentration de l'APTES et de la température ont été étudiés.

3.5.2.1 Le choix de l'argile

Le choix de l'argile est crucial dans le processus de silylation. Parmi les minéraux argileux les plus utilisés pour la préparation des argiles modifiées avec l'APTÉS, les minéraux argileux 2 : 1 tels que la montmorillonite sont privilégiés en raison de leur capacité de gonflement élevée et de leur structure bien définie. Le greffage peut être réalisé à la fois sur la surface interne, externe et même à l'espace interfoliaire dans des conditions douces [155, 156, 165].

En revanche, la kaolinite de type 1:1 nécessite une pré-intercalation avec des molécules polaires telles que le DMSO, le NMF ou le méthanol [166] avant le processus de greffage. Sa faible capacité de gonflement et son faible pouvoir d'échange ionique exigent un greffage d'APTÉS à haute température [157, 167].

D'autre part, le greffage de molécules d'APTÉS dans d'autres types d'argiles comme l'illite et la chlorite n'est pas réalisable. Cependant, le greffage de l'APTÉS sur un mélange d'argiles avec une forte proportion de smectite reste possible [168].

3.5.2.2 Le choix du solvant

Différents solvants ont été utilisés pour la réaction de silylation de l'APTÉS sur l'argile modifiée. Parmi ces solvants, on retrouve des solvants apolaires tels que le cyclohexane et le toluène, des solvants polaires comme le DMF et le THF, ainsi que des solvants à liaison hydrogène comme l'éthanol et l'isopropanol [155, 169, 170]. Les solvants à liaison hydrogène (comme l'eau et l'éthanol) ainsi que les solvants polaires (DMF et THF) ont démontré un taux de greffage élevé. Cependant, dans une perspective de chimie verte, il est préférable d'opter pour des solvants moins toxiques [171].

3.5.2.3 Effet de la quantité d'APTÉS

La concentration des molécules APTÉS mise en synthèse joue un rôle important dans le rendement final de greffage, les études menées ont montré qu'une quantité en excès des molécules APTÉS peut affecter le rendement de greffage d'une manière négative, la meilleure quantité d'APTÉS est 9 mmol/g d'argile, toute quantité supplémentaire risque de bloquer les espaces interfoliaires de l'argile en raison de la présence d'oligomères d'APTÉS [155].

3.5.2.4 L'effet de température

L'effet de température de greffage d'APTES sur la kaolinite a été étudié par Yang et al, à 175 °C, 185 °C, 195 °C et 220 °C, ils ont utilisé le DMSO comme solvant de pré-intercalation, les résultats indiquent que le greffage à 220 °C a montré une structure à forte teneur en APTES et une stabilité thermique élevée [167]. Cette température très élevée n'est pas nécessaire dans le greffage de l'APTES sur la montmorillonite qui nécessite seulement 80 °C [155, 156, 171].

3.5.2.5 Applications de la montmorillonite modifiée par l'APTES

- *Élimination efficace des métaux lourds* : La montmorillonite modifiée par l'APTES a été utilisée pour l'élimination efficace des métaux lourds dans les solutions aqueuses, comme l'élimination des ions Co^{2+} [172], Sr^{2+} [173], Pb^{2+} [168].
- *Modification et stabilisation de la surface* : La modification de la montmorillonite avec l'APTES permet de stabiliser les plaquettes d'argile et d'éviter l'agglutination, ce qui peut être bénéfique pour diverses applications nécessitant l'utilisation de la montmorillonite en tant que nanocharge ou agent de renforcement [156].
- *Synthèse de nanocomposites* : La montmorillonite greffée avec l'APTES (Mt-NH) peut être utilisée dans la synthèse de nanocomposites, où la montmorillonite modifiée est incorporée dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et isolantes des matériaux nanocomposites résultants [174].
- *Synthèse des catalyseurs* : Mt-NH était fréquemment employé comme support catalytique dans diverses études [175-178], en raison de la présence de groupes aminés non hydrolysables en surface. Cette caractéristique lui confère la capacité de créer des liaisons covalentes avec différents types de ligands, les rendant ainsi porteurs de fonctions d'intérêt pour des applications catalytiques [178].

Selon ce point de vue, le choix des espèces à immobiliser à la surface de la montmorillonite modifiée avec APTES est vital. Les peptides émergents comme une classe de ligands particulièrement attrayante en raison de leur capacité à complexer de manière efficace et spécifique une large gamme d'ions métalliques.

3.6 Les peptides

Les peptides jouent un rôle important dans les processus physiologiques fondamentaux et sont essentiels à de nombreuses réactions biochimiques [179]. Leur synthèse peut se réaliser en laboratoire via l'hydrolyse enzymatique de protéines existantes [180, 181] ou naturellement lors de la digestion des protéines. Une fois assimilés par l'organisme, ces composés deviennent actifs sur le plan métabolique, pouvant ainsi exercer diverses actions physiologiques.

Les peptides constitués de courtes chaînes d'acides aminés liées par des liaisons peptidiques. Les acides aminés sont des composés organiques possèdent à la fois un groupement carboxyle (-COOH) et un groupement amine (-NH₂). Les acides aminés qui présentent ces deux groupements sur le même carbone sont dénommés α -aminoacides (figure I-21). Chaque acide aminé possède une chaîne latérale, notée R. Ces acides aminés sont généralement catégorisés en cinq groupes en fonction des propriétés de leur chaîne latérale : acide, basique, neutre, hydrophile (polaire) ou hydrophobe (apolaire) [181, 182].

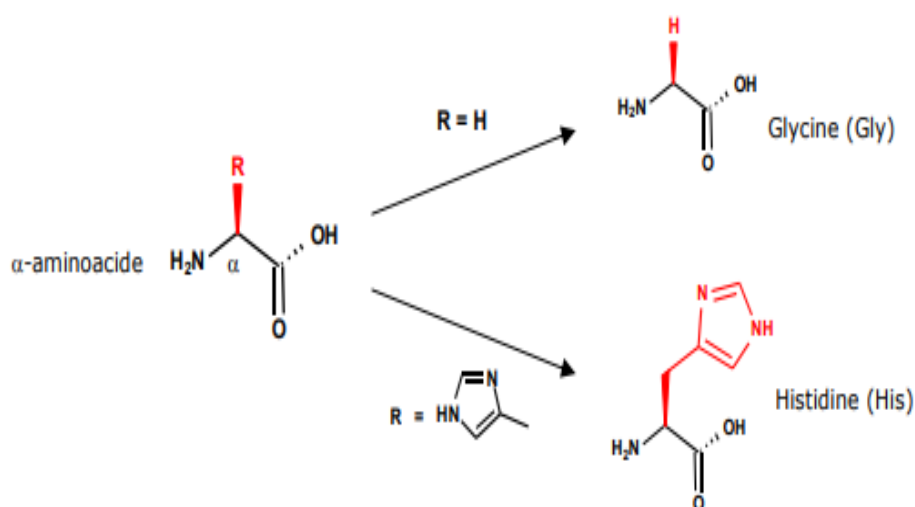


Figure I-21 : Structures des acides aminés [183].

En milieu aqueux, les acides aminés présentent trois structures ioniques distinctes, lesquelles varient en fonction du pH (figure I-22). Ces structures sont déterminées par les valeurs de pKa associées à leur groupe acide ($\text{pK}_a=2,34$) et à leur groupe amine ($\text{pK}_a=9,6$) [182].

Etude Bibliographique

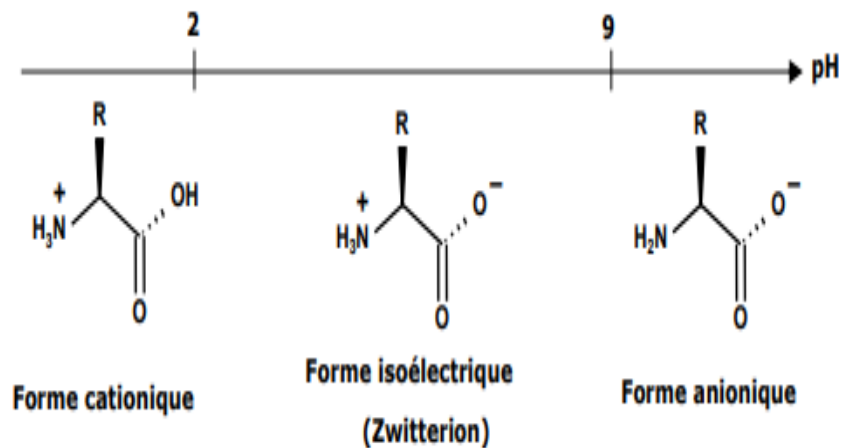


Figure I-22 : formes ioniques des acides aminés selon le pH de la solution [183].

Pour former un peptide, les acides aminés se lient entre eux par une liaison peptidique formée par l'élimination d'une molécule d'eau entre les groupements NH_2 et COOH de deux acides aminés (figure I-23) [193]. Les peptides utilisés dans cette étude sont les tripeptides Glycyl-Glycyl-Glycine (GGG) et Glycyl-Glycyl-Histidine (GGH). Les propriétés physicochimiques des deux tripeptides sont présentées dans le tableau I-8.

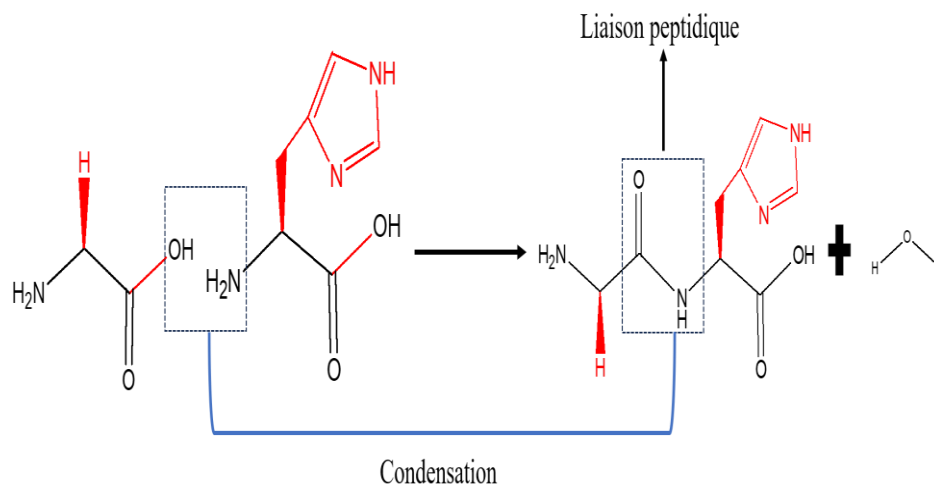
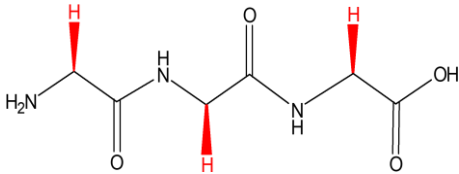
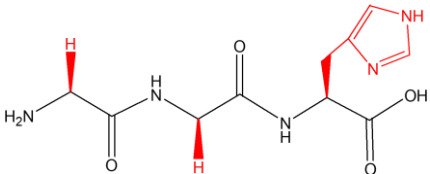


Figure I-23 : Structure de Glycyl-Histidine.

Etude Bibliographique

Tableau I-8 : Propriétés des tripeptides GGG et GGH.

Nom	GGG (Glycyl-Glycyl-Glycine)	GGH (Glycyl-Glycyl-Histidine)
Masse molaire (g/mol)	189,17	269,26
Formule brute	$C_6H_{11}N_3O_4$	$C_{10}H_{15}N_5O_4$
Structure		

3.6.1 Activation de la terminaison acide de peptide

L'étape d'activation constitue une phase intermédiaire avant l'immobilisation des peptides aux terminaisons acides par la formation de la liaison amide. Cette étape implique la transformation de la fonction acide carboxylique en un ester activé, où le groupement hydroxyle (-OH) de l'acide est remplacé par un autre groupement plus labile. Ce dernier se détache plus facilement sous l'attaque nucléophile de l'amine présente dans les peptides.

Une des méthodes de couplage la plus couramment utilisée pour obtenir des surfaces actives est d'utiliser l'éthyle(diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) en présence de N hydroxysuccinimide (NHS) (figure I-24). L'avantage de cette stratégie pour lier des biomolécules réside dans son faible coût, la non-toxicité, la solubilité dans l'eau et de l'auto-hydrolyse dans l'eau qui n'a pas besoin de purification supplémentaire. L'utilisation de NHS est de former un NHS-ester intermédiaire relativement stable dans le but d'améliorer le rendement d'amidation final. Dans cette réaction, le - OH de l'acide carboxylique est ajouté sur la liaison imide d'EDC pour former l'urée de O-acyl instable qui est ensuite remplacé par NHS pour former NHS-ester "active" stable [184, 185].

Etude Bibliographique

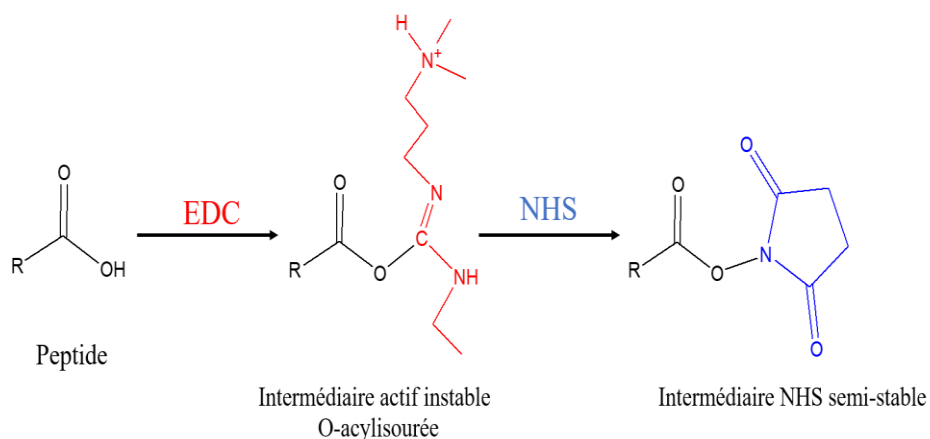


Figure I-24 : Activation de la terminaison carboxylique du peptide par EDC/ NHS.

Les travaux effectués par Sam et al et Touahir et al, ont démontré que l'utilisation de la quantité équivalente d'EDC et NHS (5-10 mM) à 15 °C est importante pour éviter l'inachèvement ou des réactions secondaires et obtenir une bonne monocouche à terminaisons ester-NHS [186, 187].

Tableau I-9 : Propriétés des molécules EDC et NHS.

Nom	EDC (1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide)	NHS (N-Hydroxysuccinimide)
Masse molaire (g/mol)	155	115
Formule brute	$C_8H_{17}N_3$	$C_4H_5NO_3$
Structure		

Après l'étape d'activation, l'intermédiaire final activé avec NHS réagit directement avec la terminaison NH d'APTES par une réaction d'amidation pour former une liaison amide stable entre les molécules d'APTES greffé sur l'argile et les molécules peptidiques (figure I-25).

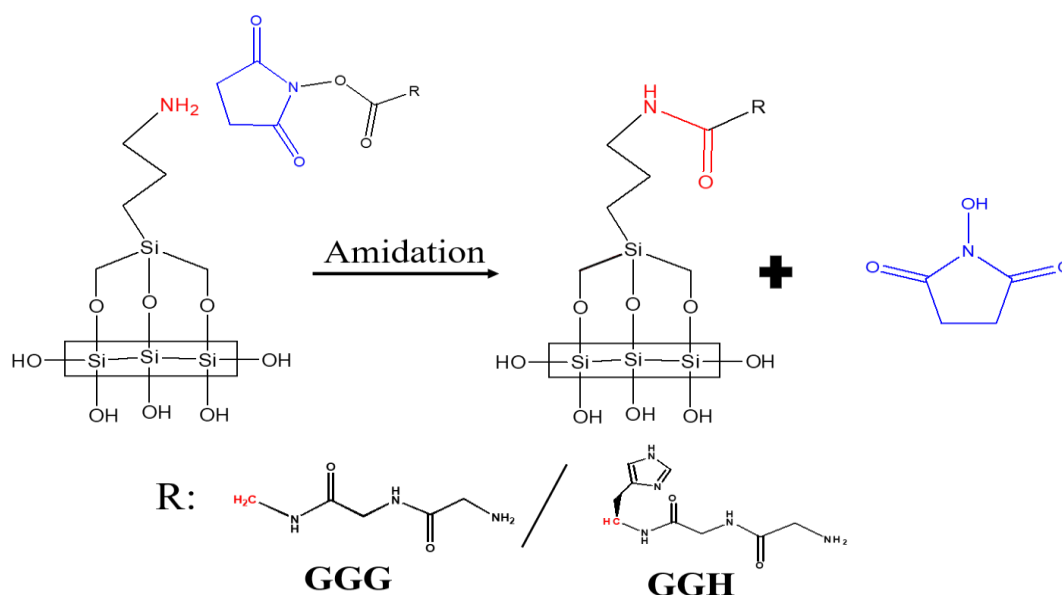


Figure I-25 : Greffage de peptide sur la terminaison NH d'APTES.

3.7 Complexation d'ions métalliques avec les peptides

Les acides aminés et les peptides présentent une capacité remarquable à former des complexes spécifiques et hautement efficaces avec une variété d'ions métalliques. Leurs structures comportent un nombre significatif d'atomes donneurs potentiels, en particulier au niveau de leurs chaînes latérales, ce qui favorise cette capacité de complexation [188].

Un aminoacide simple peut se complexer avec les ions métalliques par les deux groupes fonctionnel donneur NH_2 et COOH , tandis que, les peptides peuvent former des liaisons très stables par l'azote de l'amide et l'imidazole ($\text{N}\pi$) qui se trouve dans sa chaîne latérale [189, 190]. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'affinité du ligand peptidique envers le métal de complexation, spécialement la nature du métal de la complexation, la géométrie de coordination du complexe, l'effet stérique, le pouvoir du métal à déprotoner les azotes des groupements amides et le pH de la solution, représentent les principaux facteurs qui peuvent affecter la structure finale du complexe [191, 192].

Les complexes métal-peptide ont un large éventail d'applications, tel que le traitement du cancer [193], l'activité antioxydante [194, 195], l'administration de médicaments [196], l'imagerie biologique [197], la dépollution des eaux usées [198]. Capteurs biologiques et chimiques [199] et les réactions catalytiques [200]. De manière significative, certains peptides, particulièrement la triglycine (GGG) et la glycyl-glycyl-histidine (GGH), se distinguent par

Etude Bibliographique

leur remarquable capacité à former des complexes stables avec divers ions métalliques. Cette robustesse dans la coordination métallique confère à ces peptides des propriétés uniques, ouvrant ainsi la voie à leur utilisation dans une gamme étendue de domaines d'application.

Aparna et al [201], ont examiné la complexation de la GGG avec les cations europium (III). Ils ont observé que ce complexe cristallise sous une forme triclinique, où les cations établissent des liaisons avec les atomes d'oxygène de la GGG, formant plusieurs conformations. De manière similaire, Kim et al [202], ont étudié la complexation du cuivre (II) avec la GGG, notant que la complexation se produit à la fois avec les azotes des groupes amides du peptide et les groupes carbonyles présent dans la chaîne latérale. Case et al [203], ont analysé la complexation des cations magnésium avec le peptide GGG en vue d'une application pharmaceutique. Ils ont expliqué la coordination de la complexation en mettant en évidence la présence d'un octaèdre avec une coordination peptidique tétradentée par les azotes de la chaîne latérale (à fort pouvoir chélatant), tandis que les deux autres sites de coordination étaient occupés par des molécules d'eau, conférant au complexe une grande solubilité dans l'eau. Gorboletova et al [204], ont étudié la complexation du cobalt (II) avec la GGG, démontrant une coordination métallique à la fois avec les azotes et le carbonyle du groupe amide du peptide, montrant une préférence pour les atomes d'azote. Une étude antibactérienne réalisée par Ammar et al [205] sur certains complexes peptidiques a révélé une coordination entre le cobalt (II) et le peptide GGG par le biais d'atomes d'oxygène. De même, Pyreu et al [206], ont examiné la complexation du nickel (II) avec un mélange de ligands comprenant la GGG et l'histidine. Les résultats indiquent que les azotes de la chaîne latérale ainsi que l'azote du groupe imidazole participent à la réaction de complexation, formant des complexes stables.

D'autres chercheurs ont réalisé des études en utilisant des complexes peptidiques avec la GGH comme ligand de complexation. Brown et al [207], ont employé le complexe Ni-GGH pour la recombinaison de peptides en présence d'oxydants tels que l'oxone et l'acide monoperoxyphthalique. Wang et al [208], ont utilisé le complexe Cu-GGH-AMP pour la désinfection bactérienne. Les complexes Cu-GGH sont formés en chélatant le Cu avec les atomes d'azote du ligand GGH, impliquant ainsi la participation de l'azote du groupe imidazole dans la complexation. Les résultats ont démontré que ce complexe présente une activité antibactérienne supérieure lors de l'élimination des bactéries et possède des propriétés anti-infectieuses, en plus, le complexe favorise les applications liées à la cicatrisation des blessures. Kotuniak et al [22], ont étudié les différentes conformations intermédiaires des complexes Cu-

Etude Bibliographique

GGH, concluant que le complexe de coordination 4N, avec la participation de l'azote du groupe imidazole, est la conformation la plus stable à des pH inférieurs. Un autre travail intéressant réalisé par Dolui et al [209] a porté sur l'évolution de l'hydrogène à partir du complexe Co-GGH, mettant en évidence une coordination chélatante utilisant les quatre atomes d'azote de la chaîne latérale et de l'azote imidazole. De manière similaire, Joyner et al [210], ont effectué la complexation de différents peptides avec les différents métaux (Fe, Ni, Co, Cu), ces complexes ont été évalués dans l'activité nucléase de l'ADN, les complexes à base de GGH comme ligand présentent une coordination 4N pour tous les métaux utilisés. De même, le travail présenté par Wing Fat et al [21] portant sur la dégradation du bleu trypan par le procédé de Fenton homogène utilisant des complexes peptidiques (Cu-GGG) et (Cu-HGG) a démontré une dégradation efficace du bleu trypan avec un taux de dégradation de 95 %.

Cette diversité des champs d'application témoigne de l'importance de ces peptides dans la recherche et le développement de nouveaux matériaux.

Bien que le potentiel des complexes métal-peptide soit évident, il est remarquable de constater un déficit d'investigations approfondies sur leur utilisation en tant que catalyseurs dans les applications de dégradation des polluants organiques [21, 211]. Cette lacune dans la littérature souligne l'importance d'explorer ces complexes dans la dégradation des colorants, ouvrant ainsi la voie à des avancées significatives dans le domaine de la catalyse environnementale.

C'est dans ce contexte que notre travail de thèse revêt une importance particulière. Notre approche repose sur la fonctionnalisation de la surface de la montmorillonite K10 par des peptides (GGG et GGH) complexés avec des ions métalliques, un processus réalisé à travers plusieurs étapes, comme illustré dans la figure I-26. Par la suite, nous avons entrepris une étude approfondie pour évaluer l'activité catalytique des matériaux ainsi synthétisés dans le cadre des procédés d'oxydation avancée, visant spécifiquement la dégradation des colorants. Cette démarche vise à contribuer de manière significative aux progrès dans le domaine de la catalyse environnementale.

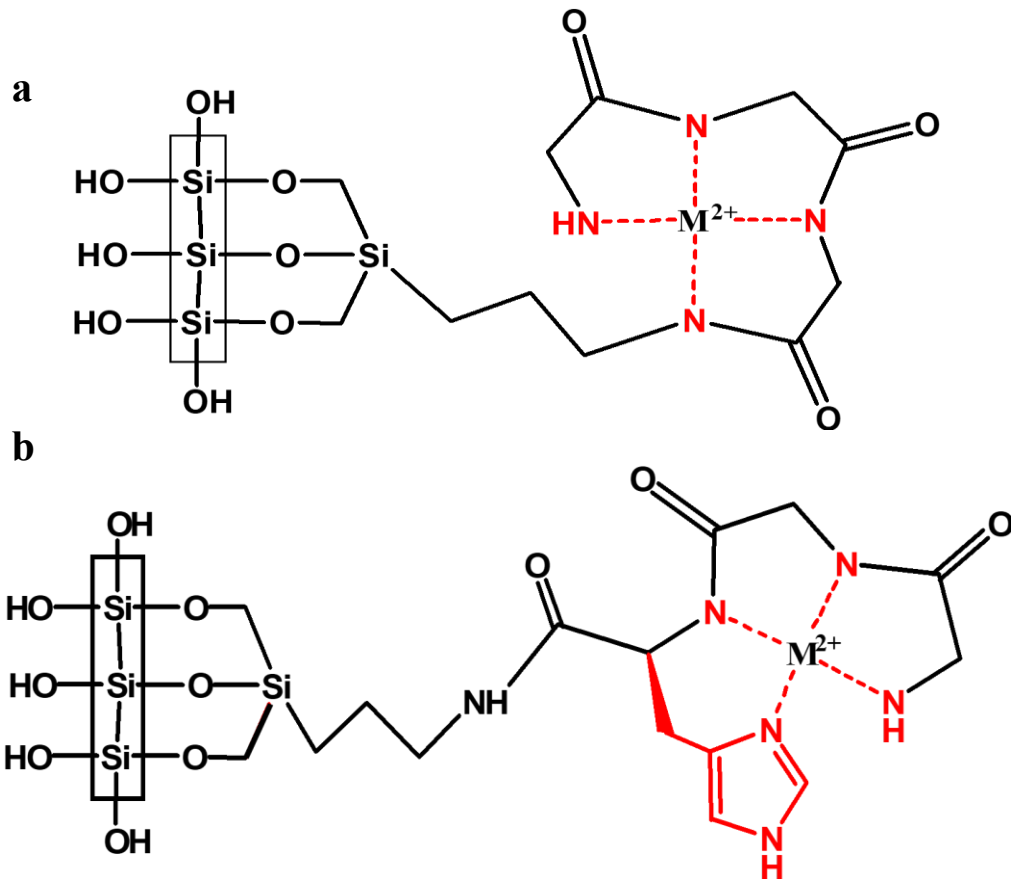


Figure I-26 : Complexation métallique avec le peptide immobilisé sur la Mt K10 modifiée avec l'APTES : a) GGG, b) GGH.

CHAPITRE II



Matériels et Méthodes

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous allons présenter les procédures de préparation des matériaux employés dans cette étude, ainsi que les paramètres de mise en œuvre des diverses techniques de caractérisation et d'analyse utilisées tout au long de cette thèse. De plus, nous exposons les conditions des réactions de test des différents procédés d'oxydation avancée utilisés.

1 Préparation des matériaux

1.1 Produits utilisés

Les caractéristiques des produits utilisés au cours de cette étude sont répertoriées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 Propriétés des produits utilisés.

Produits	Prévenance	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Densité
Rouge Congo (RC)	Sigma-Aldrich	35	696,663	/
Méthyle orange (MO)	AGROS organique	99,98	327,33	/
(3Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES)	Sigma-Aldrich	98	221,372	0,959
Glycyl-Glycyl-Histidine (GGH)	Sigma-Aldrich	98	269,26	/
Triglycine (GGG)	Fluka	98,5	189,17	/
N-Hydroxysuccinimide (NHS)	Sigma-Aldrich	98	115,09	/
1-Éthyl-3-(3 diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC)	Sigma-Aldrich	98	155,244	0,877
Nitrate de cuivre pentahydraté (CuSO ₄ .5H ₂ O)	Quimicen	99	249,69	2,3
Nitrate de cuivre trihydraté (Cu (NO ₃) ₂ .3H ₂ O)	Sigma-Aldrich	99	241,6	/
Sulfate de fer heptahydraté (Fe (SO ₄).7H ₂ O)	Sigma-Aldrich	99	278	/
Nitrate de nickel hexahydraté (N ₂ NiO ₆ .6H ₂ O)	Sigma-Aldrich	99	290,79	/
Nitrate de cobalt hexahydraté (Co (NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	Sigma-Aldrich	99	291	/
Montmorillonite K10	Sigma-Aldrich			/
Benzoquinone	Sigma-Aldrich	99	108	1,31
Éthylènediaminetétraacétique (EDTA)	Sigma-Aldrich	98	292,24	1,03
Ter butanol	Sigma-Aldrich	99	74, 12	0,775
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Prochima	35	34	1,13

1.2 Préparation des catalyseurs

Dans cette thèse, une série de catalyseurs ont été synthétisés, chaque catalyseur passant par plusieurs étapes de synthèse.

1.2.1 Fonctionnalisation de K10 par APTES

Une masse de K10 est dispersée dans un mélange de solvant d'eau distillée et de l'éthanol dans un bécher, qui a ensuite été placé dans un bain de sable équipé d'une plaque chauffante avec thermocouple. Le mélange a été agité pendant une heure à 80 °C.

Parallèlement, une quantité d'APTES a été dissoute dans 20 mL d'éthanol tout en étant agités pendant 30 minutes à température ambiante. Cette solution d'APTES a ensuite été ajoutée lentement à la suspension de la K10. Pour minimiser l'évaporation, le bécher contenant le mélange a été couvert et laissé sous agitation à 80 °C pendant la nuit.

L'argile modifiée résultante a été centrifugée puis lavée avec de l'éthanol (une fois) et de l'eau distillée (cinq fois) pour éliminer toute chaîne de silane non greffée. Le produit résultant a été séché toute la nuit à 80 °C. Enfin, le produit résultant a été broyé en poudre fine à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Ce matériau a ensuite été nommé K10-NH.

1.2.2 Immobilisation de peptides

Dans cette étape, deux peptides ont été employés pour être immobilisés séparément à la surface de la K10 modifiée avec l'APTES, à savoir : GGG et GGH.

Après le greffage de l'APTES, la surface de K10 est revêtue de terminaisons NH₂. L'immobilisation du peptide repose sur une réaction d'aminolyse entre les groupes NH₂ de la surface modifiée et les résidus de groupes acides carboxyliques activés sur les peptides.

Dans le cadre de cette étude, l'activation est effectuée en transformant les terminaisons acides des peptides en ester de succinimidyle à l'aide du N-hydroxysuccinimide (NHS) en présence de l'agent de couplage N-éthyl-N'-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) dans une solution aqueuse. L'EDC étant un produit instable qui se dégrade rapidement par hydrolyse, il est conservé à -20 °C. Ainsi, les solutions d'EDC et de NHS sont préparées dans de l'eau froide juste avant la réaction afin de ralentir l'hydrolyse de l'EDC. Un mélange équimolaire de 40 mM d'EDC et de NHS est agité pendant 15 minutes dans un bécher placé

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

dans un bain-marie à 15 °C. Ensuite, une quantité de peptide (GGG ou GGH) a été ajoutée au mélange NHS/EDC et laissée réagir pendant 2 h à 15 °C.

Le mélange résultant a ensuite été versé sur l'argile modifiée par aminosilane qui avait été préalablement dispersée dans l'eau distillée. Le mélange a été laissé agiter à température ambiante toute la nuit. Les produits résultants nommés K10-NH-G, K10-NH-H ont été soigneusement rincés à l'eau distillée, séparés par centrifugation et séchés dans l'étuve à 60 °C toute la nuit.

1.2.3 Complexation des métaux de transition (Fe, Ni, Co, Cu) avec les peptides

C'est la dernière étape de cette série de réactions chimiques qui consiste à complexer le métal de transition avec le peptide immobilisé à la surface de la K10.

Pour cela, une quantité de la K10 modifiée avec le peptide (K10-NH-G ou de K10-NH-H) a été dispersée dans l'eau distillée sous agitation pendant 1 heure, puis une masse de sel métallique dissous dans l'eau distillée a été ajoutée. Le mélange a été laissé agiter pendant 24 heures. Encore une fois, le produit résultant a été soigneusement rincé à l'eau distillée, centrifugé et séché à 60 °C dans l'étuve durant la nuit.

Les produits ainsi obtenus ont été nommés en fonction du métal de complexation, à savoir :

K10-NH-G-Fe, K10-NH-G-Co, K10-NH-G-Ni, K10-NH-G-Cu, K10-NH-H-Cu, K10-NH-Cu

Les détails des protocoles de synthèse sont présentés dans le tableau II-2.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Tableau II-2 : Conditions opératoires employées dans la synthèse des divers catalyseurs.

Synthèse 1						
Catalyseur	Étape	Masse de départ	Solvant	APTES	Peptide	Quantité de sel métallique
K10-NH-G-Fe	Greffage de l'APTES	1g de K10	50 mL eau + 50 mL ethanol	1 mL, 4,2 mmol	/	/
	Immobilisation de GGG	1 g de K10-NH	Eau 75 mL	/	0,025 mmol	/
	Complexation	1g de K10-NH-GGG	Eau 150 mL	/	/	1,5 mmol
Synthèse 2						
Catalyseur	Étape	Quantité de départ	Solvant Eau	Quantité d'APTES	Quantité de peptide	Quantité de sel métallique
K10-NH-G-Cu K10-NH-H-Cu K10-NH-Cu	Greffage de l'APTES	1g de K10	100 mL	1 mL, 4,2 mmol	/	/
	Immobilisation de peptide (GGG ou GGH)	1 g K10-NH (100 mL) eau distillé	100 mL	/	2 mmol	/
	Complexation de Cu	1g de K10-NH-G ou K10-NH-H)	200 mL	/	/	1,5 mmol

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Pour les échantillons K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni, le protocole de synthèse était identique à celui de l'échantillon K10-NH-G-Fe, mais la quantité de sel précurseur est modifiée à 0,5 mmol.

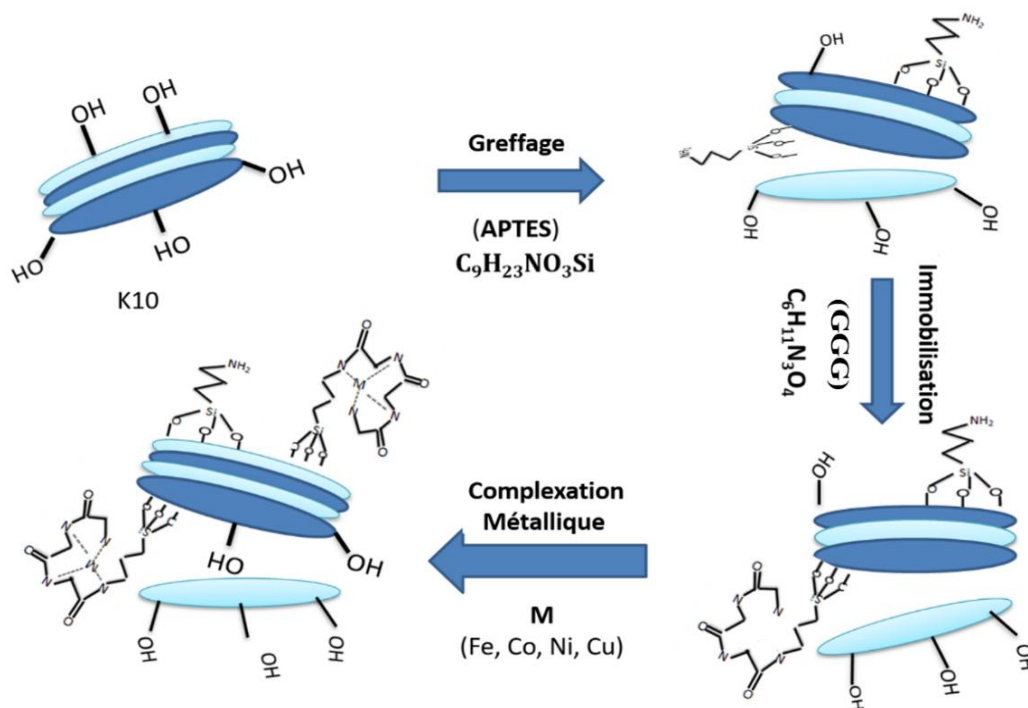


Figure II-1 : Schéma des étapes de synthèse de différents catalyseurs modifiés par des complexes à base de GGG.

1.2.4 Complexation du cuivre avec les terminaisons NH_2 de la surface de K10-NH

1 g de K10-NH a été dispersé dans 100 mL d'eau distillée et agité pendant une heure. Par la suite, 1,5 mmol du sel métallique $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ dissous dans 100 mL d'eau distillée a été introduite. Le mélange a été laissé sous agitation pendant 24 heures. Le produit résultant (K10-NH-Cu) a été rincé avec de l'eau distillée, suivi de la séparation par centrifugation, et enfin, il a été séché dans une étuve à 60 °C pendant la nuit.

La figure II-2 représente la forme finale des catalyseurs : K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu, K10-NH-H-Cu.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

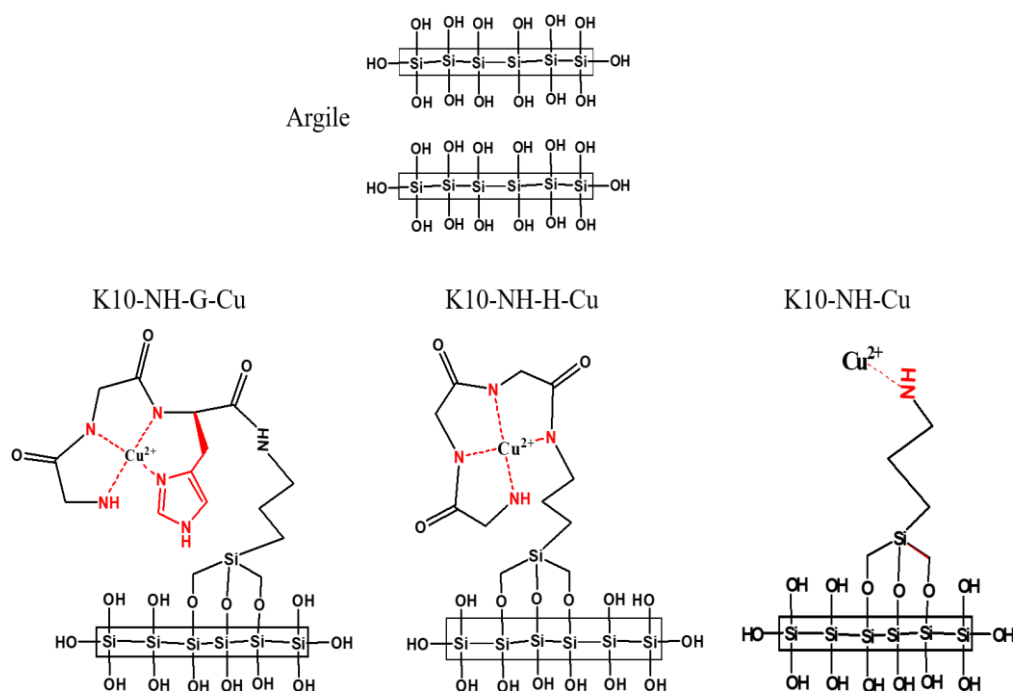


Figure II-2 : Schéma des différents catalyseurs synthétisés par complexation ; K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu, K10-NH-H-Cu.

1.2.5 Imprégnation du cuivre sur la K10

Ce catalyseur a été préparé par la méthode d'imprégnation. Initialement, 1 g de K10 a été combiné avec 100 mL d'eau distillée et agité pendant une heure. Ensuite, 100 mL d'une solution de nitrate de cuivre à 1,5 mmol ont été ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une fiole à décanter. Le mélange résultant a ensuite été agité à 80 °C jusqu'à ce que toute l'eau distillée se soit complètement évaporée. Le catalyseur résultant a ensuite été calciné à 300 °C pendant trois heures et il a été désigné sous le nom de K10-Cu.

2 Techniques de caractérisation des matériaux

2.1 Analyse élémentaire des métaux par spectroscopie d'absorption Atomique

Les analyses des métaux présents dans les échantillons ont été réalisées au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer Analyst 300 à l'université de Tlemcen. Cette instrumentation utilise une lampe à cathode creuse ainsi qu'un courant d'excitation spécifique pour chaque métal à quantifier.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Les courbes d'étalonnage de fer, de nickel, de cobalt et de cuivre ont été tracées, le produit a été minéralisé par l'eau régale, dilué et analysé. Le taux de lixiviation a été mesuré après les tests catalytiques.

2.2 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X

L'analyse de la morphologie de surface et de la composition chimique des produits synthétisés a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi TM-1000 équipé d'un système spectromètre de dispersion d'énergie des électrons rétrodiffusés. Le produit est placé sur un support d'échantillon qui est ensuite introduit dans la chambre d'analyse.

2.3 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à poudre Rigaku D/max2500. Un rayonnement CuK α ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) a été utilisé dans la plage de 2θ allant de 2° à 80° , avec un pas de $0,03^\circ$. Le produit a été préparé dans une cuve d'analyse, puis il a été placé dans le goniomètre pour l'analyse.

2.4 Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

Les spectres de l'absorbance et de réflectance des échantillons en poudre ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis couvrant la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm et un autre spectrophotomètre Optronic de la série OL 750, équipé d'une sphère d'intégration OL 740-70. Les énergies de la bande interdite ont été déterminées à partir de la courbe de Tauc plot en utilisant la fonction de Kubelka-Munk, $KM(R) = [(1-R)^2/2R]$, où R représente la réflectance et la méthode de déconvolution en utilisant les spectres d'absorptions.

2.5 Adsorption-désorption de N₂

La détermination de la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores du catalyseur a été réalisée par la méthode d'adsorption-désorption de N₂ en utilisant un échantillon en poudre. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un appareil Micromeritics 3 Flex équipé de 3 ports d'analyse et du logiciel de contrôle des données MicroActive. Avant les mesures, tous les échantillons ont été dégazés à 60°C pendant la nuit. La surface spécifique

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

totale a été calculée en utilisant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET), tandis que la distribution de taille des pores a été déterminée en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à la branche d'adsorption isotherme. Il est important de noter que les isothermes ont été séparées afin d'en faciliter la visualisation et la compréhension.

2.6 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Les spectres IR des échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Agilent Technologies Cary 600 en utilisant la technique de la pastille de KBr, couvrant la plage de nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . La résolution spectrale a été réglée à 4 cm^{-1} avec 32 balayages. Des spectres de fond ont été obtenus en utilisant une pastille de KBr pur et une normalisation d'échelle a été appliquée.

2.7 Adsorption désorption de pyridine

Les catalyseurs destinés à l'adsorption de la pyridine ont été initialement broyés dans un mortier, puis soumis à une pression pour former une pastille de 2 cm^2 . Cette pastille a été ensuite positionnée sur le porte-pastille et insérée dans la cellule. Pour l'activation, la température a été progressivement augmentée jusqu'à atteindre 100 °C avec des paliers de 30 °C et des intervalles de 15 minutes. Ensuite, une couche de vide primaire a été appliquée pendant 30 minutes, suivie d'une couche de vide secondaire également de 30 minutes. Une fois la procédure d'activation achevée, le spectre de référence a été enregistré. Le système a été placé sous vide, et la pyridine a été injectée. Une élimination complète de la pyridine faiblement adsorbée a été réalisée pendant 15 minutes sous vide secondaire à 100 °C. Les concentrations des sites acides de Brønsted et de Lewis ont été déterminées en mesurant la surface des pics des bandes à 1545 et 1455 cm^{-1} de la pyridine adsorbée.

2.8 Analyse thermique gravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG-DTG) ont été effectuées à l'aide de deux instruments LINSEIS.STA. PT1600 et Perkin Elmer STA 6000 sous atmosphère d'air, couvrant une plage de température de 20 à 700 °C, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

La quantité d'APTES greffée a été calculée à l'aide de l'équation (II-1) [155], basée sur la perte de masse entre 200 °C et 600 °C, représentée par $m_{200} - m_{600}$. Cette perte correspond à

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

la thermo-dégradation de la molécule d'APTES sous toutes ses formes (physiquement adsorbée, intercalée et chimiquement greffée).

$$\text{Quantité greffée} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g clay}} \right) = \frac{(m_{200} - m_{600}) \times 1000}{m_{600} \times M} \quad (\text{II-1})$$

Où : - M (g/mol) est le poids moléculaire de la molécule d'APTES (221,37 g/mol).

- (m₂₀₀ - m₆₀₀) correspond à la perte de masse totale entre 200 °C et 600 °C et m₆₀₀ est le pourcentage en masse de l'échantillon à 600 °C.

En outre, la quantité approximative d'aminosilane intercalée dans la plage de température 350-500 °C, a été calculée sur la base de l'équation (II-2) [155].

$$\text{Quantité intercalée} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g clay}} \right) = \frac{(m_{350} - m_{500}) \times 1000}{m_{500} \times M} \quad (\text{II-2})$$

Le rendement de greffage qui présente le rendement de molécules de silane ayant participé au processus de greffage, a été calculé à l'aide de l'équation II-3 :

$$\text{Rendement du greffage (\%)} = \frac{\text{Quantité greffée} \times 1000}{[\text{Silane}]_0} \quad (\text{II-3})$$

[Silane]₀ : est la concentration initiale de silane ajouté à la réaction.

3 Dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée

Les performances catalytiques des catalyseurs préparés ont été évaluées dans la dégradation des colorants modèles, à savoir le rouge Congo (RC), le méthyle orange (MO) et le bleu de méthylène (BM), en utilisant les trois procédés d'oxydation avancée Fenton, photocatalyse et photo-Fenton.

3.1 Fenton

La dégradation de RC par le procédé Fenton a été réalisée dans l'obscurité à température ambiante. Une masse de catalyseur a été dispersé dans 100 mL de solution de RC pendant 35 minutes. Une fois l'équilibre d'adsorption établi, la première aliquote a été prélevée et analysée pour déterminer l'élimination du colorant par adsorption. Ensuite, un volume de peroxyde d'hydrogène a été ajouté pour déclencher la réaction. Des aliquotes de 3 mL ont été prélevées à des temps de réaction sélectionnés, puis filtrées avant l'analyse.

3.2 Photocatalyse

3.2.1 Montage photocatalytique

Le montage photocatalytique se compose d'une lampe UV d'une longueur d'onde de 254 nm et d'une puissance de 10 W, d'une enveloppe en quartz pour maintenir la lampe, un ballon tricol d'une capacité de 100 mL, un thermomètre pour la mesure de la température et un pH-mètre. De plus, une autre lampe UV-proche de visible a été utilisée avec une longueur d'onde de 360 nm et une puissance de 100 W. Un réacteur d'une capacité de 1 L, équipé d'une enveloppe appropriée pour la protection de la lampe, a été employé. La solution est introduite dans le ballon tricol, puis l'enveloppe porteuse de la lampe est placée dans le ballon pour protéger la lampe. Enfin, l'ensemble est mis en marche.

3.2.2 Test de dégradation par photocatalyse

Les expériences de dégradation photocatalytique ont été menées dans le système déjà décrit. Une masse de catalyseur bien précise a été dispersée dans 100 mL de solution de rouge Congo (RC). Après 35 minutes d'agitation, le processus d'irradiation a été initié une fois que l'équilibre d'adsorption a été atteint. Par la suite, des échantillons ont été prélevés à des intervalles de 10 minutes sur une période de réaction de 90 minutes.

3.3 Photo-Fenton

Les expériences menées dans ce processus sont similaires à celles de la photocatalyse, à ceci près qu'après 30 minutes d'irradiation par la lampe UV ; un volume de H₂O₂ a été ajouté.

3.4 Analyses UV-Visible du liquide

Les spectres d'absorption UV-Visible des échantillons en solution ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Agilent Cary 7000, qui était couplé au logiciel d'acquisition de données Cary Win UV Scan. De plus, un autre spectrophotomètre, SPECORD 200 PLUS-223E1769C, a également été utilisé. Pour cette analyse, des cuvettes en quartz avec un trajet optique de 1 cm ont été utilisées.

Le taux de décoloration a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$\text{Dégradation (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{II-4})$$

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Dans l'équation, C_t représente la concentration du rouge Congo (RC) au temps t (en minutes) et C_0 est la concentration initiale après 30 minutes d'adsorption.

CHAPITRE III



Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Dans ce Chapitre, le catalyseur K10-NH-G-Fe a été caractérisé par les différentes techniques d'analyse à savoir IR, ATG, DRX, adsorption-désorption de N₂, UV-Vis en RD, MEB-EDX et SAA. L'activité catalytique du catalyseur préparé a été déterminée en termes de pourcentage d'efficacité de décoloration du colorant rouge Congo dans une solution aqueuse en utilisant trois types de procédés d'oxydation avancée : le processus de Fenton hétérogène, la photocatalyse et le processus de photo-Fenton. Un plan d'expérience complet a été établi dans le procédé photo-Fenton afin de : i) identifier les paramètres les plus influents et leurs interactions, ii) déterminer les conditions expérimentales les plus favorables à la dégradation.

1 Caractérisation

1.1 Analyse infrarouge

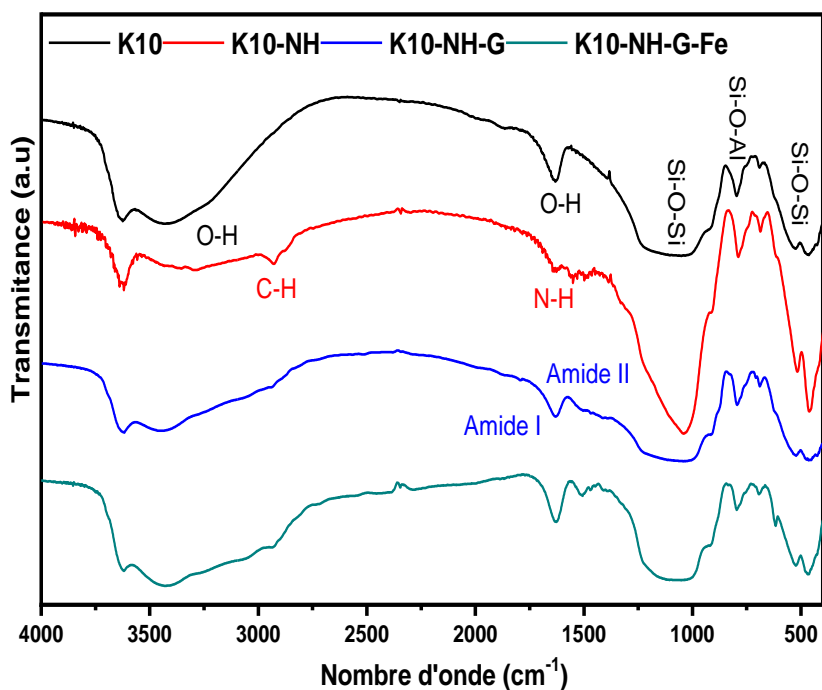


Figure III-1 : Spectres infrarouges en transmission de différents matériaux.

Dans le spectre de K10 (figure III-1), on observe les bandes caractéristiques de la montmorillonite. Les bandes à 449 cm⁻¹ et à 514 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibrations de déformation de Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement [212]. Les modes de vibrations symétriques d'élongation de Si-O-Si sont définis par la bande située autour de 1027 cm⁻¹. La bande à 782 cm⁻¹ est due aux vibrations de liaison Al-OH. Les larges bandes autour de 3623 et 3400 cm⁻¹ sont attribuées aux modes de vibrations d'élongation de la liaison O-H présente

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

dans $AlAlOH$, $AlMgOH$ et l'eau physisorbée, respectivement [213]. Enfin, la bande à 1612 cm^{-1} est attribuée au mode de vibrations de déformation de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées [213].

Après le greffage de la molécule APTES, des nouvelles bandes apparaissent à 2939 cm^{-1} et 2891 cm^{-1} dues aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements méthylène des chaînes carbonées (CH_2) du squelette de l'APTES ont été observées [214, 215]. La vibration de déformation du groupe NH_2 apparaît à 1557 cm^{-1} [162, 216], la faible bande autour de 3308 cm^{-1} indiquant la vibration d'élongation NH_2 , qui se chevauche avec la vibration d'élongation OH, conduit à son élargissement pour former une large bande [217, 218].

Le spectre K10-NH-G est obtenu après l'immobilisation de GGG sur la surface de K10-NH à travers une réaction d'amidation. Les bandes caractéristiques des peptides, telles que les bandes d'amide I (environ 1634 cm^{-1}) liées aux vibrations de l'élongation $C=O$ et amide II (environ 1539 cm^{-1}) liées aux vibrations de déformation de la liaison N-H et d'élongation C-N [219, 220], sont difficilement identifiables en raison de leur chevauchement avec les bandes issues d'autres étapes synthétiques.

Après l'étape de complexation du fer, aucune modification significative n'a été observée.

1.2 Diffraction des rayons X

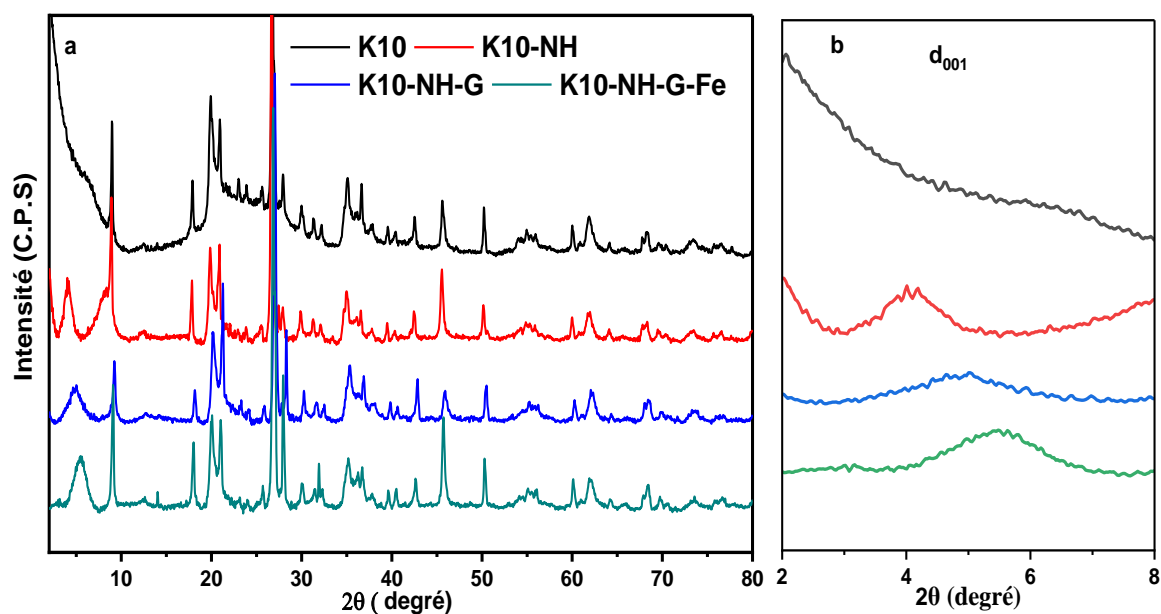


Figure III-2 : Diffractogrammes de différents matériaux synthésés.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Les diagrammes de diffraction des rayons X de K10 avant et après toutes les modifications chimiques sont présentées dans la figure III-2. Comme on peut le voir, il n'y a pas de changement considérable dans les diffractogrammes des échantillons. Cela indique que la structure originale de la K10 n'est pas altérée par les modifications organiques.

Dans le diffractogramme de K10 (figure III-3a), les pics caractéristiques de la montmorillonite sont principalement observés à $6,29^\circ$, $19,92^\circ$, $20,89^\circ$, $35,08^\circ$ et $61,88^\circ$ [221], le quartz est la principale impureté (à $2\theta = 26,7^\circ$) [222]. Le pic caractéristique de la K10 centré à $6,29^\circ$ indique l'espace basal d des couches de silicate de 1,405 nm pour le plan (001).

Le changement le plus remarqué pour la K10 après la modification par APTES est le déplacement du pic caractéristique vers $4,17^\circ$, ce qui correspond à une augmentation de la distance basale $d_{001} = 2,1$ nm. Cette augmentation apporte la preuve de la pénétration des molécules d'APTES dans l'espace interlamellaire de la K10. Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature [155, 214].

En revanche, après l'immobilisation de GGG sur la surface de K10-NH (K10-NH-G), la distance basale diminue à 1,8 nm. Cela peut s'expliquer par le comblement de l'espace interlamellaire par les molécules d'APTES, suggérant que ces molécules peuvent interagir entre elles pour former des ponts, recouvrant ainsi les bords des couches. Ce qui bloque l'entrée de GGG conduisant à une faible adsorption des molécules de GGG. Par conséquent, la terminaison acide activée de GGG peut réagir avec les groupes amine d'APTES greffés en surface externe de la K10, réduisant ainsi l'espace interfoliaire.

De même, l'étape de la complexation du fer avec le peptide baisse la distance basale à 1,6 nm. Cette diminution indique le dépôt de fer sur la surface externe de l'argile. En outre, le diffractogramme ne présente pas de pics caractéristiques du fer. Cela suggère que le fer n'adopte pas une structure de réseau cristallin, mais existe sous forme d'entités plus petites et amorphes, formant ainsi une phase hautement dispersée et homogène à la surface de la K10 modifiée [223].

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Tableau III-1 : Distance basale des différents matériaux.

Matériaux	Position du Pic basal 2 Θ (°)	Distance basale (nm)
K10	6,29	1,4
K10-NH	4,17	2,1
K10-NH-G	4,96	1,8
K10-NH-G-Fe	5,50	1,6

1.3 Adsorption désorption de N₂

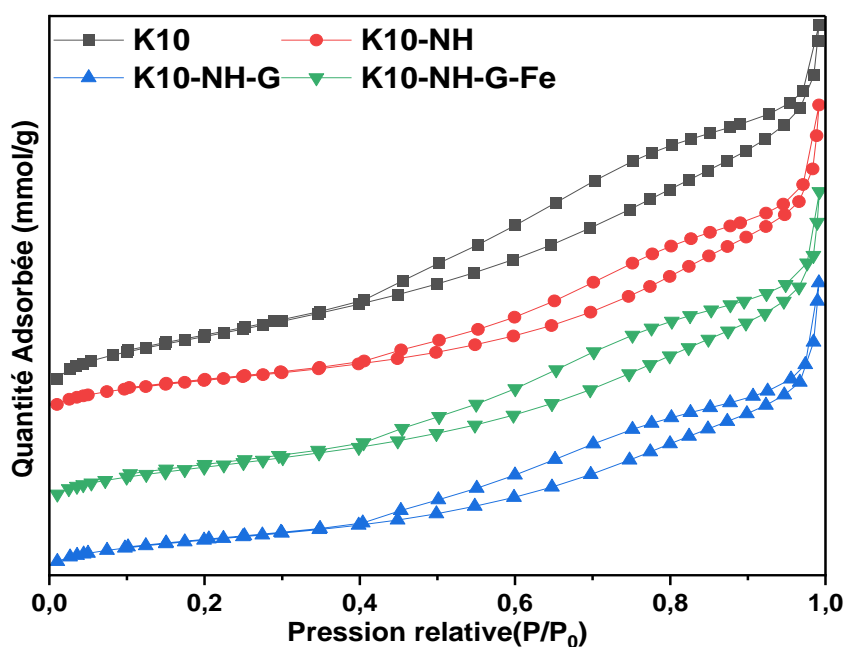


Figure III-3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ de différents matériaux argileux.

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux préparés sont présentées dans la figure III-3 et leurs propriétés correspondantes sont illustrées dans le tableau III-2. Les isothermes sont de type IV selon la classification de l'IUPAC et se caractérisent par une boucle d'hystérésis de type H3, ce qui est représentatif des matériaux mésoporeux [224]. Les tailles des pores de tous les matériaux préparés (tableau III-2) montrent une variation entre 7 et 10 nm, démontrant ainsi la prédominance des mésopores.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

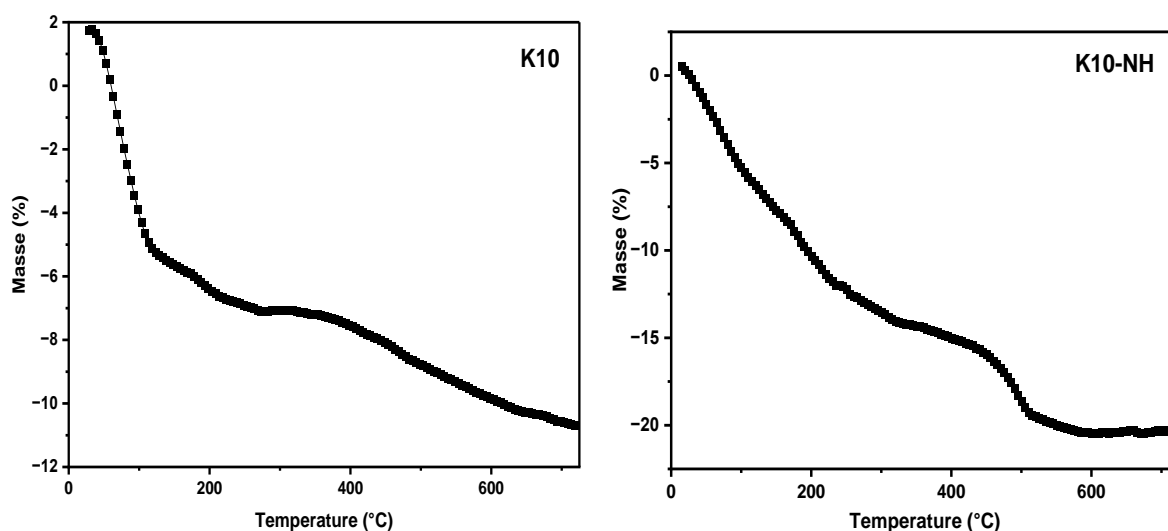
Tableau III-2 : Propriétés texturales des matériaux argileux.

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Volume total des pores (cm ³ /g)
K10	225	7,21	0,42
K10-NH	110	10,54	0,33
K10-NH-G	100	10,64	0,31
K10-NH-G-Fe	148	9,14	0,35

La fonctionnalisation avec l'APTES a provoqué une diminution significative de la surface spécifique de K10, passant de 225 m²/g à 110 m²/g. Cela confirme l'incorporation des molécules d'APTES dans les espaces interfoliaires [225] et il est en corrélation avec les résultats de DRX. La surface spécifique de l'échantillon K10-NH-G (100 m²/g) est légèrement plus petite que celle de K10-NH, cela pourrait être dû au blocage des pores externes après l'immobilisation des molécules de GGG [226].

De manière intéressante, la surface spécifique de l'échantillon K10-NH-G-Fe montre une augmentation (148 m²/g) résultante de la formation d'une surface externe.

1.4 Analyse thermique gravimétrique



CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

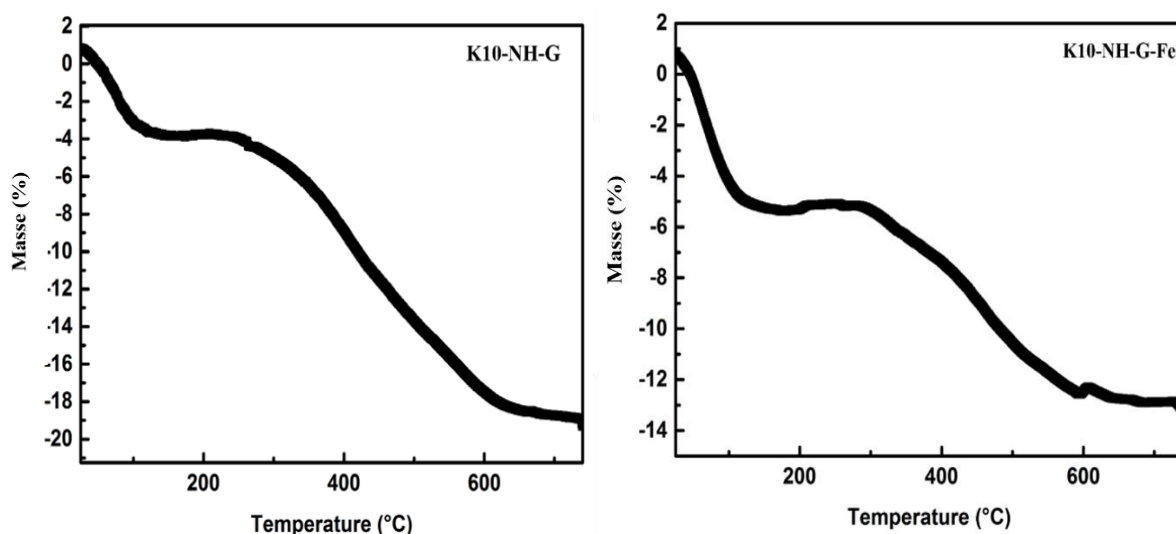


Figure III-4 : Courbes thermogravimétriques des différents matériaux.

La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) a été employée sur la K10 avant et après modifications (figure III-4). Le thermogramme de K10 a montré trois étapes de thermo-dégradation. La première étape, avec une perte de masse de 8,27 % dans la plage de température de 25 °C à 200 °C, est attribuée à l'évaporation des molécules d'eau physisorbées présentes dans l'espace interlamellaire de K10 [147]. Ces molécules d'eau sont faiblement liées aux cristaux. Ensuite, une faible perte de masse (2,32 %) entre 200 °C et 500 °C est probablement due à la déshydroxylation des groupes OH en libérant de l'eau [171]. La perte de masse de ~1 % au-dessus de 600 °C est causée par la déshydroxylation des groupes aluminosilicates présents dans la structure argileuse [155].

Le thermogramme de K10-NH présente une perte de masse plus importante par rapport à celui de K10, ce qui confirme le greffage physique et chimique du silane. Dans ce cas, deux étapes de thermo-dégradation ont été enregistrées : une première perte de masse entre 25 °C et 200 °C (10 %) correspond à l'évaporation de molécules d'eau et de solvant piégées. La seconde étape, dans la plage de 200 °C à 600 °C (10 %), correspond à l'élimination de silanes physiquement adsorbés, intercalés et chimiquement greffés [156, 171, 215].

Les quantités greffées et intercalées de l'APTÉS ont été évaluées à 2,2 mmol/g de K10 (équation II-1, section II.2.8) et 1,05 mmol/g de K10 (équation II-2), respectivement. Le rendement de greffage de l'APTÉS dans l'argile était de 52 % (équation II-3). Ces résultats confirment le greffage des molécules de l'APTÉS sur les surfaces internes et externes de K10.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

On remarque que la quantité de molécules de silane intercalées dans les espaces interlamellaires de K10 (constituant environ 90 % de la surface total) est légèrement inférieure à celle greffée en surface externe (1,05 mmol/g de K10). Ceci est probablement dû aux réticulations et à l'interconnexion entre les couches par de longues chaînes de silane polymérisées bloquant l'entrée d'autres molécules de silane à l'intérieur de l'espace interlamellaire de l'argile [156].

Pour le matériau K10-NH-G, une première perte de masse de 4,6 % a été observée entre 25 °C et 125 °C, attribuée à la désorption d'eau physisorbée. Ensuite, en chauffant, la masse du K10-NH-G est restée constante jusqu'à 250 °C, indiquant que la présence du peptide GGG améliore la stabilité thermique de la K10 modifiée. La diminution de la masse au-dessus de 250 °C jusqu'à 645 °C (de 15 %) est due à cause de la destruction des structures des molécules organiques (GGG et APTES) à haute température [227].

Le thermogramme de K10-NH-G-Fe indique une perte de masse d'environ 6,2 % (perte d'eau) jusqu'à 125 °C. Un état stable a été observé entre 120 °C et 296 °C. Ensuite, une perte de masse rapide s'est produite dans la plage de 290 °C à 595 °C (de 7 %), due à la décomposition des matières organiques. Après cette température, il y a eu une légère augmentation de masse, probablement due à l'oxydation des particules de fer.

1.5 Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

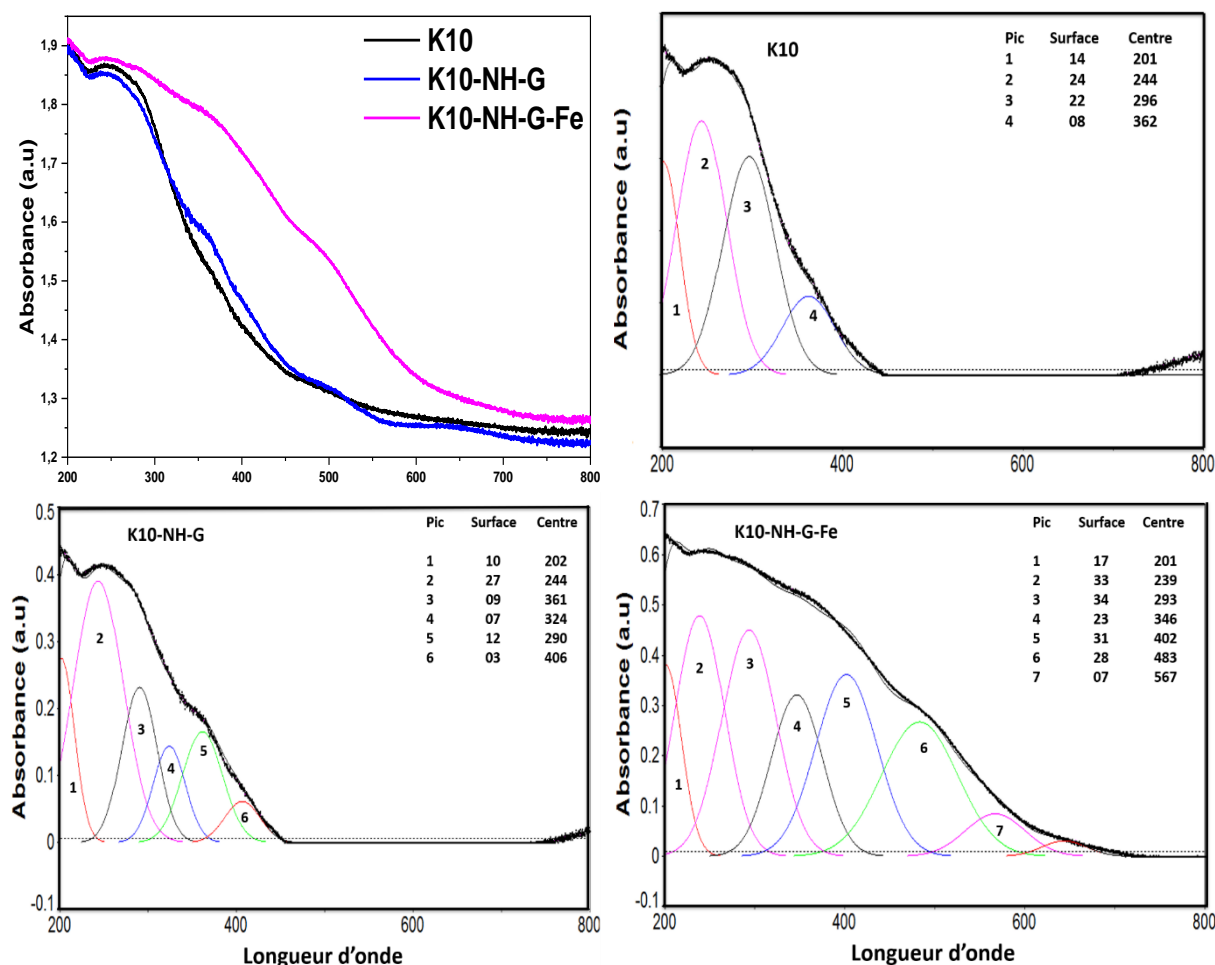


Figure III-5: Spectres UV-Vis en RD des poudres préparées et leur déconvolution.

L'analyse UV-Vis en RD a été performée pour calculer la bande gap de K10, K10-NH-G et K10-NH-G-Fe et constater les différentes modifications après chaque étape de synthèse, (figure III-5, a) montre les différents spectres d'absorption de différentes étapes de synthèse, tous les matériaux ont montré une forte absorption dans la région UV (autour de 200-350 nm), liée à la présence de la K10. La présence de l'APTES, de la GGG et des espèces de fer dans la K10 fonctionnalisée a conduit à une augmentation de l'absorption dans la région visible du spectre, en particulier dans le cas du K10-NH-G-Fe. La déconvolution de tous les spectres d'absorption est présentée dans la même figure. Des absorptions significatives sont notées dans les intervalles : 201-202 nm, 239-244 nm, 290-296 nm et 361-362 nm. Elles peuvent être liées aux espèces silicate et de fer présentes dans la couche octaédrique de la K10 [228]. En général,

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

les transitions d-d des ions Fe^{3+} sont probables entre 350 nm et 550 nm [229]. Cependant, la bande dans la plage de 239-244 nm est liée aux ions Fe^{3+} isolés en coordination tétraédrique, tandis que le pic autour de 290-296 nm est lié à la présence d'ions Fe^{3+} mononucléaires en coordination octaédrique [229]. Le pic caractéristique des ions de fer dans de petits agrégats oligonucléaires Fe_xO_y a été détecté autour de 361-362 nm.

Dans le cas du K10-NH-G-Fe, la présence de plusieurs bandes dans la région visible (402 nm, 483 nm, 567 nm, 643 nm) peut être attribuée à d'autres formes d'espèces de fer : $Fe^{3+}_xO_y$, les agrégats encombrants de Fe_2O_3 [230].

Les caractéristiques optiques des matériaux étudiés ont également été vérifiées. La bande gap est calculée à partir de l'absorbance en utilisant (équation III-1) [231], où λ est le sommet d'absorption de dernier pique de déconvolution pour chaque matériau et E_g représente l'énergie de la bande interdite. Les valeurs de la bande interdite et de l'absorption sont présentées dans le tableau III-3.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{III-1})$$

Tableau III-3 : Propriétés optiques des matériaux préparés.

Matériaux	E_g (eV)	Longueur d'onde du bord d'adsorption (nm)
K10	3,42	362
K10-NH-G	3,05	406
K10-NH-G-Fe	2,18	567

Les résultats indiquent que les matériaux K10-NH-G et K10-NH-G-Fe présentent un important décalage vers le rouge pour l'absorption du bord (figure III-5) et les énergies de la bande interdite (2,18 à 3,05 eV) sont inférieures de à celles de la K10 modifiée (3,42 eV).

1.6 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X

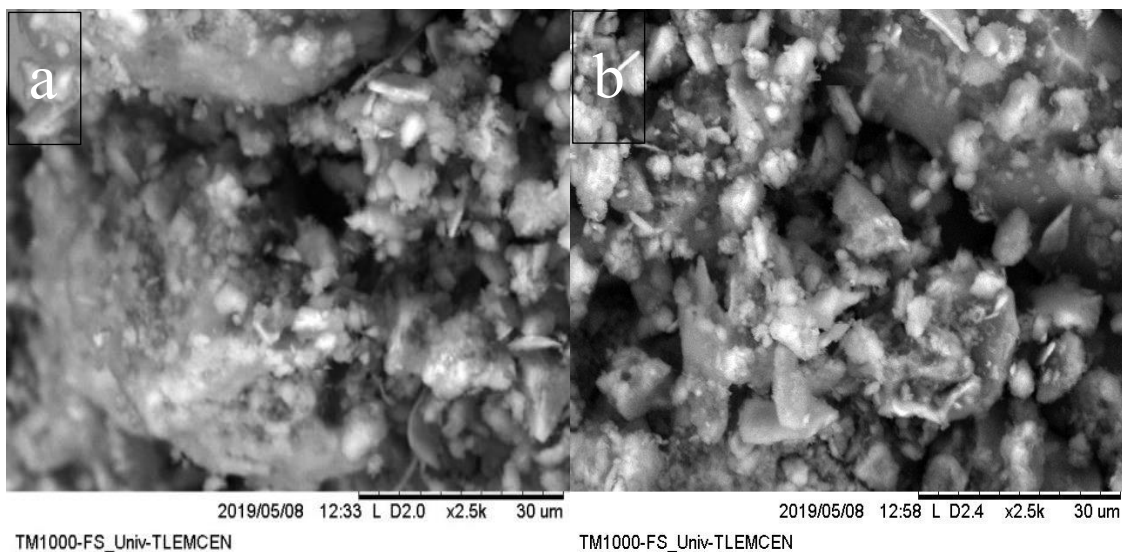


Figure III-6 : Micrographes des matériaux ; (a) K10, (b) K10-NH-G-Fe.

Les observations au microscope électronique à balayage montrent que la K10 non modifiée est principalement composée de particules de montmorillonite de tailles variées, grandes et petites (figure III-6. a), présentant différentes géométries. Lorsqu'on observe de près ces particules, elles apparaissent comme des agrégats de plaques, parfois indiscernables les unes des autres. Les nanoparticules de la montmorillonite possèdent des forces intermoléculaires fortes, c'est-à-dire une tension cohésive, qui pousse les particules d'argile à s'agréger et à former des agglomérats [232].

La même morphologie est observée pour le matériau K10-NH-G-Fe (figure III-6 b), indiquant que la morphologie a été maintenue sans changement après les modifications de surface. Les compositions chimiques des matériaux K10 et K10-NH-G-Fe sont répertoriées dans le tableau III-4. On note une augmentation remarquable de la teneur en fer dans le matériau K10-NH-G-Fe (64 %). Cette augmentation confirme la présence du fer additif dans notre catalyseur.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Tableau III-4 : Analyse EDX des matériaux argileux.

Élément	Pourcentage massique de la surface (%)	
	K10	K10-NH-G-Fe
Aluminium	8,5	6,9
Silicium	59,1	24,1
Potassium	2,8	5,0
Fer	29,5	64,0

1.7 Analyse d'absorption atomique

L'analyse par absorption atomique (SAA) a été réalisée afin de déterminer la teneur réelle de fer dans notre catalyseur. Une quantité de catalyseur de 0,016 g a été minéralisée en utilisant un mélange d'acides (3V/V, HCl/HNO₃) d'un volume de 2 mL. Après dissolution complète du catalyseur, la solution a été diluée 50 fois, aboutissant à une concentration théorique finale de métal de 1,3 ppm.

1.7.1 Courbe d'étalonnage

Avant de procéder à l'analyse SAA, plusieurs solutions étalons ont été préparées dans la plage de linéarité de l'élément, en utilisant le sel précurseur Fe (SO₄).7H₂O. Le tableau III-5 présente les absorbances correspondant à chaque concentration préparée, avec une concentration maximale de 5 ppm pour le fer. La courbe d'étalonnage du fer est présentée dans la figure III-7.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Tableau III-5 : Les étalons du fer.

Précurseur	Concentration (ppm)	Absorbance
Fe (SO ₄) ₇ H ₂ O	1	0,022
	2	0,033
	3	0,056
	4	0,077
	5	0,1

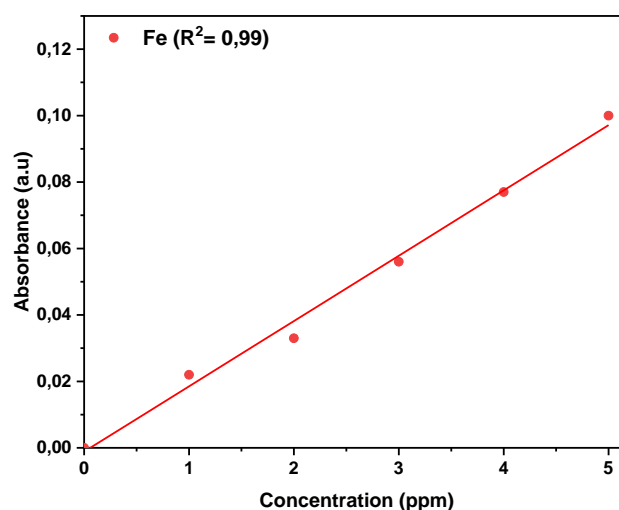


Figure III-7 : Courbe d'étalonnage du fer.

1.7.2 Analyse et calcul

La valeur SAA affichée après la mesure de la solution de catalyseur minéralisé est de 2,56 ppm, ce qui signifie 0,256 mg de fer pour 100 mL, soit 0,256 mg de fer pour 0,016 g de catalyseur minéralisé. Ainsi, pour 1 g de catalyseur, la quantité de fer est de 0,016 g, ce qui est équivalent à un pourcentage massique de fer de 1,6 %.

1.8 Acidité par adsorption de pyridine

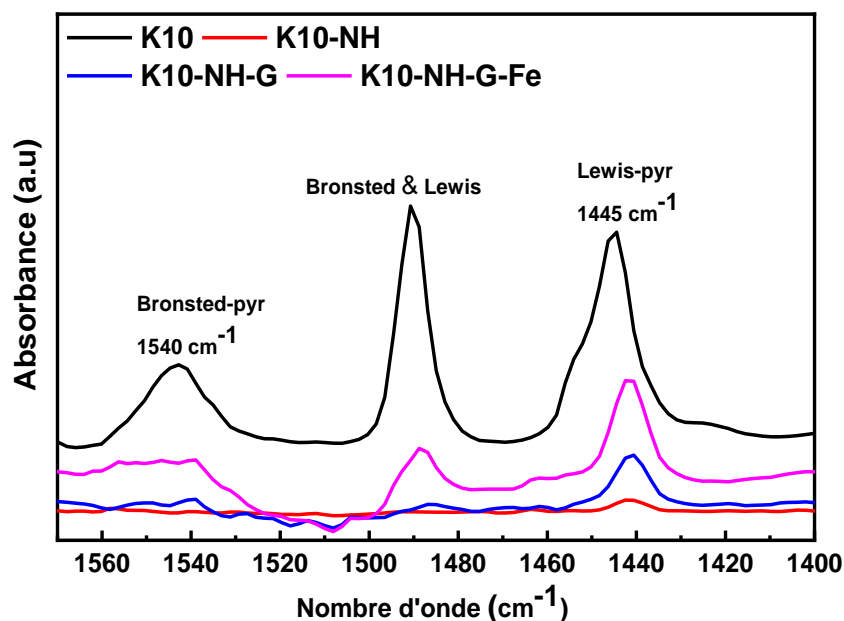


Figure III-8 : Spectres infrarouges d'absorption de la pyridine sur les matériaux argileux préparés.

La distribution des sites acides de Brønsted et de Lewis à la surface des échantillons préparés a été déterminée par un traitement d'adsorption de pyridine contrôlé par une analyse IR. La molécule de pyridine forme : (i) des complexes avec des molécules acceptant les électrons par liaison de coordination (acide de Lewis) et (ii) avec des molécules donateurs de protons ; l'ion pyridinium (acide de Brønsted) [233, 234]. La figure III-8 présente les spectres infrarouges des échantillons d'argile enregistrés après exposition à la pyridine. Les données quantitatives sur l'acidité des sites de Brønsted et de Lewis sont fournies dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Les données quantitatives d'acidité des sites acides de Brønsted et de Lewis.

Matériaux	µmol Pyridine/g Échantillons	
	Sites d'acide de Lewis 1447 cm ⁻¹	Sites acides de Brønsted 1540 cm ⁻¹
K10	179	146,5
K10-NH	14,5	0
K10-NH-G	52	5,3
K10-NH-G-Fe	99	4,5

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Sur le spectre de K10, on observe à la fois les sites acides de Brønsted et de Lewis. Ils sont caractérisés par des bandes à 1540 cm^{-1} et à 1455 cm^{-1} , respectivement [235]. La bande à 1490 cm^{-1} est due à la fois à l'acide de Lewis et à l'acide de Brønsted [236, 237]. L'acidité de Lewis est principalement due aux cations Al^{3+} présents à la surface de l'argile [238]. cependant, l'acidité de Brønsted est due à l'ion hydrogène interlaminaire et aux groupes hydroxyles structuraux [239].

En revanche, aucun site de Brønsted n'est observé dans l'échantillon K10-NH, ce qui constitue une preuve que ces sites contribuent au greffage des molécules APTES. De plus, l'acidité de Lewis est assez faible, car l'APTES coordonné aux cations Al^{3+} élimine l'acidité de Lewis de K10. De cela, on peut conclure que la surface de K10 est entièrement recouverte de molécules APTES.

Dans le cas de K10-NH-G, on note que les bandes attribuées aux sites acides de Lewis et de Brønsted sont observées. La bande de Lewis est plus faible que celle de K10. La présence de cette bande peut s'expliquer par l'abandon de certaines molécules APTES coordonnées aux ions Al^{3+} , favorisant leur participation à la réaction d'amidation. La bande de Brønsted négligeable indique que la plupart des terminaisons OH des peptides sont activés et participent à la réaction d'amidation.

La complexation de fer à la surface de K10-NH-G augmente l'intensité de la bande à 1445 cm^{-1} , cela se traduit par une augmentation de l'acidité de Lewis, indiquant une prédominance de l'acidité de Lewis par rapport à celle de Brønsted. Cependant, elle reste inférieure à celle de K10. Cette augmentation s'explique probablement par la coordination de la pyridine, par le biais de sa paire d'électrons sur l'atome d'azote, au centre de Lewis des cations Fe^{+2} complexés avec GGG.

2 Évaluation de l'activité catalytique par les procédés d'oxydation avancée (POA)

2.1 Rouge Congo

Le spectre d'absorption de la solution RC (figure III-9) présente un seul pic intense à 498 nm dans la région visible, qui correspond aux transitions ($\pi-\pi^*$) du groupe azoïque ($-\text{N}=\text{N}$) [72]. En outre, il existe deux bandes supplémentaires dans la région UV à 237 nm et 345 nm , associées aux dérivés disubstitués du benzène et aux cycles de naphthalène (transition

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

π - π -* de -NH), respectivement [240-242]. Les concentrations de RC restant dans la solution après la dégradation catalytique à différents moments de la réaction ont été déterminées en surveillant la réduction de l'intensité de la bande d'absorption à 498 nm, indiquant le clivage de la liaison -N=N-.

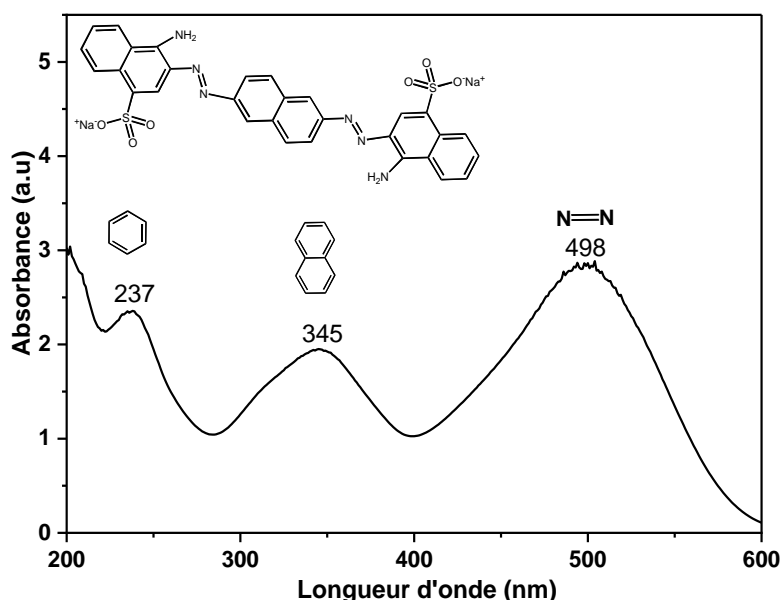


Figure III-9 : Spectre UV-Vis du colorant rouge Congo en solution.

2.2 Condition opératoire

Les tests de dégradations de ce chapitre ont été effectués en utilisant les conditions opératoires suivantes : $m_{\text{Cat}} = 0,066$ g, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 52$ μL , $[\text{CR}] = 24,5$ ppm, $V_{\text{CR}} = 100$ mL. Sauf indication contraire.

2.3 Équilibre adsorption désorption

Cette étude a pour l'objectif d'estimer le temps nécessaire pour que le catalyseur atteigne la saturation (capacité maximale d'adsorption). La figure III-10 montre la cinétique d'adsorption du colorant rouge Congo. Le taux d'adsorption du catalyseur atteint 45 % après un temps d'équilibre entre adsorption et désorption de 30 minutes. Ainsi, toutes les réactions de dégradation ont été préalablement laissées pendant 30 minutes avant d'être initiées.

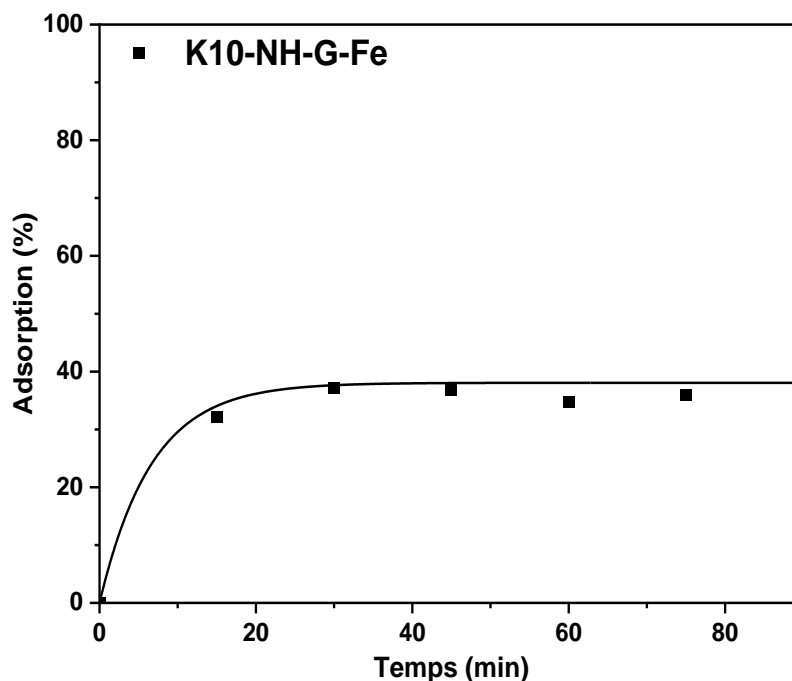


Figure III-10 : Cinétique d'adsorption de rouge Congo en utilisant le matériau K10-NH-G-Fe.

2.4 Dégradation du rouge Congo par Fenton, photocatalyse et photo-Fenton

2.4.1 Test blanc

Des tests de dégradation sans catalyseur (blanc Fenton, photolyse, photochimie) ont été effectués pour vérifier l'efficacité du catalyseur pendant la réaction de dégradation. La figure III-11 illustre la cinétique de dégradation après chaque réaction. Selon cette figure, la dégradation du rouge Congo atteint 72 % en utilisant la photochimie. Il est à noter que cette réaction est très sensible au type de l'oxydant H_2O_2 et à la température. Dans certain cas, elle peut aller jusqu'à 90 %. En revanche, une faible dégradation a été constatée après la photolyse (36 %), tandis qu'aucune dégradation n'a été observée suite à la réaction avec le blanc de Fenton.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

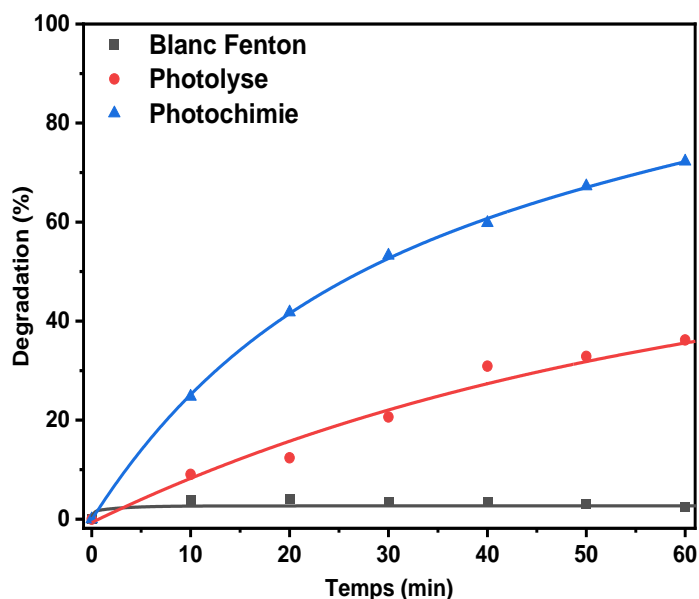


Figure III-11 : Réaction blanche : blanc Fenton, photolyse et photochimie.

2.4.2 Oxydation photocatalytique du RC

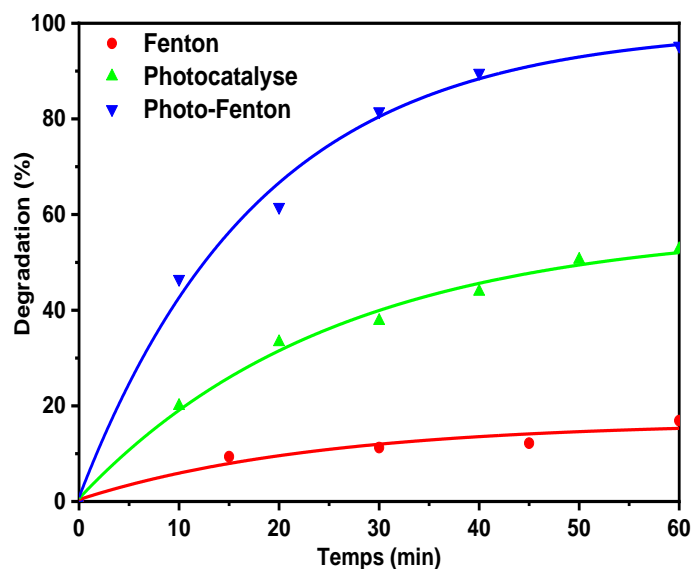


Figure III-12 : Dégradation du rouge Congo par les différents POA utilisant le catalyseur K10-NH-G-Fe.

La dégradation du rouge Congo par les différents POA (Fenton, photocatalyse et photo-Fenton) est présentée dans la figure III-12, la réaction de Fenton hétérogène (H_2O_2 / Fe^{2+}) ne semble pas être très efficace, car après 60 minutes de réaction, une grande quantité de colorant

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

n'a pas encore été dégradée (environ 83 %) et même après 90 minutes de réaction, aucun changement significatif n'est observé. Contrairement à la photocatalyse, qui élimine 53 % du colorant. Il est donc conclu que la formation de radicaux hydroxyles par la décomposition de H_2O_2 , catalysée par les ions ferreux dans le processus de Fenton, semble moins efficace que celle observée dans le processus de photocatalyse.

La plus grande efficacité de dégradation a été observée pour la réaction de photo-Fenton, où la dégradation a atteint 95 %. Cela est probablement dû à l'augmentation de la production de HO° dans le processus de photo-Fenton grâce à la combinaison de la photocatalyse avec le système de Fenton.

Ces résultats indiquent que la réaction de photo-Fenton est la réaction la plus efficace pour la dégradation du colorant rouge Congo. Il convient de noter que le taux de lixiviation du fer pour cette réaction n'a pas dépassé 9 %. Cela indique que la réaction est hétérogène.

D'autre part, la comparaison entre les deux processus, la photocatalyse figure (III-12) et la photolyse figure (III-11), mis en évidence l'effet du catalyseur. La photocatalyse a eu lieu en présence du catalyseur K10-NH-G-Fe, du polluant et d'un rayonnement UV, tandis que la photolyse s'est produite uniquement en présence de RC et d'un rayonnement UV. Le processus de photocatalyse (53 %) est plus efficace que la photolyse (36 %). La présence du catalyseur a amélioré l'efficacité de dégradation de 17 %, car la dégradation dans le processus de photocatalyse a eu lieu à la fois par le rayonnement UV et les radicaux hydroxyles générés par le catalyseur. En revanche, lors de la photolyse, la dégradation s'est produite uniquement par le rayonnement UV.

2.4.3 Cinétique

La vitesse de réaction a été déterminée à partir de la cinétique du premier ordre. Les valeurs de K_{app} et R^2 pour toutes les réactions des procédés d'oxydation avancée ont été déterminées à partir de courbe de $\ln(C_0 / C_t)$ en fonction du temps, comme présenté dans la figure III-13. Les valeurs de la constante de vitesse apparente mesurée K_{app} et du temps de demi-vie $t_{1/2}$ (équations III-2 et III-3 [243]) pour toutes les réactions des procédés d'oxydation avancée sont présentées dans le tableau III-6.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{app} t \quad (\text{III-2}) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (\text{III-3})$$

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

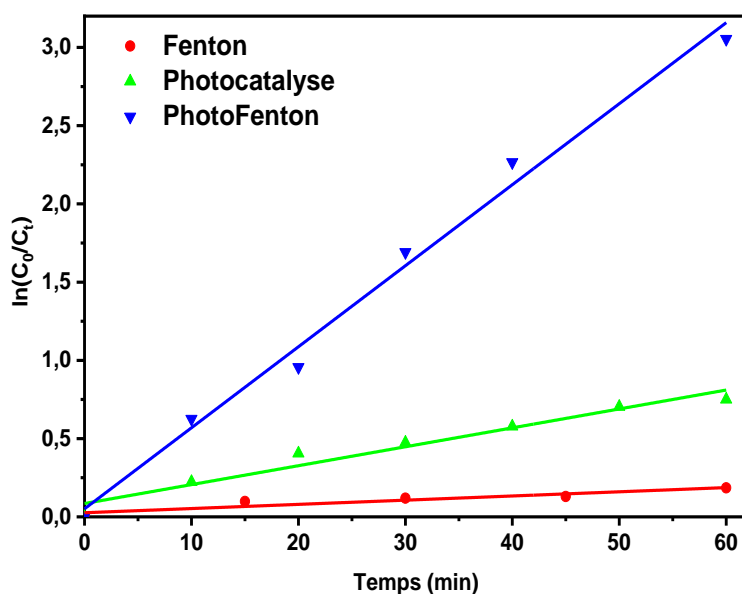


Figure III-13 : $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps des différents POA utilisant le matériau K10-NH-G-Fe.

Comme le montre le tableau III-7, le coefficient de corrélation R^2 a été déterminé à environ $R^2 \approx 0,92 - 0,987$, ce qui indique l'adéquation de la réaction au modèle du premier ordre. On peut voir que le taux de dégradation le plus faible du colorant a été observé dans la réaction de Fenton (20 %) avec une constante de vitesse apparente de $0,00239 \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie de 289,96 min. L'utilisation de la réaction de photocatalyse entraîne une augmentation de la constante de vitesse apparente de plus de 5 fois, soit $0,012 \text{ min}^{-1}$ et une réduction du temps de demi-vie à 57,32 min. La grande amélioration du degré de dégradation obtenue dans la réaction de photo-Fenton (95 %) conduit à une augmentation de la constante de vitesse apparente de $0,0517 \text{ min}^{-1}$ et à une réduction du temps de demi-vie à 13,38 min.

Tableau III-7 : Valeurs cinétiques de la photodégradation : K_{app} , le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les valeurs R^2 pour différentes réactions des POA.

Réaction	$K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2
Fenton	$0,00239 \pm 2,8 \times 10^{-4}$	289,96	0,922
Photocatalyse	$0,01209 \pm 0,0011$	57,32	0,948
Photo-Fenton	$0,05178 \pm 0,0025$	13,38	0,987

2.4.4 Efficacité de la dégradation de différents colorants à l'aide d'une lampe d'une longueur d'onde de 350 nm en utilisant le procédé photo-Fenton

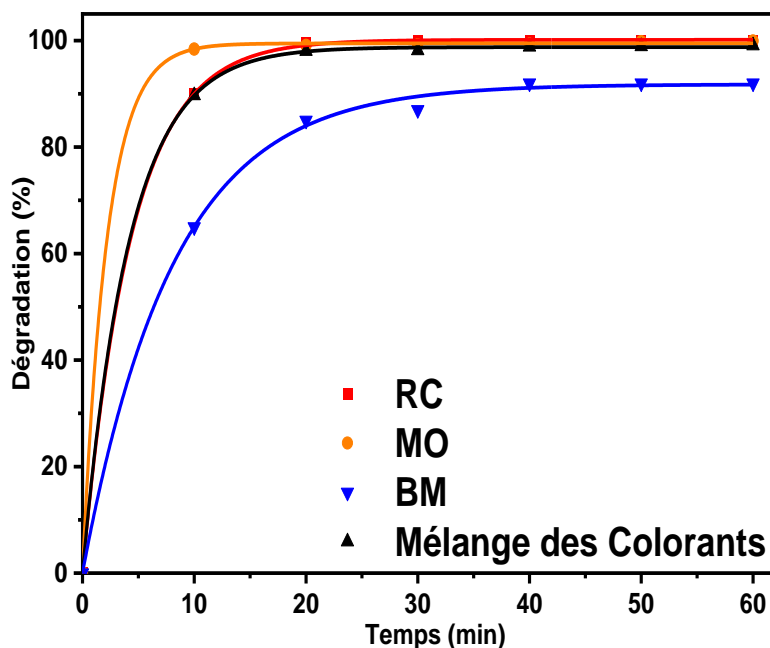


Figure III-14 : La cinétique de l'efficacité de dégradation de divers colorants en présence du catalyseur K10-NH-G-Fe.

La dégradation des colorants RC, MO, BM et le mélange de tous ces colorants à une concentration de 24,5 ppm sous irradiation UV-Visible (350 nm, 100 W) a été étudiée. Les courbes de la figure III-14 montrent que la dégradation s'est produite en deux étapes : une première rapide et une seconde plus lente. Au cours des dix premières minutes, le taux de dégradation de MO a atteint 100 % ; le même taux a été atteint en vingt minutes pour RC et le mélange de colorants. De plus, 85 % de BM a été dégradé en trente minutes. Le MO a affiché la dégradation la plus rapide, suivi par RC et le mélange de colorants, alors que BM a montré une dégradation plus lente et limitée. Ces résultats peuvent s'expliquer en fonction de plusieurs facteurs, à savoir ; la structure de ces colorants, car MO et RC sont tous les deux des colorants azoïques et anioniques, tandis que, le BM est un colorant cationique. La masse molaire et la géométrie. La masse molaire du RC (696 g/mol) est presque le double de la masse moléculaire du MO (327 g/mol), ce qui pourrait expliquer la décomposition rapide de MO par rapport au RC.

2.4.5 Recyclage catalytique

La stabilité et la réutilisabilité du photocatalyseur K10-NH-G-Fe ont été étudiées sur trois cycles dans les mêmes conditions que la réaction de photo-Fenton. Après chaque cycle, le catalyseur était séparé, lavé à l'acétone et séché à 40 °C en vue d'une réutilisation pour le cycle suivant. Comme on peut l'observer dans la figure III-15, l'efficacité de dégradation du K10-NH-G-Fe a légèrement diminué après le premier cycle, d'environ 13 %, et après le troisième cycle, d'environ 15 %, ce qui indique une stabilité acceptable du catalyseur pendant le recyclage. La diminution de l'efficacité de dégradation peut s'expliquer par la lixiviation de certains ions ferreux de la surface du catalyseur.

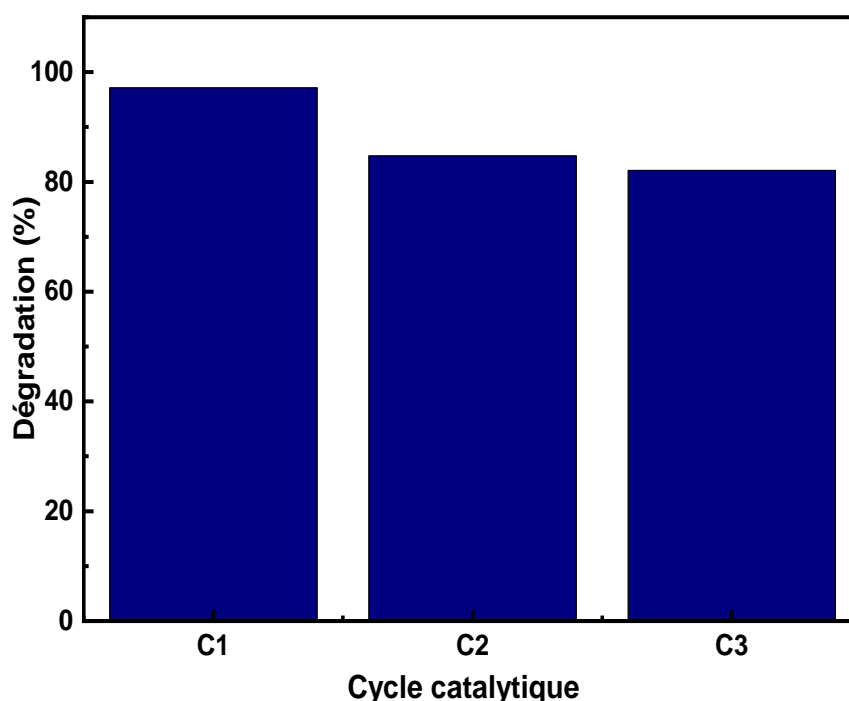
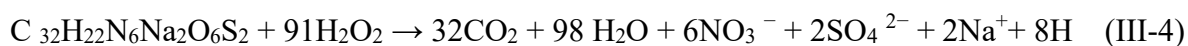


Figure III-15 : Cycles de dégradation du RC en présence de K10-NH-G-Fe.

Afin de mieux comprendre ces résultats, la quantification des ions ferreux lixiviés par SAA a été effectuée après chaque cycle catalytique. Le tableau III-8 présente le pH initial et final de chaque cycle ainsi que les ions de fer lixiviés par le catalyseur après chaque cycle. Les résultats indiquent que les ions ferreux sont présents en faibles quantités au cours des trois cycles. On observe également une diminution significative du pH, qui peut être attribuée à la formation de produits acides tels que H⁺ dans la solution finale due à la minéralisation du colorant RC (équation III-4).



CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Tableau III-8 : Quantification SAA des ions Fe lixivié pendant l'expérience de recyclage.

Cycles	Fe (%)	pH	
		t ₀	t _r
Cycle 1	7	7,64	4,71
Cycle 2	9	6,43	4,89
Cycle 3	7,5	6,63	4,83

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'état du photocatalyseur après les trois cycles de réaction photo-Fenton, les mêmes tests (trois cycles) ont été effectués dans une suspension aqueuse sans composé RC. Les spectres de DRX et IR du catalyseur ont été enregistrés avant et après le 3^{ème} cycle (figure III-16).

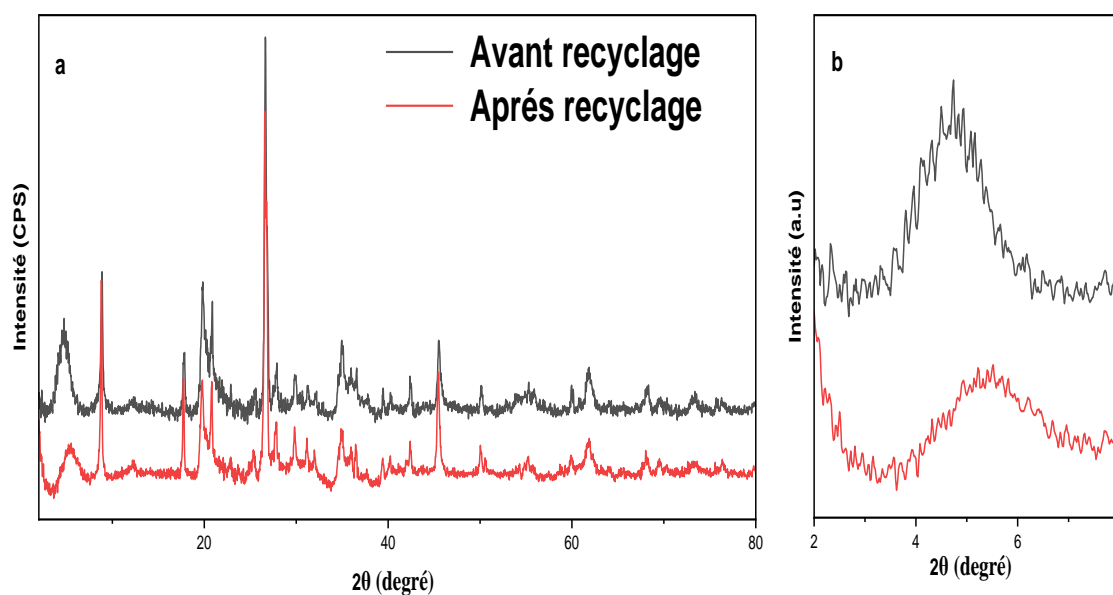


Figure III-16 : Diffractogrammes de l'échantillon K10-NH-G-Fe : (a) vue de la région 2-80° en 2θ; (b) zoom de la région 2-9°.

Le diffractogramme (figure III-16) du photocatalyseur K10-NH-G-Fe après le 3^{ème} cycle montre la préservation de la structure cristalline globale de ce matériau. Cependant, la diminution de l'intensité (à la moitié) du pic basal suggère la destruction partielle de la structure en couches de l'argile. De plus, le déplacement du pic basal vers des angles plus élevés peut être lié au détachement des molécules APTES intercalaires.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

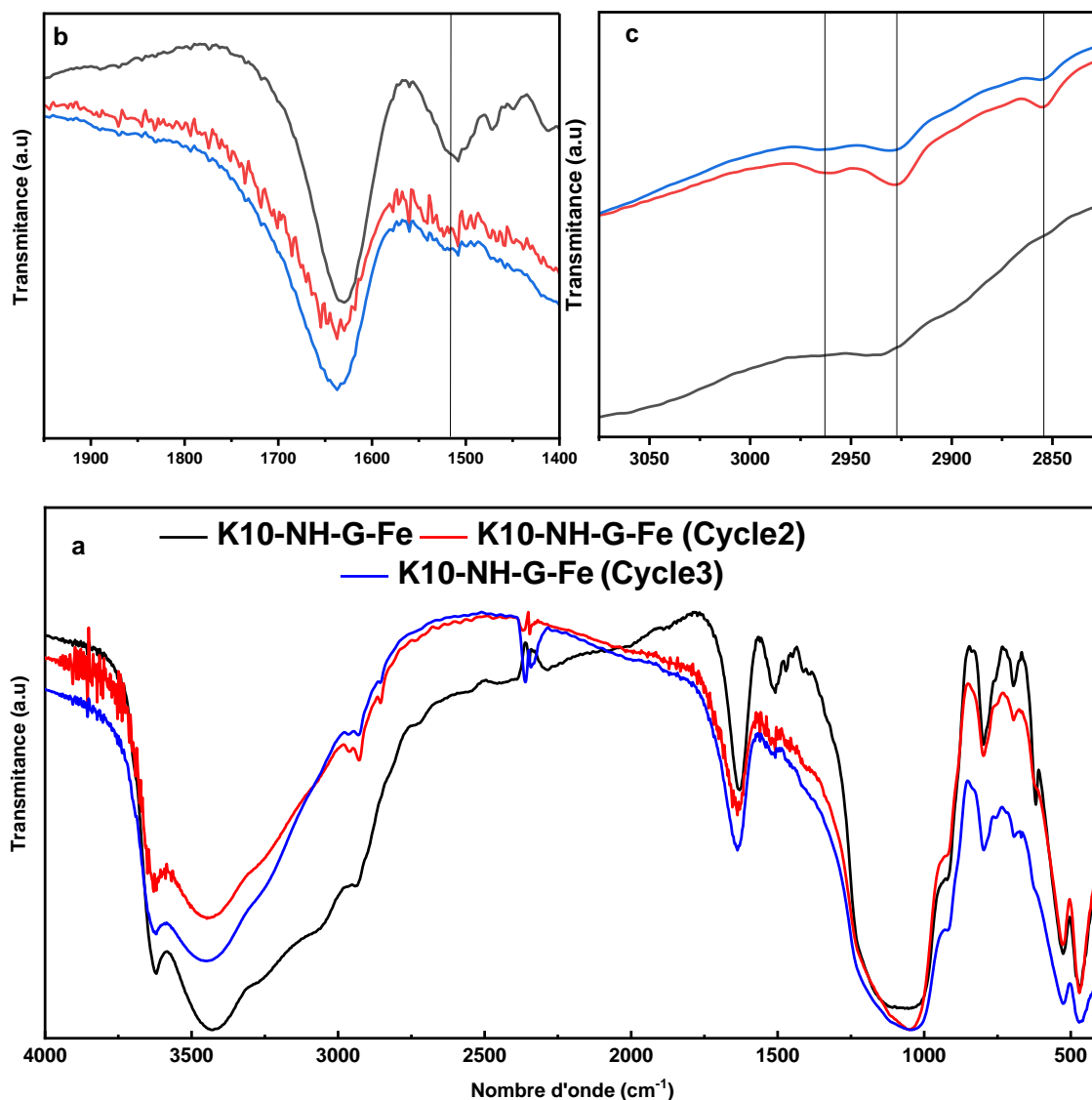


Figure III-17 : Représentation du : (a) spectres infrarouges du K10-NH-G-Fe avant son utilisation pour la photodégradation et après les 2^{ème} et 3^{ème} cycles de photodégradation, (b) zoom de la région 2000-1400 cm⁻¹ (c) zoom de la région 2800-3100 cm⁻¹.

La figure III-17 (a) présente les spectres IR du K10-NH-G-Fe avant son utilisation pour la photo-dégradation et après le 2^{ème} et 3^{ème} cycle de photo-dégradation. On observe une diminution significative de la bande à 1535 cm⁻¹, attribuée aux vibrations de déformation de la liaison N-H (en raison des molécules GGG et APTES). En revanche, une augmentation notable est observée dans les intensités des bandes à 2927 et 2855 cm⁻¹, respectivement, dues aux modes d'élongation CH₂ symétriques et antisymétriques du squelette APTES. En outre, une nouvelle bande est apparue à 2963 cm⁻¹, indiquant la formation de CH₃.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Ces résultats peuvent s'expliquer comme suit :

Le faible taux de lixiviation des ions Fe (tableau III-8) prouve que le complexe est suffisamment stable. On peut en conclure que les couches externes de K10 (où les complexes Fe (II)-GGG sont immobilisés) sont les premières à se détacher de la structure, ce qui entraîne une diminution à la fois de la bande à 1530 cm^{-1} et du pic basal.

Lorsque les couches contenant Fe (II)-GGG sont détachées, les molécules APTES protégées sont directement exposées aux irradiations UV, ce qui entraîne la dégradation du groupe amine, ce qui explique l'augmentation significative observée dans les bandes à 2927 et 2855 cm^{-1} et l'apparition de la bande à 2963 cm^{-1} . La diminution de ces bandes observée dans le spectre IR du photocatalyseur K10-NH-G-Fe après le 3^{ème} cycle suggère la dégradation des liaisons CHx des molécules APTES.

2.4.6 Plan factoriel complet

Le plan d'expérience factoriel complet a été employé pour investiguer les paramètres les plus influents ainsi que leurs interactions dans le processus de dégradation du rouge Congo par le procédé de photo-Fenton. Ceci a été réalisé dans le but de déterminer les conditions optimales de cette réaction. Pour cette étude, cinq facteurs ont été sélectionnés pour construire un plan factoriel à deux niveaux (élevé [+] et faible [-]). Un total de 32 (2^5) expérimentations factorielles ont été réalisées [244].

Tableau III-9 : Facteurs et niveaux étudiés.

Variables	Facteurs	Niveau		
		Bas (-1)	Centre (0)	Haut (+1)
X ₁	m _{Cat} (g)	0,033	0,0495	0,066
X ₂	V _{H₂O₂} (μL)	17	32	47
X ₃	pH	3	6,5	10
X ₄	[RC] (mg/L)	17,5	24,5	31,5
X ₅	Temps (min)	30	45	60

L'efficacité de la dégradation photocatalytique (R) a été déterminée pour chacun de ces tests, comme indiqué dans le tableau III-10.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Tableau III-10 : Matrice du plan expérimental et résultats expérimentaux de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du RC.

Essai n	X ₁ =m _{cat} (g)	X ₂ = V _{H2O2} (mL)	X ₃ = pH	X ₄ = [RC] (mg/L)	X ₅ =Temps (min)	R (%)
1	-	-	-	-	-	24
2	+	-	-	-	-	36
3	-	+	-	-	-	35
4	+	+	-	-	-	24
5	-	-	+	-	-	60
6	+	-	+	-	-	63
7	-	+	+	-	-	86
8	+	+	+	-	-	69
9	-	-	-	+	-	33
10	+	-	-	+	-	35
11	-	+	-	+	-	39
12	+	+	-	+	-	24
13	-	-	+	+	-	47
14	+	-	+	+	-	47
15	-	+	+	+	-	44
16	+	+	+	+	-	68
17	-	-	-	-	+	42
18	+	-	-	-	+	61
19	-	+	-	-	+	63
20	+	+	-	-	+	46
21	-	-	+	-	+	84
22	+	-	+	-	+	89
23	-	+	+	-	+	97
24	+	+	+	-	+	90
25	-	-	-	+	+	49
26	+	-	-	+	+	62
27	-	+	-	+	+	74
28	+	+	-	+	+	41
29	-	-	+	+	+	67
30	+	-	+	+	+	69
31	-	+	+	+	+	69
32	+	+	+	+	+	86

L'effet moyen et les principaux effets d'interaction de la dégradation du RC par photo-Fenton ont été calculés à l'aide du logiciel Expert-Design ; les résultats sont présentés dans le tableau III-11.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Tableau III-11 : Analyse de la variance [Somme partielle des carrés - Type III].

Source	Somme des carrés	df	Moyenne des carrés	Valeur F	Valeur P Prob > F	Conclusion
Model	12451,13	12	1037,59	14,63	< 0,0001	Significatif
<i>A-mcat</i> ,	0,28	1	0,28	3,965E-003	0,9505	Non significatif
<i>B-V_{H2O2}</i>	236,53	1	236,53	3,33	0,0836	Non significatif
<i>C-pH</i>	6244,03	1	6244,03	88,02	< 0,0001	Significatif
<i>D-[RC]</i>	413,28	1	413,28	5,83	0,0261	Significatif
<i>E-Temps</i>	3938,28	1	3938,28	55,52	< 0,0001	Significatif
AB	413,28	1	413,28	5,83	0,0261	Significatif
AC	101,53	1	101,53	1,43	0,2463	Non significatif
AD	16,53	1	16,53	0,23	0,6348	Non significatif
BC	195,03	1	195,03	2,75	0,1137	Non significatif
BD	7,03	1	7,03	0,099	0,7563	Non significatif
CD	871,53	1	871,53	12,29	0,0024	Significatif
CE	13,78	1	13,78	0,19	0,6644	Non significatif
Résiduelle	1347,84	19	70,94			
Cor Total	13798,97	31				

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) du modèle sont présentés dans le tableau III-11. La valeur F du modèle est de 14,63. La valeur P pour le modèle est < 0,05, ce qui signifie qu'il est significatif et désirable, cela indique que les termes du modèle ont un effet considérable sur la réponse. Des valeurs de P inférieures à 0,05 auraient indiqué que les termes du modèle sont significatifs. De plus, une valeur de P supérieure à 0,05 permet de prouver que les termes du modèle ne sont pas significatifs. La valeur de $p < 0,0001$ prouve qu'il n'y a qu'une chance de 0,01 % qu'une valeur "F du modèle" puisse survenir en raison du bruit dans l'expérience. Dans ce cas, les principaux facteurs C (pH), D ([RC]), E (Temps) et les interactions AB et CD sont des termes du modèle significatifs. Les valeurs comprises entre 0,05 et 0,10 sont légèrement significatives, comme B ($V_{H_2O_2}$). Les valeurs supérieures à 0,10 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Le modèle présente des coefficients de détermination élevés ($R^2 = 0,9023$ et $Adj-R^2 = 0,8406$). Ces résultats suggèrent que le modèle établi dans cette étude est acceptable et validé.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

En utilisant l'analyse de régression multiple, l'équation polynomiale du premier ordre suivante (en unités codées) qui pourrait relier la dégradation du colorant aux facteurs étudiés a été obtenue comme suit (équation III-5) :

$$\hat{Y} = 56,97 - 0,094 A + 2,72 B + 13,97 C - 3,59 D + 11,09 E - 3,59 AB + 1,78 AC + 0,72 AD + 2,47 BC - 0,47 BD - 5,22 CD - 0,66 CE \quad (\text{III-5})$$

Où \hat{Y} est la fonction de réponse prédite ici c'est l'efficacité de la décoloration du colorant (R).

Les résultats précédents sont confirmés par un diagramme de Pareto Chart (figure III-18) affichant les valeurs « t-Value Limit » des effets, qui sont proportionnelles à leur degré de signification. Les valeurs des effets sont calculées selon la formule et comparées avec des lignes de référence : t-Value Limit = 2,09302 et limite de Bonferroni plus rigoureuse = 3,6739. Tous les effets au-dessus de la limite de Bonferroni sont certainement significatifs, voire très importants, tandis que ceux au-dessus de t-Value Limit sont potentiellement significatifs, voire modérément importants [245, 246].

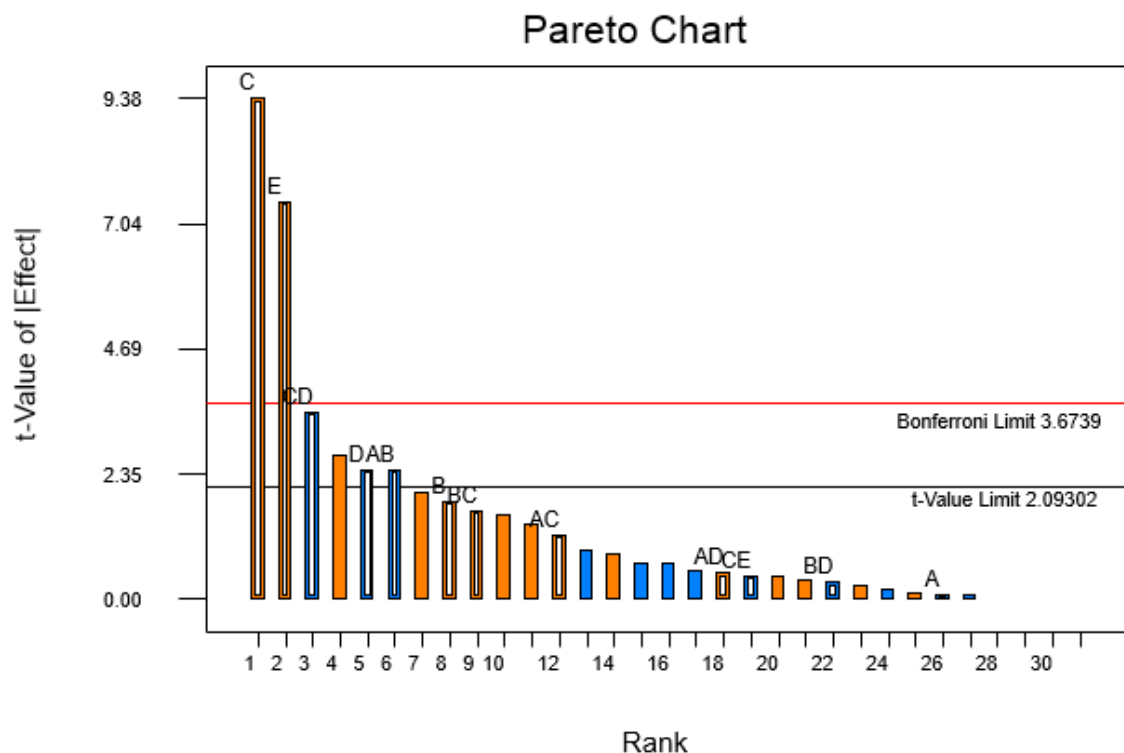


Figure III-18 : Diagramme de Pareto des effets.

La figure III-18 montre que l'influence décroissante des facteurs très importants et de leurs interactions sur la dégradation du RC peut être exprimée comme suit : C > E > CD > AB

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

> D. Les interactions CD, AB et le facteur unique D peuvent être considérés comme modérément importants, tandis que B, BC, AC, AD, CE, BD, A, BE, sont insignifiants. Par conséquent, en utilisant les résultats obtenus du tableau III-11 et de la figure III-18, l'équation III-5 devient :

$$\hat{Y} = 56,97 + 13,97 C - 3,59 D + 11,09 E - 3,59 AB - 5,22 CD \quad (\text{III-6})$$

Les interactions entre les paramètres CD et AB ont été illustrées à l'aide de graphiques tridimensionnels et de cartes de contour (figure III-19 a et b), offrant ainsi une visualisation de leur impact sur l'efficacité de la dégradation.

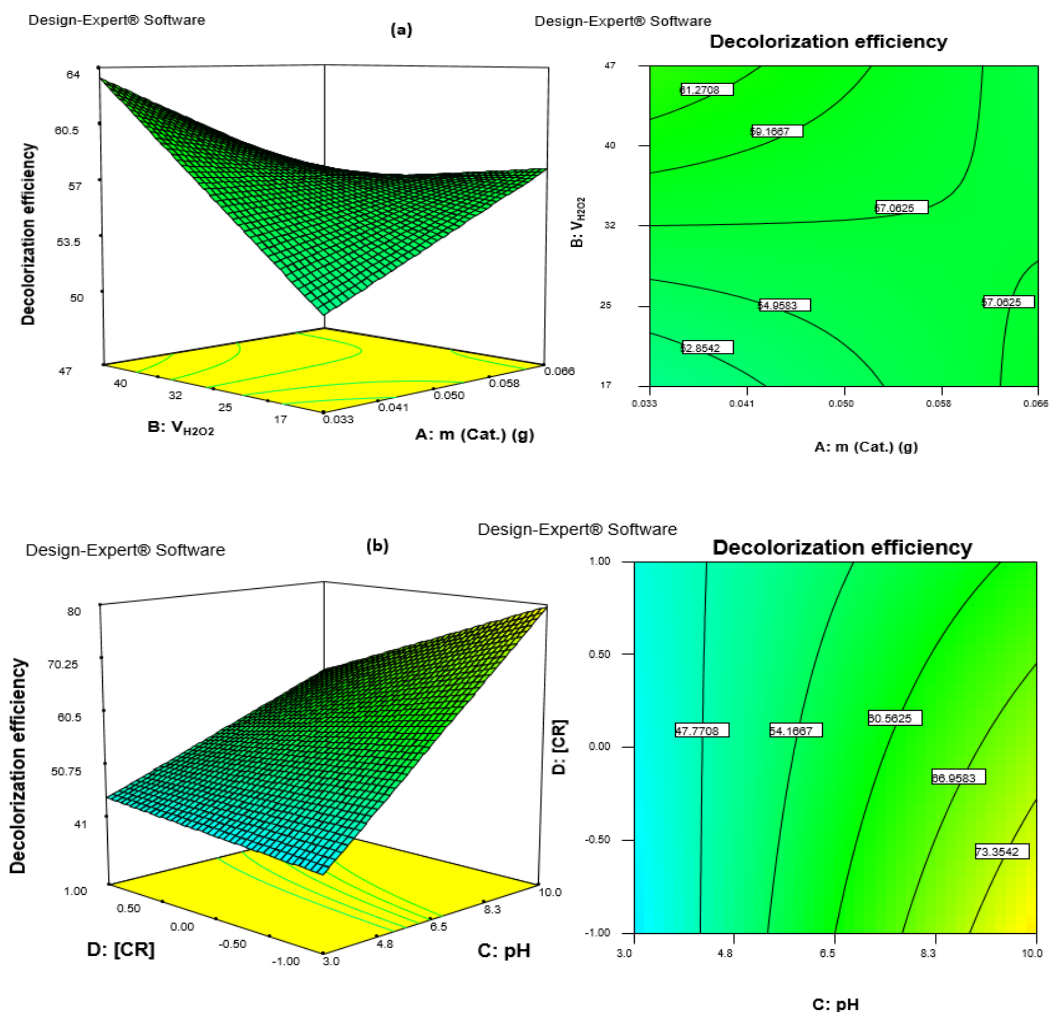


Figure III-19 : Courbe de niveau et surface 3D et cartes de contour montrant l'efficacité de dégradation du colorant RC en fonction de : (a) masse de catalyseur et volume de H₂O₂, (b) pH et concentration de rouge Congo.

Sur la figure III-19 (a), l'efficacité de décoloration augmente avec l'augmentation du volume de H₂O₂ et la diminution de la masse du catalyseur. Elle atteint sa valeur maximale de

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

64 % avec une masse de catalyseur d'environ 0,033 g, un volume de H₂O₂ de 47 µL, un pH de 6,5, un temps de réaction de 45 minutes et une concentration en RC de niveau 0 (24,5 ppm).

La figure III-19 (b) indique le comportement de l'efficacité de décoloration par rapport aux variations de la concentration de rouge Congo et du pH. Le pH exerce un effet positif sur la dégradation du colorant, tandis que la concentration du colorant exerce un effet négatif sur cette dégradation. L'efficacité de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation du pH et la diminution de la concentration en rouge Congo.

2.4.7 Optimisation de la dégradation de rouge Congo

L'analyse statistique du logiciel Expert-Design a fourni une solution numérique des conditions optimales avec une valeur de désirabilité de 0,979 pour la décoloration du rouge Congo, permettant d'atteindre une efficacité maximale. Les facteurs optimaux déterminés numériquement par le logiciel, avec une haute désirabilité, sont les suivants : la masse du catalyseur (-1), le volume de H₂O₂ (+1), le pH (+1), la concentration du rouge Congo (-0,96) et le temps (+1). Dans ces conditions, l'efficacité de décoloration du colorant atteint 98,72 %. Ces conditions sont très similaires à celles de l'essai 23 (tableau III-10), avec une très légère variation de la concentration en rouge Congo (l'essai 23 présente une efficacité de dégradation de 97 %). En se basant sur ces résultats, la valeur expérimentale (97 %) obtenue pour le processus de dégradation s'est révélée en accord étroit avec la valeur prédite par le plan d'expérience complet (98.72 %). Ces données confirment la capacité prédictive du modèle pour le processus de décoloration et de dégradation du colorant dans les conditions expérimentales.

Conclusion

Dans ce chapitre, un nouveau matériau a été synthétisé grâce à une méthode de synthèse verte. La molécule APTES a été immobilisée sur les terminaisons OH de la surface argileuse via une réaction de silylation. Ensuite, la molécule de GGG a été fixée sur les terminaisons NH d'APTES par une réaction d'amidation. Le fer a été complexé en utilisant une réaction de complexation avec des sites nucléophiles de deux molécules organiques. La réussite de chaque étape de synthèse a été vérifiée avec succès en utilisant un ensemble varié de techniques d'analyse, notamment l'IR, la DRX, l'adsorption-désorption de N₂, UV-Vis en RD et la thermogravimétrie (ATG) à chaque étape du processus. Les tests de dégradation ont révélé que le procédé de photo-Fenton (97 %) a abouti au meilleur taux de dégradation.

CHAPITRE III : Triglycine Complexée au Fer Immobilisée sur la K10 pour la Photodégradation du Rouge Congo

Les résultats encourageants obtenus avec le catalyseur K10-NH-G-Fe nous ont incités à tester d'autres métaux de transition, à savoir le Ni, le Co et le Cu.

CHAPITRE IV



Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

Dans ce chapitre, une étude comparative a été entreprise afin d'évaluer l'influence des métaux de complexation ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) sur la réaction de dégradation du rouge Congo en utilisant des procédés d'oxydation avancée. À cet effet, deux catalyseurs ont été synthétisés, partageant tous les mêmes étapes de synthèse, à savoir le greffage de la molécule APTES, l'immobilisation de la GGG sur la terminaison NH_2 d'APTES, et enfin, la complexation de différents métaux, à savoir le cobalt (K10-NH-G-Co) et le nickel (K10-NH-G-Ni).

Ces catalyseurs ont fait l'objet d'une caractérisation par diverses techniques d'analyse, notamment DRX, IR, l'adsorption-désorption de N_2 , MEB-EDX et SAA. Par la suite, les catalyseurs ont été soumis à des tests de dégradation du rouge Congo en utilisant trois procédés d'oxydation avancée, à savoir le Fenton-Like, la photocatalyse et le photo-Fenton-Like.

1 Caractérisation

1.1 Analyse infrarouge

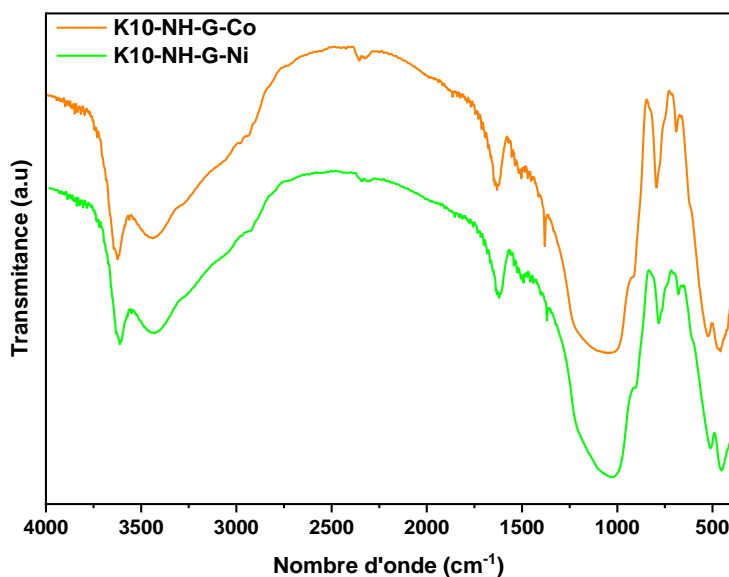


Figure IV-1 : Spectres infrarouges en transmission de différents matériaux synthétisés.

Les spectres infrarouges de K10, K10-NH et K10-NH-G ont été précédemment interprétés dans le chapitre III (section 1.1). La complexation du cobalt et du nickel sur l'argile modifiée aux triglycines est présentée dans les spectres K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni figure IV-1. Il est important de noter que la complexation des deux métaux de transitions n'affecte pas le spectre de K10-NH-G. Toutes les bandes caractéristiques de la GGG et de l'APTES sont maintenues sans aucun changement notable. Une légère augmentation de

l'intensité de la bande caractéristique des molécules d'eau, située à 3400-3500 cm^{-1} a été observée pour tous les spectres de complexation, cette observation peut être expliquée par la présence de molécules d'eau qui peuvent être piégées dans le matériau après un processus de synthèse.

1.2 Diffraction des rayons X

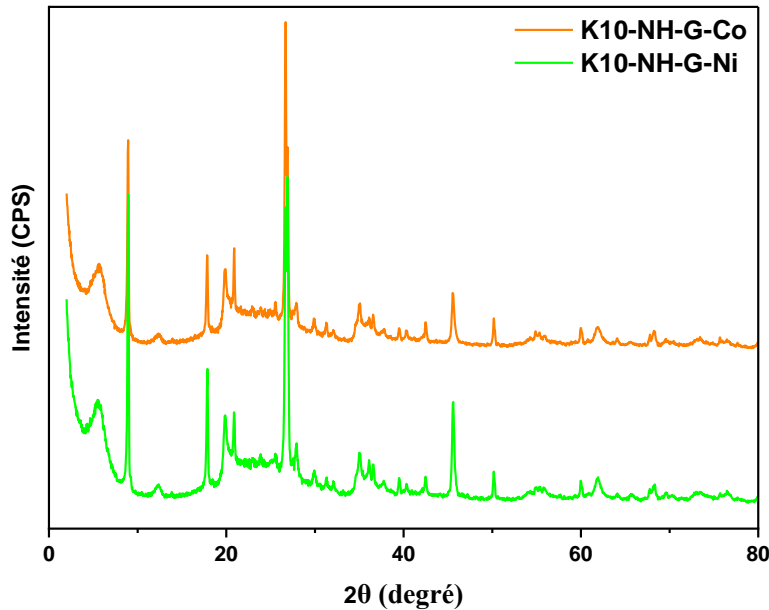


Figure IV-2 : Diffractogrammes de différents matériaux synthétisés.

Les diffractogrammes correspondant aux échantillons K10, K10-NH et K10-NH-G ont été discutés précédemment (chapitre III, section 1.2). Suite à la complexation avec le cobalt et le nickel (figure IV-2), la distance basale d_{001} a été diminuée à 1,5 nm pour les deux échantillons [247]. Cette réduction de d_{001} peut être expliquée par le dépôt de ces métaux à la surface extérieure de K10-NH-G, que ce soit par complexation [248-250] et/ou au détachement des molécules organiques, en particulier de l'APTES, physisorbées de l'espace interfoliaire.

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau IV-1 : Distance basale des différents matériaux.

Matériaux	Position du Pic basal (2Θ)	Distance basale (nm)
K10	6,29	1,4
K10-NH	4,17	2,1
K10-NH-G	4,96	1,8
K10-NH-G-Co	5,55	1,5
K10-NH-G-Ni	5,60	1,5

1.3 Adsorption désorption de N₂

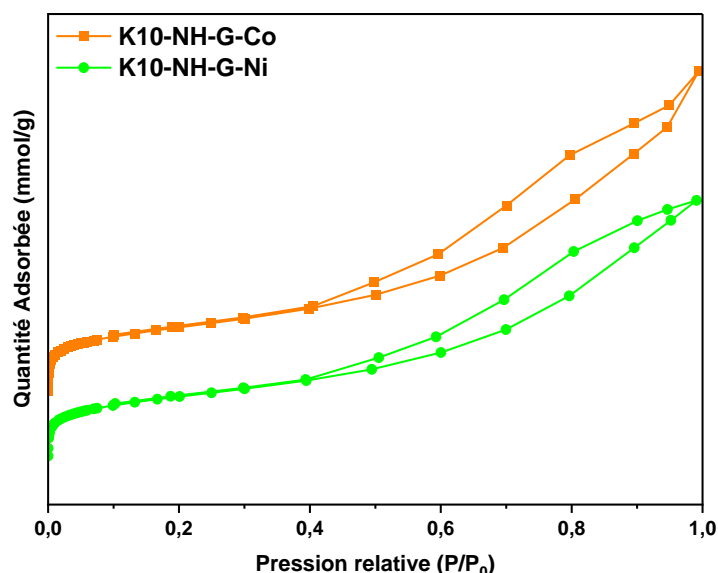


Figure IV-3 : Isothermes d'adsorption désorption de N₂ de différents matériaux.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de K10, K10-NH et K10-NH-G ont été interprétées dans le chapitre III (section 1.3). Les isothermes résultantes après la complexation avec le cobalt et le nickel (figure IV-3) présentent une caractéristique de type IV selon la classification de l'IUPAC, marquée par une boucle d'hystérésis de type H3 [251], indiquant ainsi la nature mésoporeuse de ces matériaux. Les propriétés texturales des matériaux argileux sont récapitulées dans le tableau IV-2.

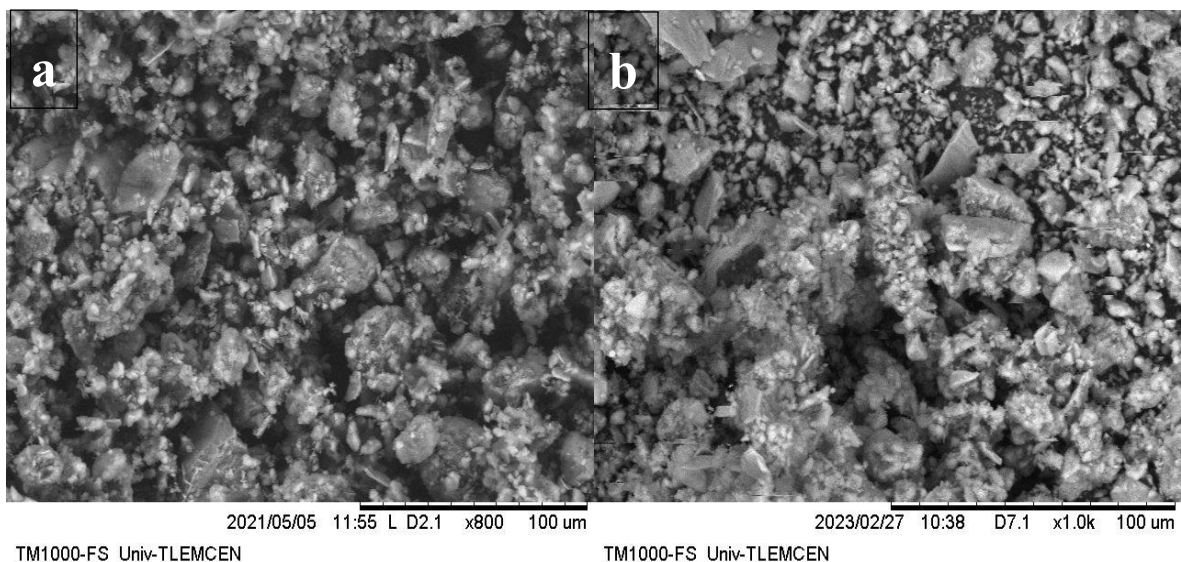
CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau IV-2 : Propriétés texturales des matériaux argileux.

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Volume total des pores (cm ³ /g)
K10	225	7,21	0,42
K10-NH	110	10,54	0,33
K10-NH-G	100	10,64	0,31
K10-NH-G-Co	130	8,52	0,29
K10-NH-G-Ni	126	7,12	0,28

Il est particulièrement notable que, suite à l'étape de complexation par le cobalt et le nickel, la surface spécifique a augmenté jusqu'à atteindre 130 m²/g et 126 m²/g, respectivement. Cette augmentation peut être expliquée par la formation d'une surface spécifique additive après l'étape de la complexation. Cette modification est associée à une diminution de la taille des pores et du volume poreux.

1.4 Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X



CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

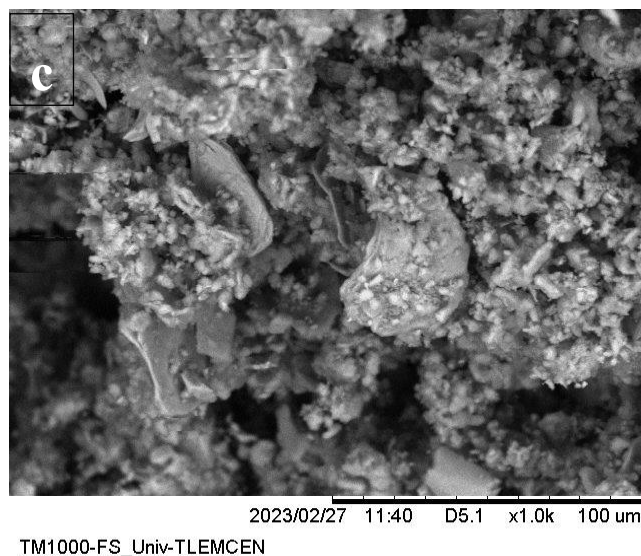


Figure IV-4 : Micrographes des matériaux ; (a) K10, (b) K10-NH-G-Co et (c) K10-NH-G-Ni.

Selon les micrographes MEB, la structure finale de l'argile n'est pas affectée par la modification avec des molécules organiques et les métaux de complexation.

L'analyse EDX a été effectuée pour confirmer la présence des divers métaux (Co et Ni) suite à l'étape de complexation. Les résultats du tableau IV-3 détaillent les pourcentages des éléments, tels que l'aluminium, le silicium, le fer, le cobalt et le nickel, présents à la surface des différents matériaux : K10, K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni. Après la complexation avec K10-NH-G, les taux respectifs de cobalt et de nickel sont de 2,9 % et 3,2 %.

Tableau IV-3 : Analyse EDX des matériaux argileux.

Élément	K10	K10-NH-G-Co	K10-NH-G-Ni
Aluminium	10,0	17,1	16,7
Silicium	59,8	54,1	52,7
Fer	26,8	28,1	25,3
Cobalt	00	2,9	00
Nickel	00	00	3,2

1.5 Analyse d'absorption atomique

L'analyse par absorption atomique a été réalisée afin de déterminer la concentration réelle de cobalt et de nickel dans nos catalyseurs. Une quantité de 0,016 g de différents

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

Le catalyseur a été minéralisé en utilisant un mélange d'acides (3V/V, HCl/HNO₃) d'un volume de 2 mL. Après dissolution complète du catalyseur, la solution a été diluée 50 fois, aboutissant à une concentration théorique finale de métal de 1,3 ppm.

1.5.1 Courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage dans ce chapitre ont été effectuées à partir des sels précurseurs suivants, Ni (NO₃)₂.6H₂O pour le nickel et Co (NO₃)₂ pour le cobalt. Le tableau suivant présente l'absorbance des étalons de chaque élément.

Tableau IV-4 : Les étalons des éléments du nickel et du cobalt.

Précurseurs	Concentration maximale (ppm)	Concentration ppm	Absorbance
Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	6	1	0,014
		2	0,027
		3	0,038
		4	0,052
		5	0,061
Co (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	6	1	0,02
		2	0,038
		3	0,056
		4	0,103
		5	0,095

La figure suivante présente les courbes d'étalonnage des différents éléments, avec une linéarité de 0,99 %.

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

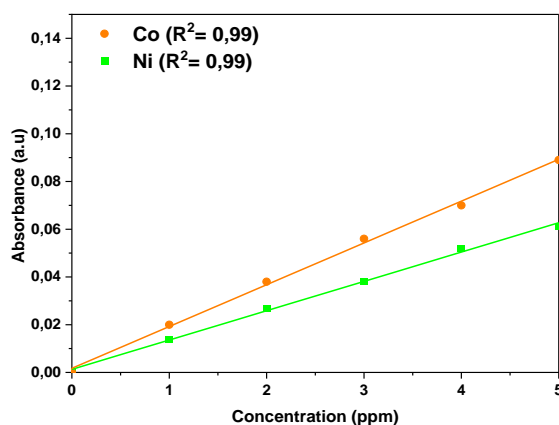


Figure IV-5 : Courbes d'étalonnage des différents éléments (Ni, Co).

1.5.2 Analyse et calcul

Suite à l'analyse, les pourcentages des différents éléments ont été calculés et sont présentés dans le tableau IV-5. La teneur réelle du Co dans l'échantillon K10-NH-G-Co est de 0,83 % et celle du Ni dans l'échantillon K10-NH-G-Ni est de 0,98 %. Ces résultats confirment la réussite de l'étape de complexation.

Tableau IV-5 : Teneur réelle des différents matériaux.

Matériaux	Teneur réelle (%)
K10-NH-G-Co	0,83
K10-NH-G-Ni	0,98

2 Évaluation de l'activité catalytique par les procédés d'oxydation avancée

2.1 Condition opératoire

Les tests de dégradations de ce chapitre ont été effectués en utilisant les conditions opératoires suivantes : ($m_{\text{Cat}} = 0,066 \text{ g}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 54 \mu\text{L}$, $[\text{CR}] = 24,5 \text{ ppm}$, $V_{\text{CR}} = 100 \text{ mL}$).

2.2 Équilibre adsorption désorption

L'équilibre d'adsorption et désorption du RC par les catalyseurs K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni a été réalisée pour évaluer leur capacité d'adsorption en déterminant le temps requis pour atteindre la saturation du catalyseur. Les deux catalyseurs préparés ont été mis en

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

contact direct avec le rouge Congo. Selon la figure IV-6, l'équilibre entre l'adsorption et la désorption pour les deux catalyseurs nécessitent 30 minutes pour atteindre un taux d'adsorption de 60 % pour le rouge Congo.

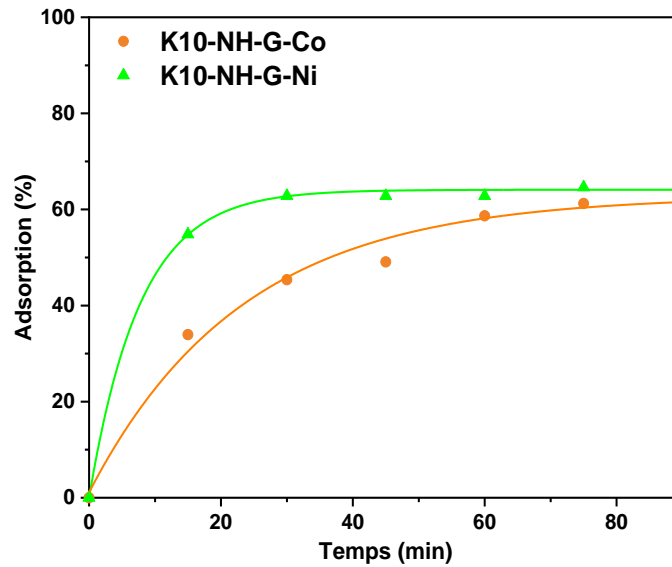


Figure IV-6 : Cinétique d'adsorption de rouge Congo en utilisant les matériaux complexés avec le nickel et cobalt.

2.3 Dégradation du rouge Congo par les procédés d'oxydation avancée

2.3.1 Fenton-Like

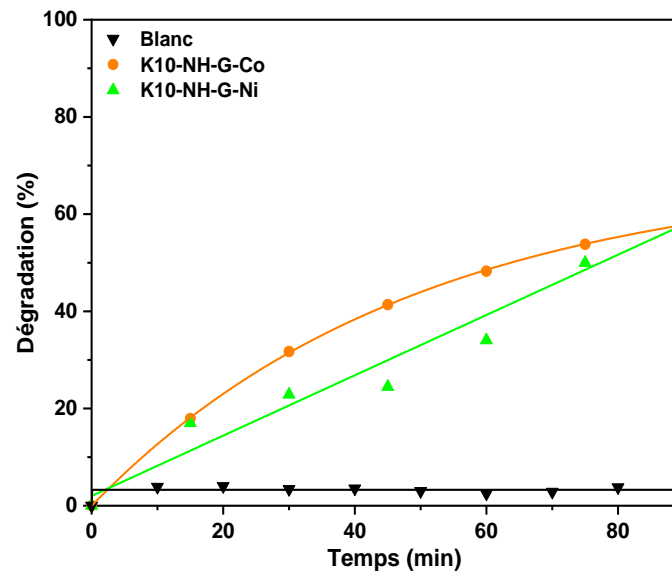


Figure IV-7 : Dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton-Like utilisant les différents matériaux.

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

La dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton-Like, en utilisant les deux catalyseurs K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni ne semble pas particulièrement efficace, car après 90 minutes, seulement la moitié de la quantité de rouge Congo a été dégradée.

2.3.2 Photocatalyse

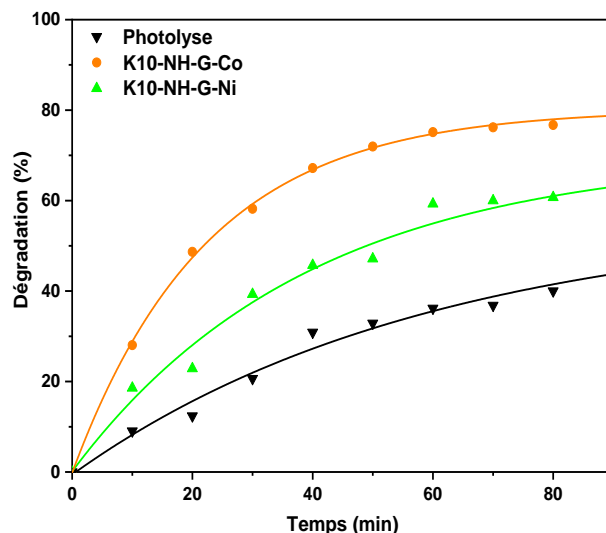


Figure IV-8 : Cinétique de dégradation du rouge Congo par photocatalyse utilisant les différents catalyseurs synthétisés.

La dégradation du rouge Congo par les deux matériaux paraît être particulièrement efficace, notamment dans le cas de catalyseur complexé par le cobalt K10-NH-G-Co, où la dégradation atteint les 79 %. Cette performance remarquable peut être attribuée au fort potentiel du métal de complexation (Co) pour générer des espèces réactives responsables de la dégradation [252]. En revanche, la dégradation du rouge Congo en utilisant le catalyseur complexé par le nickel K10-NH-G-Ni atteint seulement 60 %. Cette différence pourrait être attribuée aux variations dans les potentiels d'oxydoréduction des différents métaux impliqués dans les catalyseurs [253].

2.3.3 Photo-Fenton-Like

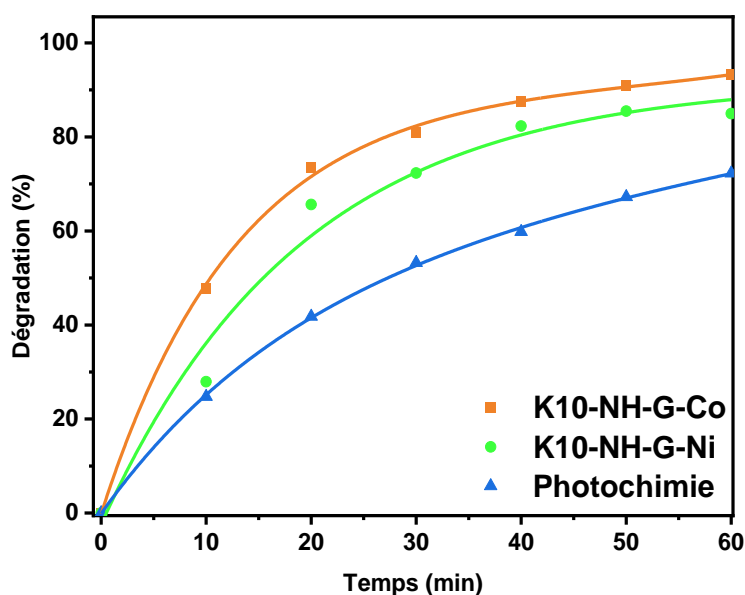


Figure IV-9 : Cinétique de dégradation du rouge Congo par photo-Fenton-Like utilisant les différents catalyseurs synthétisés.

La dégradation utilisant le procédé photo-Fenton-Like se révèle efficace pour les deux catalyseurs K10-NH-G-Co (93 %) et K10-NH-G-Ni (85 %). Cette performance remarquable peut être expliquée par l'effet synergétique des deux procédés, à savoir le Fenton-Like et la photocatalyse, qui génèrent des espèces réactives agissant selon plusieurs voies [254]. Cette combinaison synergétique des processus contribue de manière significative à l'efficacité globale de la dégradation.

2.4 Mesure de lixiviation par SAA

Une étude par analyse SAA a été effectuée afin de déterminer le pourcentage de métal lixivié après chaque test catalytique, pour cela toutes les solutions finales des tests catalytiques sont stockées et analysées par SAA. Les pourcentages de lixiviation de différents métaux pour chaque catalyseur sont présentés dans le tableau IV-6.

CHAPITRE IV : Impact des Métaux de Complexation (Co, Ni) sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau IV-6 : Quantification par spectrométrie d'absorption atomique des ions lixiviés pendant les POA.

Matériaux	Métaux	Pourcentage de lixiviation (%)		
		Fenton-Like	Photocatalyse	Photo-Fenton-Like
K10-NH-G-Ni	Ni	5	10	14
K10-NH-G-Co	Co	4	10	32

Les catalyseurs complexés avec le nickel et le cobalt ont démontré une bonne stabilité lors des tests de dégradation Fenton-Like, avec des taux de lixiviation de 5 % et 4 % respectivement. Cette lixiviation peut être attribuée à l'effet du H₂O₂, qui agit comme un agent oxydant puissant, capable de rompre les liaisons chimiques dans les composés organiques. En revanche, après les tests de photocatalyse, le taux de lixiviation a augmenté à 10 % pour les deux échantillons, probablement en raison des effets secondaires des rayonnements UV, connus pour leur capacité à attaquer les liaisons organiques. Lors du processus de photo-Fenton-Like, le taux de lixiviation a encore augmenté à 14 % et 32 % respectivement. Cette augmentation pourrait être attribuée à l'effet synergétique de la présence de H₂O₂ et des rayons UV.

Conclusion

Dans cette partie, une étude comparative de l'efficacité et de la stabilité de plusieurs catalyseurs complexés par Co et Ni a été menée. La caractérisation EDX et SAA révèlent la présence de deux métaux Co et Ni dans les catalyseurs.

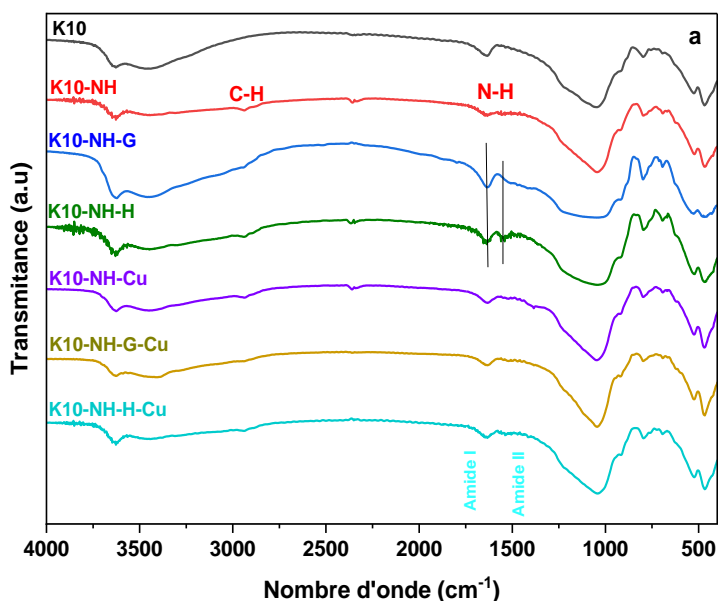
D'autre part, les deux catalyseurs, K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni, présentent une amélioration notable dans la dégradation du rouge Congo lors du processus de photo-Fenton-Like, atteignant respectivement 93 % et 85 %. Selon les résultats de l'analyse SAA, le catalyseur K10-NH-G-Ni démontre une stabilité supérieure par rapport au catalyseur K10-NH-G-Co dans le procédé photo-Fenton-Like.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude comparative visant à améliorer la stabilité des matériaux complexés par le cuivre. Pour ce faire, plusieurs matériaux à base de K10 ont été synthétisés en modifiant le ligand de complexation, en utilisant la GGG (K10-NH-G-Cu), la GGH (K10-NH-H-Cu), ainsi que la complexation directe sur la terminaison NH_2 de la molécule APTES (K10-NH-Cu). Un autre matériau inorganique a été synthétisé par la méthode d'imprégnation-calcination du cuivre sur la K10 (Cu-K10) afin de comparer l'efficacité des matériaux hybrides et inorganiques. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que la DRX, IR, adsorption-désorption de N_2 , MEB, SAA, l'UV-Vis en RD et l'ATG, puis testés dans la dégradation du rouge Congo à l'aide de la photocatalyse et de la réaction de Fenton-like hétérogène. De plus, un test de recyclage catalytique a été réalisé pour évaluer la stabilité des catalyseurs sélectionnés.

1 Caractérisation

1.1 Analyse infrarouge



CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

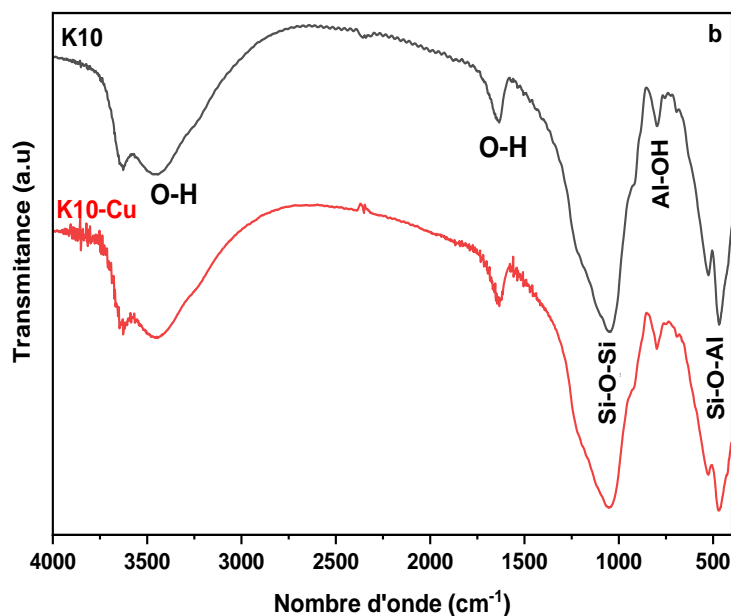


Figure V-1 : Les spectres IR de différents matériaux ; a) matériaux hybrides, b) matériau inorganique.

Les spectres infrarouges de K10, K10-NH et K10-NH-G sont interprétés précédemment (chapitre III, section 1.1). L'immobilisation de GGH sur la terminaison NH_2 d'APTES montre deux bandes peptidiques distinctes (figure V-1. a) à 1544 cm^{-1} et 1646 cm^{-1} . La bande à 1544 cm^{-1} correspond à la vibration de l'amide II (élongation C-N/déformation N-H), tandis que la bande à 1646 cm^{-1} correspond aux groupes carbonyles de l'amide I (C=O) [255], ce qui confirme l'existence des molécules peptidiques.

Après la complexation du cuivre, les spectres des deux échantillons K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu ont montré une réduction des intensités des bandes de l'amide I et de l'amide II, ce qui peut être dû à la déprotonation de l'atome d'azote dans le peptide pendant la complexation [256, 257]. La complexation directe de cuivre sur les terminaisons NH_2 d'APTES (K10-NH-Cu) augmente les intensités des bandes 1612 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} des O-H correspond à l'eau physisorbée.

D'autre part, aucune modification notable n'a été détectée dans le spectre K10-Cu après l'imprégnation de Cu (Figure V-1. b).

1.2 Diffraction des rayons X

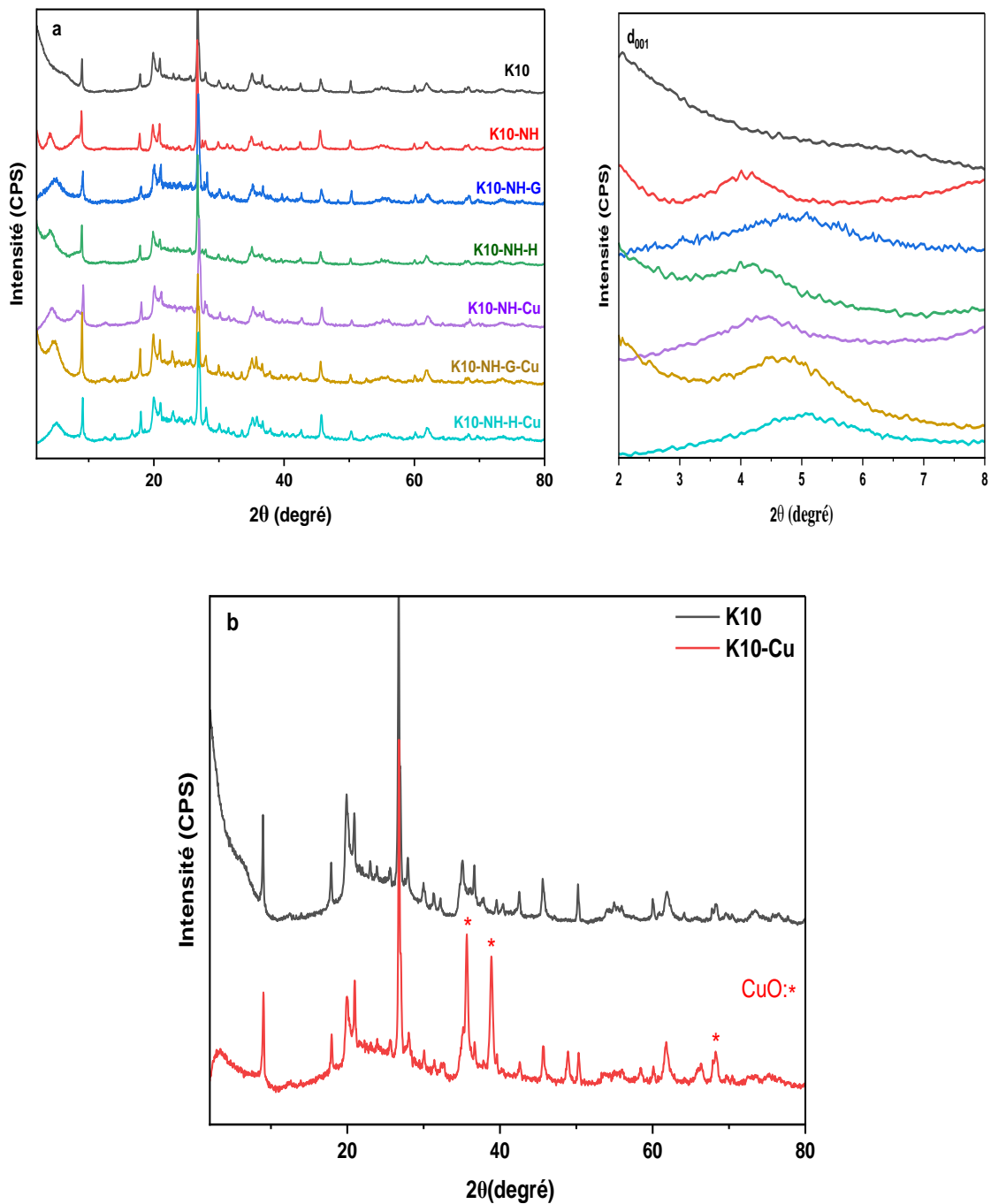


Figure V-2 : Les diffractogrammes DRX des différents matériaux (a) matériaux hybrides – avec le zoom de l'intervalle 2°-8°, (b) matériaux inorganiques.

Les diffractogrammes de K10 et K10-NH sont interprétés précédemment dans le chapitre III (section 1.2). Les diffractogrammes obtenus après la réaction d'amidation des

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

peptides (GGG et GGH) avec la surface K10-NH, à savoir les diffractogrammes K10-NH-G et K10-NH-H (figure V-2-a), démontrent une réduction de la distance basale. Plus précisément, elle diminue de 2,152 nm à 1,819 nm pour K10-NH-G et connaît une légère diminution de 2,152 nm à 2,076 nm pour K10-NH-H (tableau V-1). La réduction de l'espace interlamellaire peut être attribuée à deux facteurs clés. Premièrement, elle peut s'expliquer par la libération de quelques molécules d'APTES physisorbées dans l'espace interfoliaire de K10 au cours de la réaction d'amidation. Deuxièmement, l'occupation de l'espace interfoliaire par les molécules d'APTES greffées limite l'entrée des molécules de peptide, ce qui conduit à leur faible adsorption. Par conséquent, les terminaisons acides activées des peptides ont principalement interagi avec les groupes amines d'APTES greffés sur la surface externe du K10, provoquant une contraction de l'espace entre les couches de K10 [258, 259].

Aucun changement significatif de la distance basale n'a été observé après la complexation des ions cuivre avec les surfaces de K10-NH-G. Cela implique que la complexation s'est principalement produite à la surface externe de l'échantillons K10-NH-G, où se trouvent les molécules triglycines. D'un autre côté, une réduction de distance basale est remarquée après la complexation de cuivre sur le K10-NH-H, ce qui peut être expliqué par le dépôt des atomes de cuivre sur la surface interne de ce matériau.

D'autre part, la complexation directe du cuivre sur les groupes terminaux NH_2 (K10-NH-Cu) a réduit la distance basale à 1,953 nm.

Les diffractogrammes de tous les matériaux préparés après complexation ne présentent pas de pics caractéristiques du cuivre. Cela suggère que le cuivre n'adopte pas une structure de réseau cristalline, mais existe sous forme d'entités amorphes plus petites, formant une phase hautement dispersée et homogène sur la surface modifiée du K10 [260].

De plus, l'imprégnation de cuivre dans la K10 augmente la distance basale de 1,389 nm à 2,634 nm (figure V-2.b), cela est expliqué par la formation de l'oxyde de métal dans les espaces interfoliaire [261, 262], l'apparence des nouveaux pics à $2\theta = 35,63^\circ$, $38,9^\circ$ et $68,20^\circ$ confirme la présence de l'oxyde de cuivre monoclinique [263].

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau V-1 : Distance basale des différents matériaux.

Matériaux	Position du Pic basal (2Θ)	Distance basale (nm)
K10	6,23	1,389
K10-NH	4,01	2,152
K10-NH-G	4,85	1,819
K10-NH-H	4,25	2,076
K10-NH-Cu	4,43	1,953
K10-NH-G-Cu	4,73	1,855
K10-NH-H-Cu	5,09	1,734
K10-Cu	3,35	2,634

1.3 Adsorption désorption de N₂

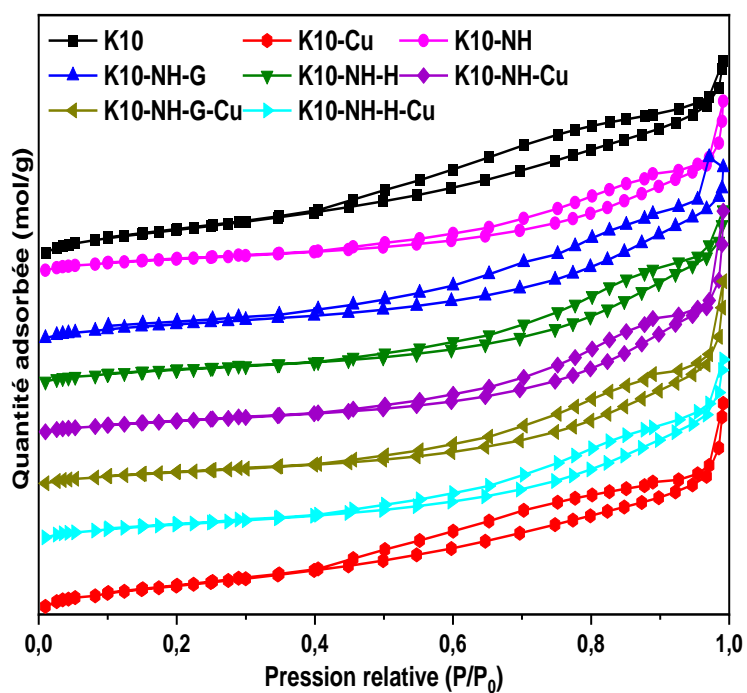


Figure V-3 : Les isothermes d'adsorption désorption de N₂ des différents matériaux.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Les isothermes d'adsorption d'azote des différents matériaux préparés sont de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3 [264] (figure V-3), ce qui indique la présence des mésopores. Les résultats texturaux des matériaux de K10 et K10-NH ont été interprétés dans le chapitre III (section 1.3). L'immobilisation des peptides GGG et GGH augmente la surface spécifique, jusqu'à 102 m²/g et 122 m²/g respectivement (tableau V-2). Cela peut être expliqué par la contribution partielle de peptide (GGG ou GGH) dans la surface spécifique par la création des nouveaux pores, ce qui entraîne une augmentation du volume poreux total de 0,34 cm³/g à 0,38 cm³/g pour l'échantillon K10-NH-H-Cu et diminution de diamètre de pores de 12,96 m²/g à 11,21 m²/g [264], ce qui est en corrélation avec les résultats DRX.

Par contre, après la complexation de cuivre, les propriétés texturales des matériaux synthétisés sont légèrement affectées, ce qui indique la distribution homogène des ions de cuivre sur la surface.

D'un autre côté, l'imprégnation de cuivre dans les espaces interfoliaires de l'argile a diminué la surface spécifique de 225 à 214 m²/g, cela peut être attribué à la formation de monoxyde de cuivre qui bloquent l'entrée des molécules d'azote lors de l'analyse adsorption désorption de N₂ [265].

Tableau V-2 : Propriétés texturales des matériaux.

Matériaux	Surface spécifique (m²/g)	Taille des pores (nm)	Volume total des pores (cm³/g)
K10	225	7,21	0,42
K10-NH	95	12,96	0,34
K10-NH-G	102	12,29	0,35
K10-NH-H	122	11,21	0,38
K10-NH-Cu	98	15,77	0,44
K10-NH-G-Cu	99	14,53	0,41
K10-NH-H-Cu	120	11,40	0,37
K10-Cu	214	8,44	0,43

1.4 Analyse thermique gravimétrique

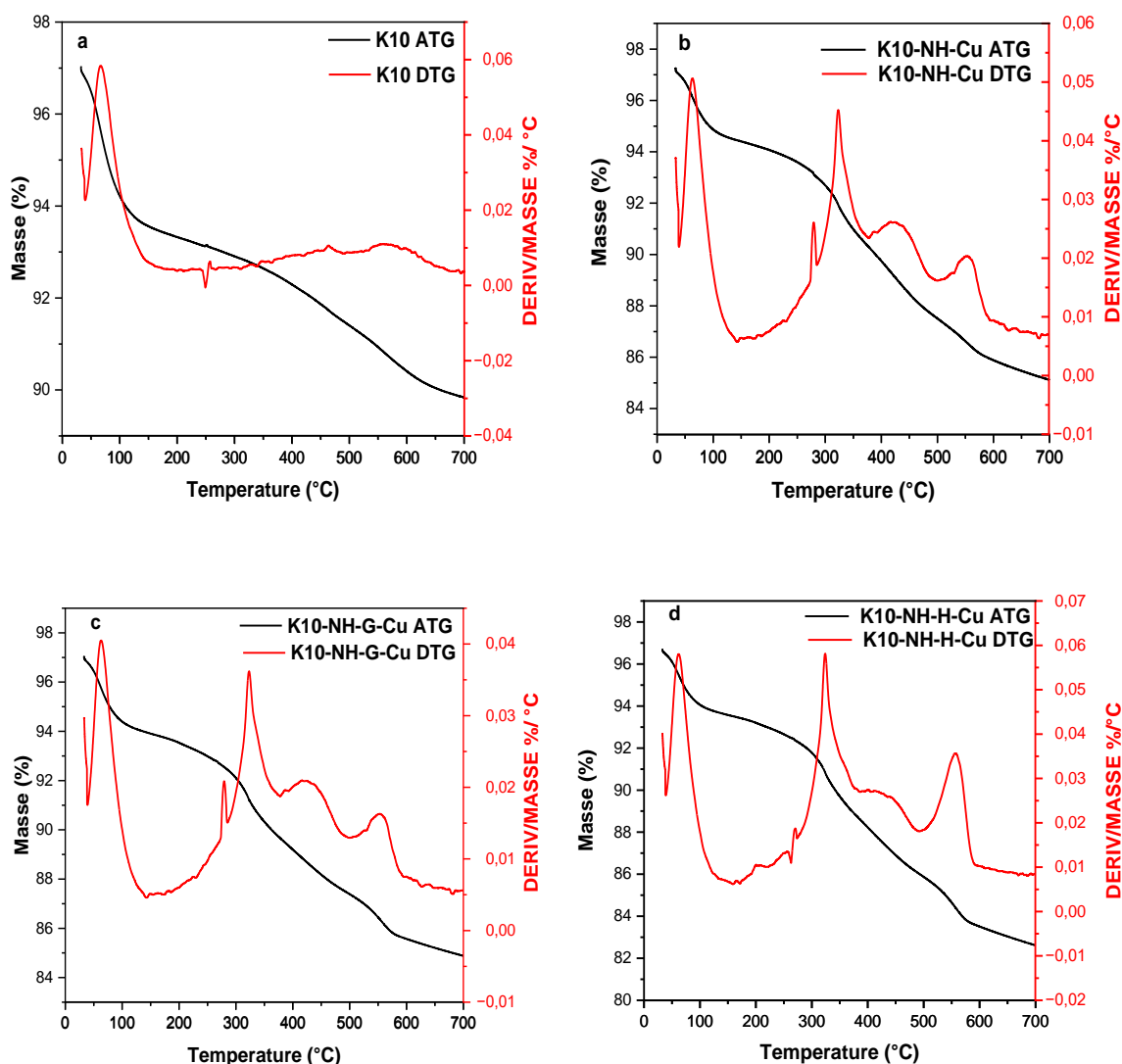


Figure V-4 : Courbes ATG/DTG de différents matériaux.

La figure V-4 présente les courbes thermogravimétriques et dérivées thermogravimétriques (DTG) de la K10 ainsi que de différents échantillons de la montmorillonite modifiée, notamment K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu.

La modification thermique de la K10 dans l'atmosphère peut être partagée en trois étapes (figure V-4. a). La première étape, se déroulant jusqu'à 200 °C, induit une perte de masse de 3,5 %, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations présents dans la structure de la montmorillonite [114]. La deuxième étape de la modification, se déroulant dans la plage de température de 200 à 700 °C, entraîne une perte de masse de 3,29

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

%. Cette étape est caractérisée par des pics distincts sur les courbes de DTG à des températures de 477 °C et 563 °C, indiquant des processus d'hydroxylation [266-268].

Pour les échantillons K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu (figure V-4. b, c, d), les pertes de masses jusqu'à 150 °C sont dues à la déshydratation. Cependant, dans la plage de température de 250 à 600 °C, ces échantillons présentent une perte de masse significative d'environ 8,48 %, 8,11 % et 10 % pour K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu, respectivement, témoignant de la présence de fractions organiques. Cette variation de perte de masses peut être attribuée à des différences dans la quantité de fractions organiques immobilisées [269].

Dans la plage de température de 250 à 600 °C, les pics sur les courbes de DTG sont principalement associés à la dégradation de la matière organique immobilisée à la surface de la K10. La présence de trois pics distincts sur les courbes de DTG à 323 °C, 434 °C et 558 °C indique la dégradation des différentes molécules organiques immobilisées à la surface externe (peptides/ APTES) et des molécules organiques intercalées dans l'espace interfoliaire du K10, et/ou les différents mécanismes d'immobilisation, impliquant des forces de van der Waals, des interactions électrostatiques et des liaisons covalentes[259].

À des températures élevées (600-700 °C), les processus impliquent la poursuite de l'oxydation des résidus de carbone suite à la décomposition macromoléculaire, ainsi que la déshydroxylation de l'aluminosilicate [266].

1.5 Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse

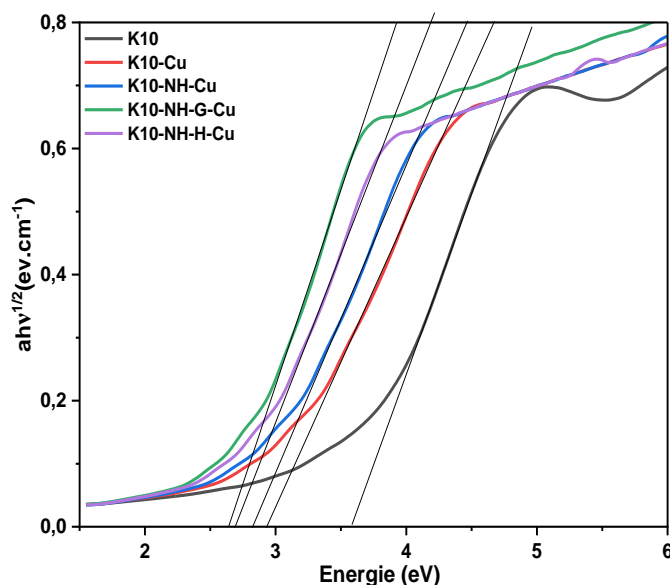


Figure V-5 : Courbes de tauc de $(\alpha hv^{1/2})$ en fonction de (hv) pour différents matériaux synthétisés.

Les énergies de bande interdite de différents matériaux ont été déterminées en utilisant l'équation indirecte de Tauc plot [270] :

$$\alpha(hv) = A \times (hv - E_g)^2 \quad (V-1)$$

Où α , $h\nu$, E_g et A sont respectivement le coefficient d'absorption diffuse, l'énergie des photons, la bande interdite et une autre constante liée à la probabilité de transition de l'élément de matrice.

Figure V-5 montre le tracé de $\alpha hv^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour les différents matériaux synthétisés. L'extrapolation de la partie linéaire du graphique vers l'axe des x fournit l'énergie de bande interdite de chaque matériau. La bande gap de l'argile est de 3,57 eV, ce qui est en corrélation avec la littérature existante [271, 272]. La modification de l'argile avec des molécules organiques et des ions de cuivre a entraîné des changements dans la bande gap du matériau résultant. Le tableau V-3 présente les valeurs de l'énergie de gap pour chaque matériau. Les échantillons K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu présentent des énergies de bande interdite similaires, mesurées à 2,60 eV et 2,64 eV respectivement. L'énergie de bande interdite la plus élevée parmi les matériaux préparés a été enregistrée pour K10-Cu, atteignant 2,92 eV.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau V-3 : Propriétés optiques des matériaux préparés.

Matériaux	Eg (eV)	λ (nm)
K10	3,57	345
K10-Cu	2,92	424
K10-NH-Cu	2,82	439
K10-NH-G-Cu	2,64	469
K10-NH-H-Cu	2,60	476

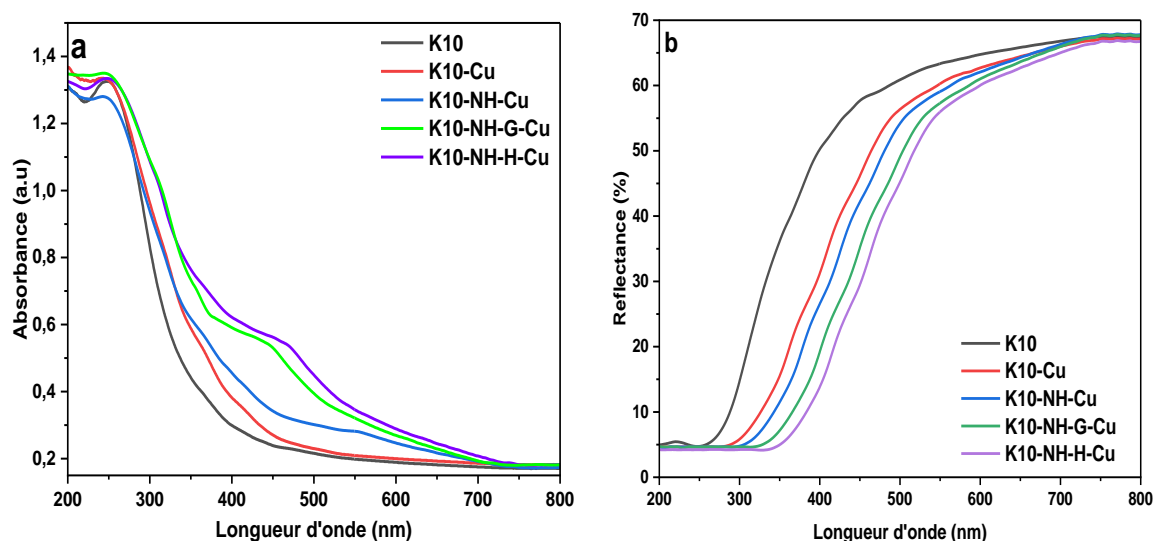


Figure V-6 : Courbes des différents matériaux ; a) absorbance, b) réflectance.

La figure V-6 a mis en évidence la forte capacité d'adsorption de la lumière UV par la K10, notamment dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 300 nm, accompagnée d'une bande interdite d'énergie de 3,57 eV (tableau V-3). Cette réactivité peut être attribuée au transfert de charge entre les groupes oxo (O_2^- , OH^- , OH_2) et l'ion ferrique Fe^{3+} contenu dans l'argile [272, 273]. De plus, la conductivité très faible de la K10 (comportement isolant) semble ne pas favoriser une séparation efficace des électrons-trous au sein de celle-ci [272].

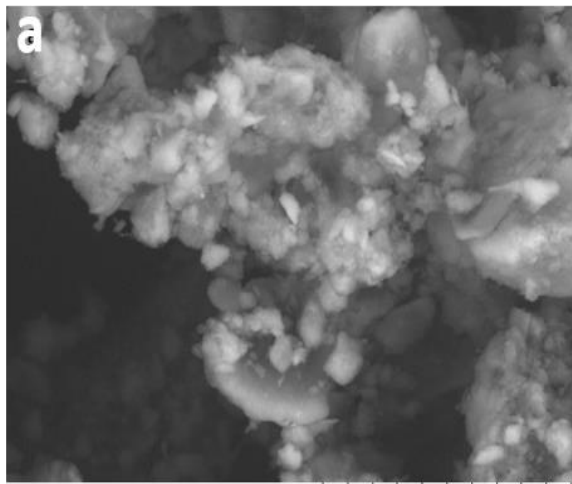
La modification de la K10 par l'oxyde de cuivre (K10-Cu) révèle une adsorption moins marquée dans les régions de 375 nm et 425 nm, associée à une bande interdite de 2,9 eV. Ce phénomène peut être attribué à la transition de transfert de charge du Cu^{2+} vers O_2^- et à la transition d-d du Cu dans un environnement octaédrique [273]. Cette observation est en accord avec la littérature existante [274].

Par ailleurs, la modification de l'argile par des molécules organiques complexées avec le cuivre améliore l'adsorption dans le domaine visible, précisément entre 400 nm et 550 nm pour

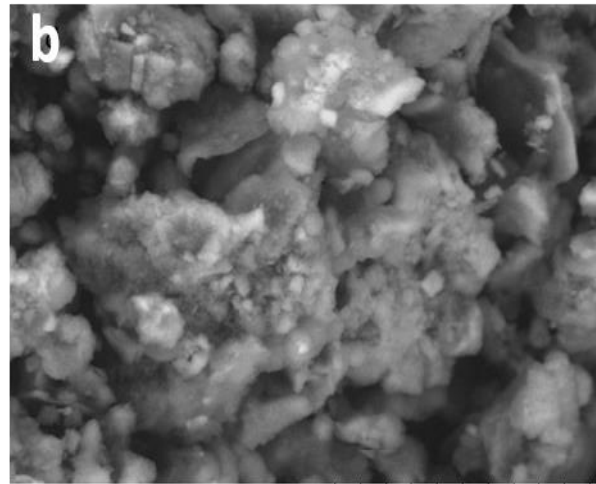
CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

le K10-NH-Cu, et entre 450 nm et 550 nm pour le K10-NH-G-Cu et le K10-NH-H-Cu, avec des bandes interdites énergétiques entre 2,6 et 2,78 eV. Ces résultats peuvent s'expliquer par un transfert de charge entre les ions cuivre Cu^{2+} et les atomes néocéphéliques N présents dans le complexe, probablement renforcé par la présence d'oligomères peptidiques conjugués. De plus, l'interaction entre l'argile, les peptides et les ions cupriques semblent jouer un rôle significatif. En outre, la modification de l'argile par des molécules organiques paraît réduire la bande interdite du matériau final [275].

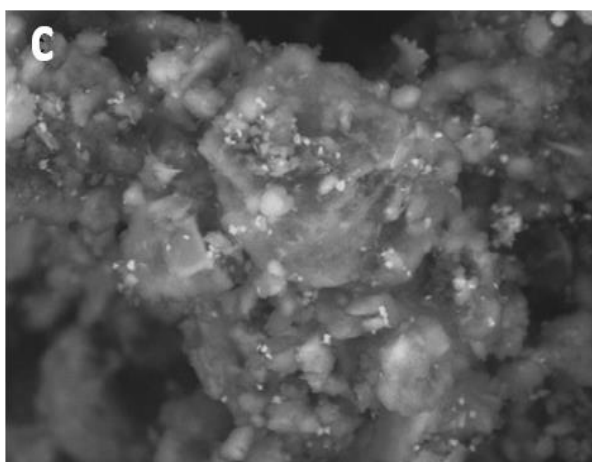
1.6 Microscopie électronique à balayage



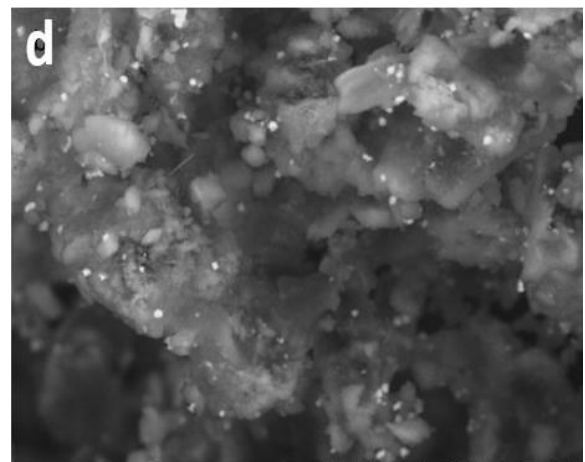
TM1000-FS_Univ-TLEMCEN



TM1000-FS_Univ-TLEMCEN



TM1000-FS_Univ-TLEMCEN



TM1000-FS_Univ-TLEMCEN

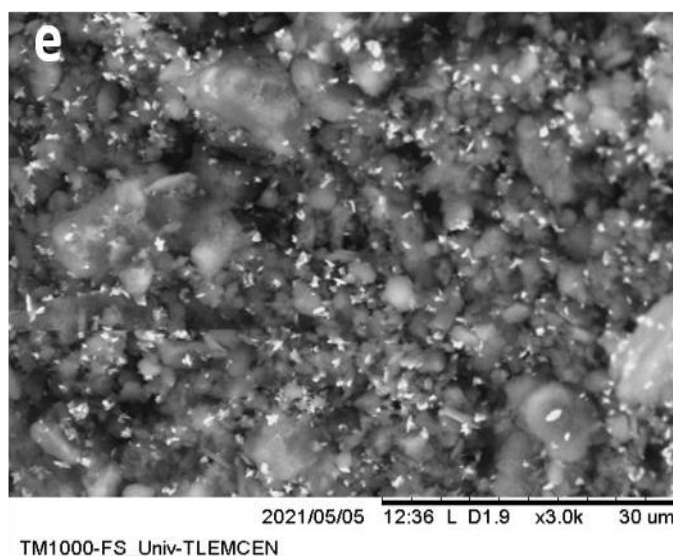


Figure V-7 : Micrographes MEB de (a) K10, (b) K10-NH-Cu (c) K10-NH-G-Cu, (d) K10-NH-H-Cu, et (e) K10-Cu.

La Figure V-7 présente les micrographes MEB des différents matériaux préparés. Après les modifications de la K10, on remarque que les matériaux (Figure. V-7. b, c, d, e) conservent la même morphologie générale. Cependant, des points lumineux uniformément dispersés apparaissent sur les surfaces de tous les matériaux K10 modifiés par le cuivre, à l'exception du K10-NH-Cu. Ces points lumineux sont probablement dus à la présence de particules de cuivre. Ils sont presque absents dans l'échantillon K10-NH-Cu, tandis qu'ils sont plus évidents dans les échantillons K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu, avec une densité modérée. Dans l'échantillon K10-Cu, ils apparaissent plus densément et ils sont plus grands, probablement en raison de l'agrégation de particules de cuivre plus petites.

1.7 Analyse d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique a été utilisée pour déterminer précisément la teneur réelle en cuivre des matériaux synthétisés. Les résultats obtenus révèlent une teneur en cuivre de 4 % dans le catalyseur K10-NH-H-Cu, 2,1 % dans le catalyseur K10-NH-G-Cu, 1,2 % dans le catalyseur K10-NH-Cu et 7,2 % dans le K10-Cu. La concentration élevée en cuivre dans le K10-Cu résulte de la méthode de synthèse utilisée. Dans la méthode d'imprégnation-calcination, aucune étape de rinçage n'est impliquée, préservant ainsi les ions de cuivre. Le tableau V-4 présente les taux réels de cuivre dans les différents matériaux

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau V-4 : Taux réel de cuivre dans les différents matériaux.

Matériaux	K10-NH-Cu	K10-NH-G-Cu	K10-NH-H-Cu	K10-Cu
Taux réel (%)	1,2	2,1	4	7,2

2 Évaluation de l'activité catalytique par les procédés d'oxydation avancée

2.1 Condition opératoire

Les tests de dégradations de ce chapitre ont été effectués en utilisant les conditions opératoires suivantes : (m (Cat) ; 0,05 g, $V_{H_2O_2}$; 47 μ L, [CR] ; 24,5 ppm, V_{CR} ; 100 mL).

2.2 Étude du phénomène d'adsorption

L'efficacité des catalyseurs est significativement influencée par la quantité de polluants organiques adsorbés sur leurs surfaces. Ainsi, l'adsorption du colorant RC sur les matériaux modifiés au cuivre a été surveillée dans l'obscurité, en mesurant les valeurs d'absorbance à différents intervalles de temps, comme illustré dans la figure V-8.

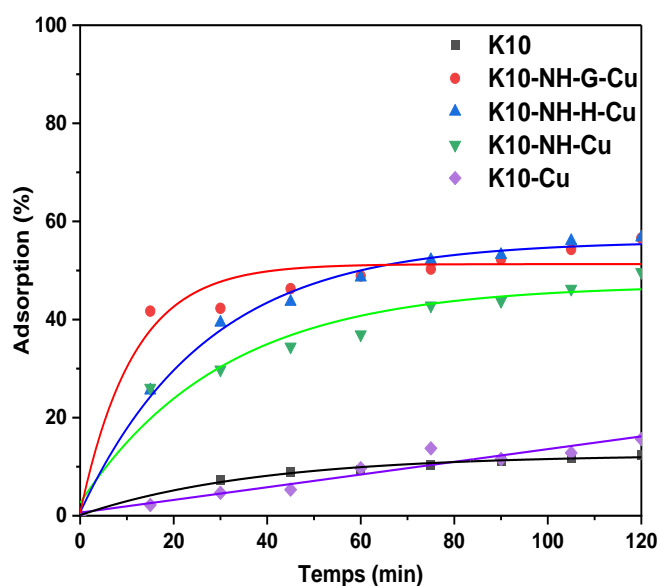


Figure V-8 : Cinétique d'adsorption de rouge Congo en utilisant les différents matériaux.

La comparaison des différents matériaux dans la réaction d'adsorption, montre que la K10 et K10-Cu présentent des rendements d'adsorption considérablement plus bas, ne s'élevant qu'à 12 % et 16 % respectivement. Par contre, les matériaux K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu affichent des rendements d'adsorption nettement plus élevés, atteignant 50 %, 52 % et 52 % respectivement.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

50 % et 57 % respectivement. Cela met en évidence l'amélioration de la capacité d'adsorption de la montmorillonite lorsqu'elle est modifiée par des espèces organiques. [276].

À partir de la figure V-8, la cinétique de l'adsorption du rouge Congo par les matériaux préparés devient considérablement plus lente après 30 minutes de contact. Cela indique que l'équilibre d'adsorption-désorption est atteint dans les 30 premières minutes de réaction. Par conséquent, avant chaque réaction catalytique, le système était laissé 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

2.3 Dégradation du rouge Congo par le procédé Fenton-Like

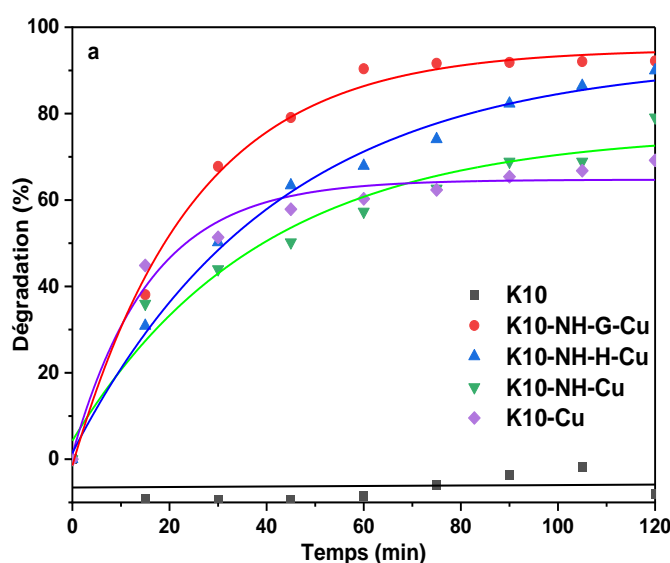


Figure V-9 : Dégradation du RC utilisant les différents matériaux par réaction de Fenton-Like.

Pour le processus de Fenton-Like (figure V-9. a), le substrat K10 n'a montré aucune activité catalytique, au contraire, il a présenté un phénomène de désorption, peut-être dû à la présence de H_2O_2 . Tandis que tous les autres catalyseurs ont affiché une bonne activité catalytique. Notamment, l'efficacité de dégradation des catalyseurs K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu, à 92 % et 89 % respectivement, a dépassé celle des catalyseurs K10-NH-Cu et K10-Cu, qui ont atteint respectivement 79 % et 69 %. Le taux de dégradation le plus élevé a été obtenu par le catalyseur K10-NH-G-Cu, atteignant 92 % après 120 minutes de réaction, indiquant la rupture efficace des liaisons $-N=N-$.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

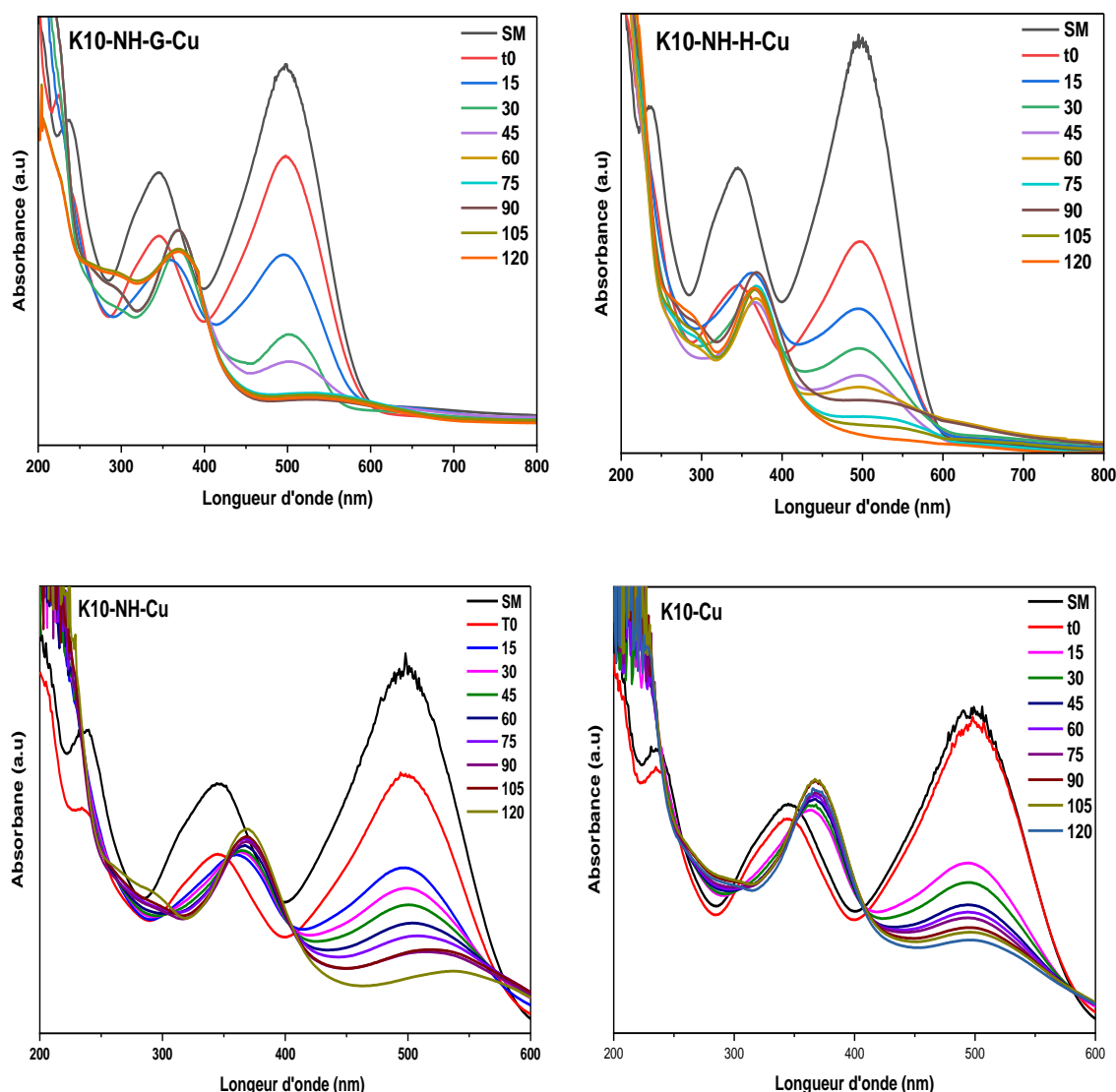


Figure V-10 : Bandes UV-Visible de différents matériaux utilisant le processus Fenton-Like.

La figure V-10 présente les spectres d'absorption UV-Vis à différents intervalles de temps au cours de la réaction de Fenton-Like pour les divers catalyseurs synthétisés. Nous observons une diminution rapide de l'intensité de deux bandes, celle correspondant à la double liaison $-N=N-$ à 497 nm, et l'autre associée aux dérivés du benzène à 237 nm. Simultanément, la bande à 345 nm se déplace vers 360 nm, avec une légère diminution. Ce décalage suggère la dégradation progressive du naphthalène et suggère que le rouge Congo a été transformé en d'autres substances. Par conséquent, on peut conclure que les liaisons azo sont plus susceptibles de se dégrader par les radicaux hydroxyles générés par la réaction de Fenton-Like que les cycles aromatiques. La décoloration du processus est plus rapide que la minéralisation complète du colorant. Cette réaction est favorisée par le catalyseur K10-Cu. Il est important de

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

noter que la solution finale apparaît jaune clair (figure V-11), suggérant la présence de sous-produits nécessitant une investigation approfondie.

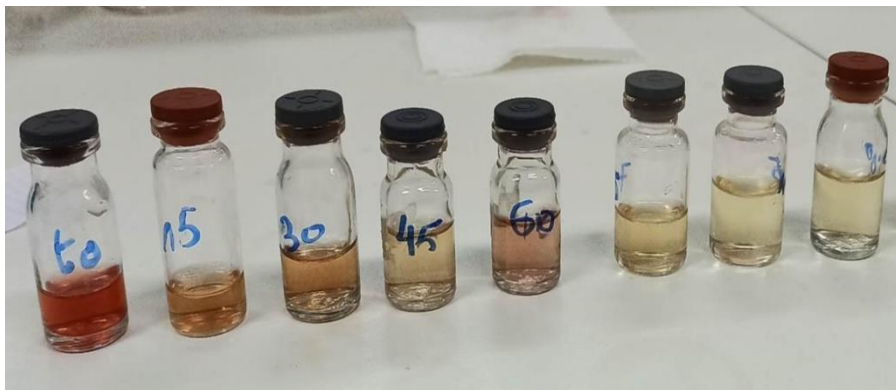


Figure V-11 : Formation du sous-produit majeur jaune au cours du processus de Fenton-Like.

2.4 Dégradation du rouge Congo par la photocatalyse

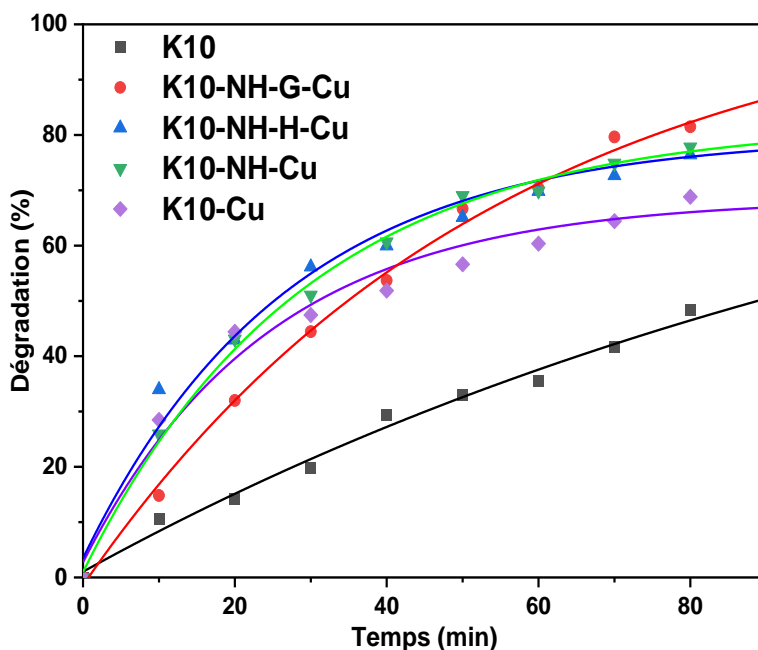


Figure V-12 : Dégradation du RC utilisant les différents matériaux par la photocatalyse.

Le processus de dégradation du RC par la photocatalyse (figure V-13) a démontré que K10, K10-Cu, K10-NH-Cu, K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu étaient capables de dégrader respectivement 50 %, 71 %, 79 %, 85 % et 82 % du RC, après 90 minutes de réaction de photocatalyse. Les matériaux hybrides ont présenté une efficacité supérieure par rapport au matériau inorganique, K10-Cu. Cette efficacité est probablement due à la bonne capacité

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

d'adsorption du RC par les matériaux hybrides, qui rapproche les molécules de RC aux radicaux générés par le cuivre à la surface du catalyseur. De plus, l'adsorption du rouge Congo à la surface du catalyseur, diminue la concentration dans la solution, favorisant ainsi la pénétration des photons lumineux actifs dans le mélange et, par conséquent, améliorant la réaction de photolyse.

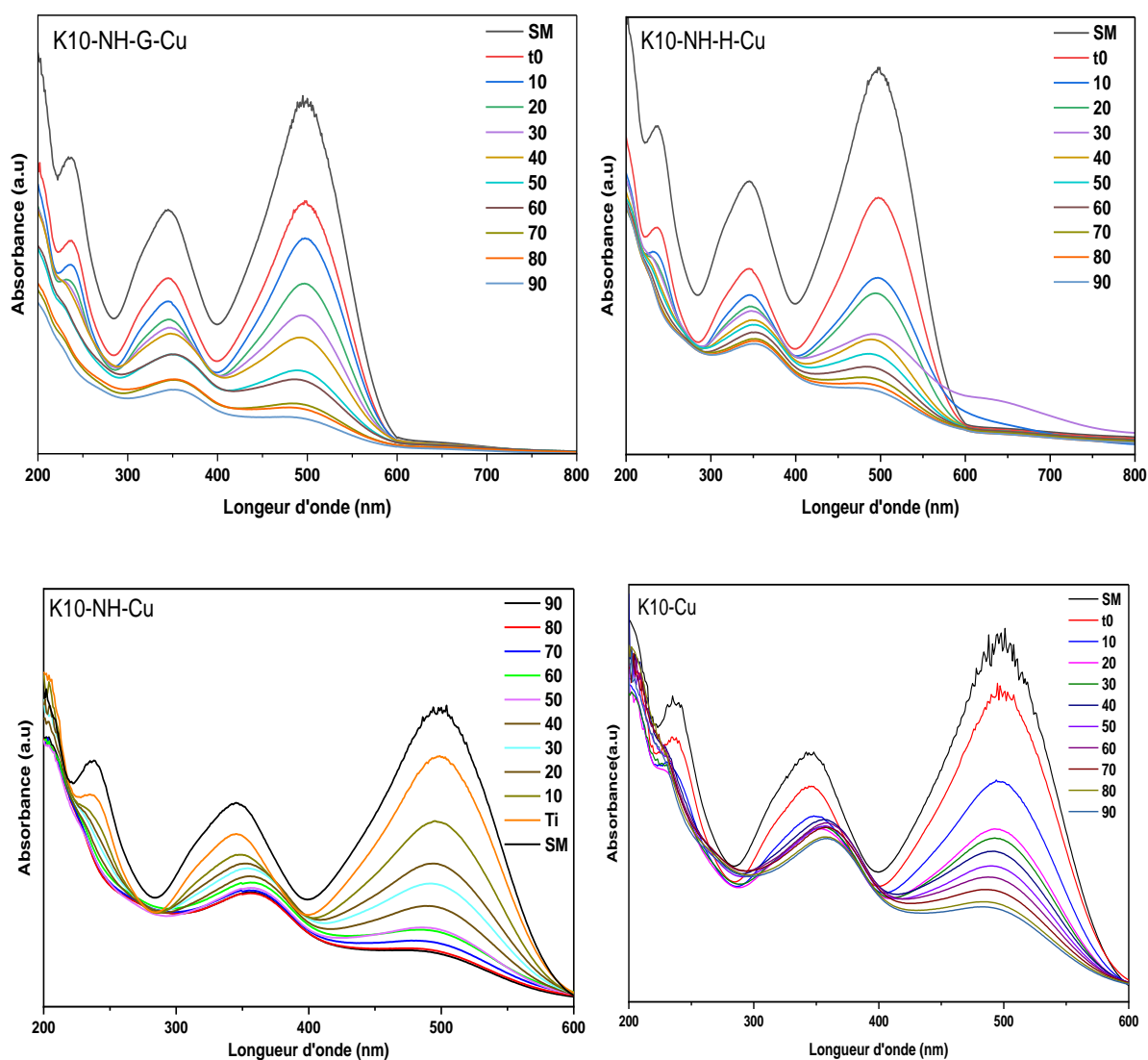


Figure V-13 : Bandes UV-Visible de différents matériaux utilisant la photocatalyse.

Contrairement à la réaction Fenton-Like, dans la photocatalyse utilisant les catalyseurs K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu, l'intensité des trois pics a diminué simultanément comme le montre la figure V-13, indiquant la dégradation des liaisons azoïques, des dérivés de naphthalène et de benzène. Après 90 minutes de traitement, une dégradation presque complète du colorant a été obtenue, et la couleur du colorant azoïque est passée du rouge au rouge très clair comme

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

le montre la figure V-14. Cette transformation confirme la décomposition du chromophore responsable de la couleur caractéristique des colorants azoïques, plutôt qu'une simple décoloration ou un blanchiment [277]. De plus, les pics caractéristiques des cycles du benzène et du naphthalène sont devenus plus lisses après 90 minutes d'irradiation, et aucune nouvelle bande d'absorption n'a été observée dans le spectre d'absorption UV-Visible. Cela suggère que le RC a été directement décomposé en H_2O et CO_2 , sans formation de produits intermédiaires.



Figure V-14 : Dégradation du RC au cours du processus de photocatalyse.

Il est à noter que dans le processus photo-Fenton-Like (Les résultats n'ont pas été présentés), tous les catalyseurs que nous avons préparés ont montré une absence totale d'activité catalytique, contrairement à nos attentes basées sur l'effet synergétique prévu entre les procédés Fenton-Like et la photocatalyse dans cette réaction. Le mécanisme du photo-Fenton-Like soulève encore de nombreuses questions, notamment en ce qui concerne les interactions "hybrides" entre la lumière, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les composites contenant du cuivre.

2.5 Pseudo-cinétique

Les résultats de la cinétique de réaction pour la décoloration du RC en utilisant quatre catalyseurs préparés à travers des processus de Fenton-Like et de photocatalyse ont été analysés par modélisation avec des modèles cinétiques pseudo-zéro, pseudo-premier et pseudo-second ordres, comme illustré dans la figure V-15. a, b, c, d, e et f.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

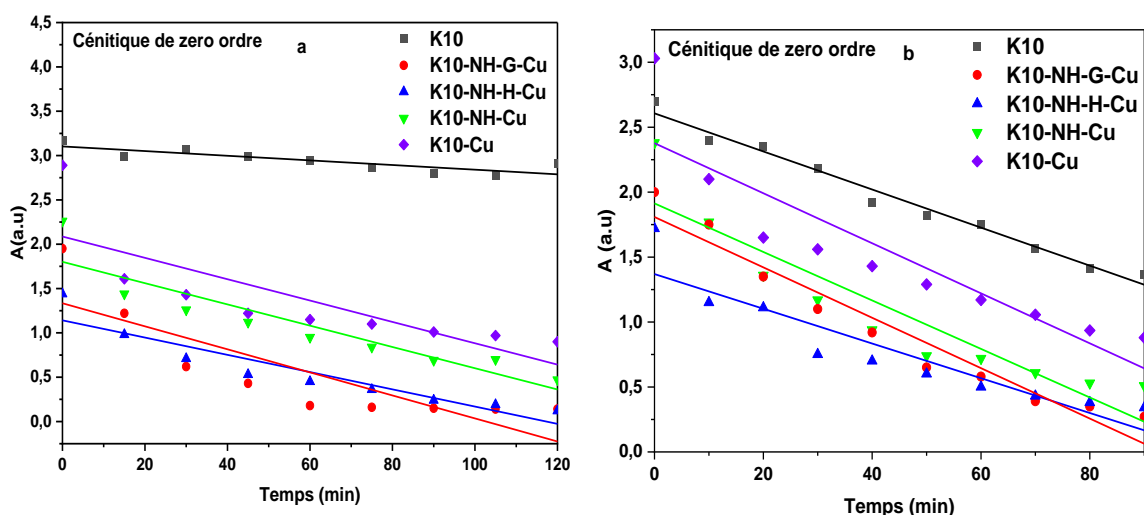
La cinétique de dégradation est décrite à l'aide d'une cinétique de pseudo-zéro ordre (équation V-1a) [278], de pseudo-premier ordre (équation V-2a)[279] et de pseudo-second ordre (équation V-3a)[280]. Les paramètres cinétiques ont été déterminés par ajustement linéaire sur les données expérimentales, en utilisant les équations suivantes :

$$A = K_{app} * t + A_0 \text{ ----- (V-1a)} \quad t_{1/2} = \frac{A_0}{2K_{app}} \text{ (V-1b)}$$

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = K_{app} * t \text{ ----- (V-2a)} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}} \text{ (V-2b)}$$

$$\frac{1}{A} = K_{app} * t + \frac{1}{A_0} \text{ -----(V-3a)} \quad t_{1/2} = \frac{1}{AK_{app}} \text{ (V-3b)}$$

Le tableau V-5 présente la constante de vitesse apparente (K_{app}), la demi-vie ($t_{1/2}$) et les valeurs de R^2 . Notamment, toutes les réactions de Fenton-Like et de photocatalyse ont présenté une cinétique pseudo-second ordre, à l'exception de la réaction de Fenton-Like avec K10-NH-H-Cu et de la réaction de photocatalyse avec K10-NH-G-Cu, qui ont démontré une cinétique pseudo-premier ordre. Dans la cinétique pseudo-premier ordre, la réaction de dégradation est supposée être principalement influencée par la concentration du colorant RC, indiquant une proportionnalité directe entre la vitesse de réaction et la concentration du colorant. Alors que pour un modèle cinétique pseudo-second ordre, la vitesse de dégradation est proportionnelle au carré de la concentration à cet instant précis [281].



CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

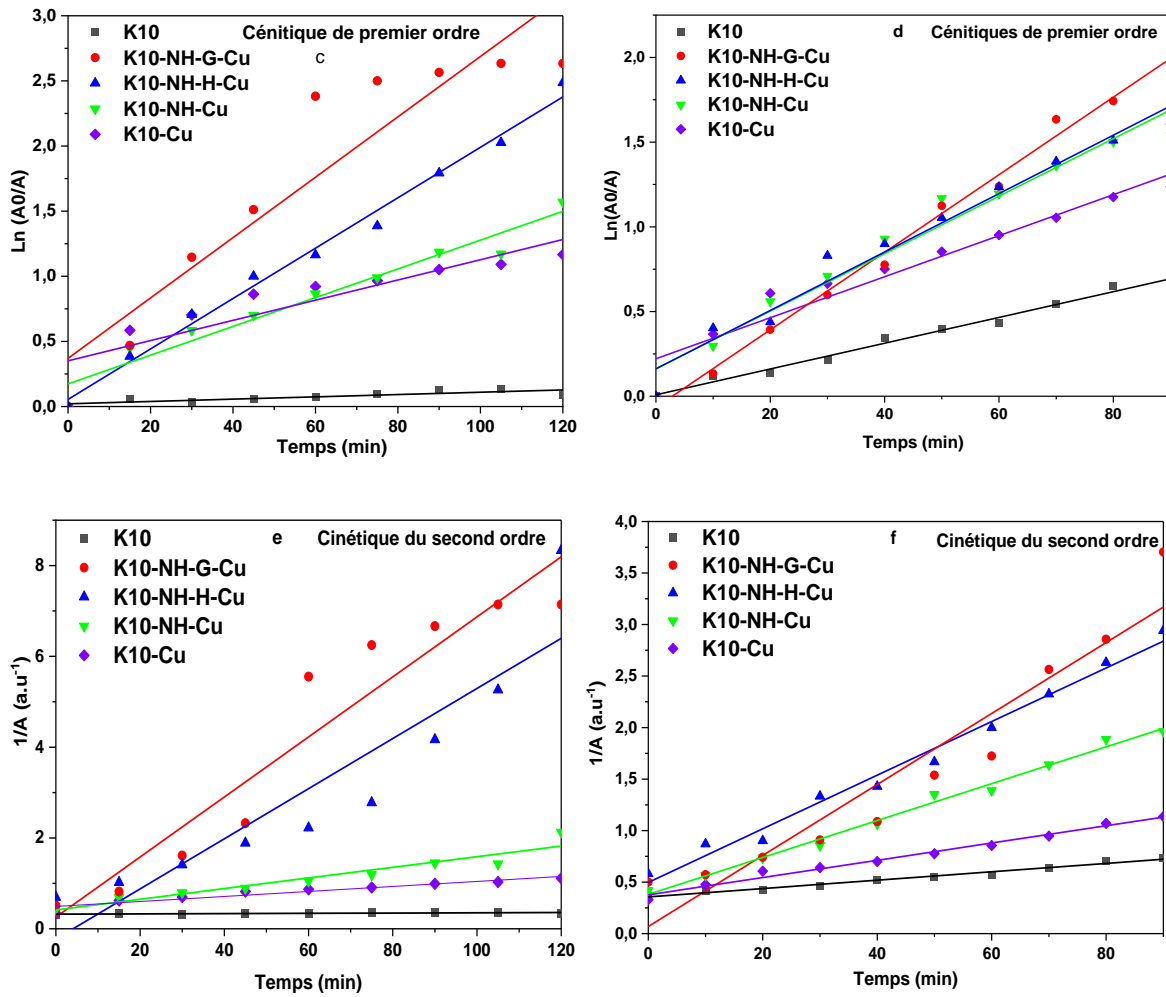


Figure V-15 : Tracés cinétiques du pseudo-zéro ordre, du premier ordre et du second ordre pour le Fenton-Like ; (a, c et e) et la photocatalyse (b, d et f) par différents matériaux.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Tableau V-5 : Données cinétiques de dégradation : K_{app} , demi-vie et valeurs R^2 pour les processus de Fenton-Like et de photocatalyse.

Réaction	Échantillon	Ordre	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	Lixiviation (%)	R^2
Fenton-Like	K10	0	$-0,00262 \pm 6,17175E-4$	604		0,68
		1	$8,85189E-4 \pm 2,09308E-4$	779		0,67
		2	$2,99147E-4 \pm 7,12049E-5$	1055		0,67
	K10-NH-G-Cu	0	$-0,01299 \pm 0,00315$	75		0,66
		1	$0,02317 \pm 0,00336$	29,77	12,27	0,85
		2	$0,06614 \pm 0,00771$	7,74		0,90
	K10-NH-H-Cu	0	$-0,00973 \pm 0,00138$	73,99		0,85
		1	$0,01935 \pm 7,11075E-4$	35,65	3	0,98
		2	$0,05521 \pm 0,00883$	12,57		0,82
	K10-NH-Cu	0	$-0,012 \pm 0,00194$	90		0,82
		1	$0,01172 \pm 0,00135$	62,5	30	0,90
		2	$0,01104 \pm 9,33584E-4$	24,71		0,94
	K10-Cu	0	$0,01204 \pm 0,00336$	120		0,59
		1	$0,00776 \pm 0,00149$	88,91	1,43	0,76
		2	$0,00551 \pm 6,27001E-4$	62,79		0,90
Photocatalyse	K10	0	$-0,01466 \pm 7,26237E-4$	92		0,97
		1	$0,00761 \pm 2,82075E-4$	90,61		0,98
		2	$0,00407 \pm 2,09278E-4$	91		0,97
	K10-NH-G-Cu	0	$-0,01939 \pm 0,00167$	51,57		0,93
		1	$0,02289 \pm 6,54092E-4$	38,94	10,66	0,99
		2	$0,03445 \pm 0,0037$	14,51		0,9
	K10-NH-H-Cu	0	$-0,01337 \pm 0,00194$	64,32		0,83
		1	$0,01724 \pm 0,00105$	40,02	3,5	0,96
		2	$0,02602 \pm 0,00112$	22,23		0,98
	K10-NH-Cu	0	$-0,01867 \pm 0,00272$	59,18		0,83
		1	$0,01698 \pm 0,00115$	36,95	25	0,95
		2	$0,0179 \pm 5,92583E-4$	25,27		0,99
	K10-Cu	0	$-0,01926 \pm 0,00331$	53,99		0,78
		1	$0,01211 \pm 0,00114$	56,97	1,15	0,92
		2	$0,00838 \pm 3,56712E-4$	57,37		0,99

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Les résultats cinétiques et celle de dégradation affirment que K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu sont les matériaux optimaux pour la dégradation des colorants. De plus, les résultats de SAA soulignent la stabilité supérieure de ces deux matériaux par rapport au catalyseur K10-NH-Cu. La variation de lixiviation du cuivre dans les matériaux hybrides est principalement attribuée à la diversité des ligands utilisés, entraînant la formation de complexes avec différentes conformations. Dans le cas de l'échantillon K10-NH-Cu, les ions de cuivre coordonnent directement avec les terminaisons NH_2 de l'APTES. Cependant, avec le peptide GGG, le potentiel donneur des atomes est étendu, la complexation des ions Cu impliquant l'oxygène du groupement carbonyle, et/ou l'azote du groupe amide. Un lien plus fort est établi lorsque l'atome d'azote du groupe amide participe à la formation du complexe [282]. Notamment, le peptide GGH forme des complexes plus stables avec les ions cuivriques que le peptide GGG [283, 284], grâce au pouvoir chélatant significatif attribué à la présence de résidus d'histidine, qui forment facilement des complexes très stables avec les ions cuivre [284, 285]. Ainsi, on peut conclure que la variation de la concentration de Cu complexé est attribuée à la force de la coordination Cu avec le ligand. Lorsque la coordination est forte, la concentration augmente, tandis que dans les cas de coordination Cu faible, la concentration de Cu diminue.

Par conséquent, ces catalyseurs, K10-NH-H-Cu et K10-NH-G-Cu, ont été sélectionnés pour une étude approfondie de leur stabilité et de leur réutilisabilité.

2.6 Le recyclage catalytique

La stabilité et la réutilisabilité des photocatalyseurs K10-NH-H-Cu et K10-NH-G-Cu ont été étudiées sur trois cycles, en utilisant les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les procédés de Fenton-Like et la photocatalyse (figure V-16).

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

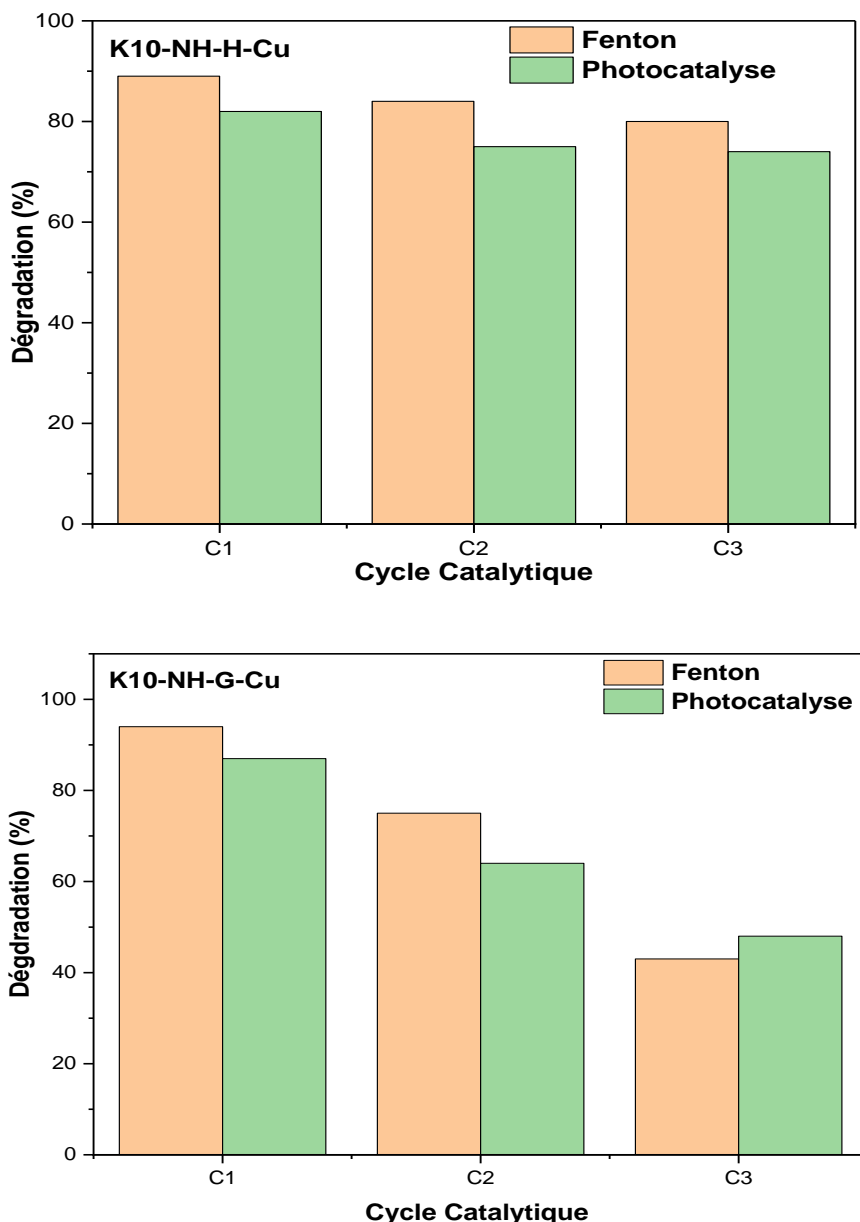


Figure V-16 : Cycles de dégradation de RC en présence des deux matériaux K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu.

Comme illustré dans la figure V-16, après le troisième cycle catalytique, la dégradation des RC a atteint 80 % en utilisant le processus de Fenton-Like et 75 % avec le processus de photocatalyse en employant K10-NH-H-Cu, indiquant une stabilité de recyclage acceptable. Tandis que l'activité catalytique de K10-NH-G-Cu a diminué de manière significative à 45 % dans le processus de Fenton-Like et à 55 % dans le processus de photocatalyse après le troisième cycle.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

La diminution de l'efficacité de dégradation peut être attribuée à la lixiviation des ions de cuivre de la surface du catalyseur ; le tableau V-6 détaille les ions Cu relâchés après chaque cycle. Les résultats révèlent que la lixiviation des ions de cuivre lors des tests cycliques pour le catalyseur K10-NH-G-Cu était plus prononcée que pour le K10-NH-H-Cu dans les deux processus. Cette différence dans la quantité de lixiviation des ions Cu peut être attribuée à la forte coordination entre le ligand GGH et les ions métalliques de cuivre, contrairement au complexe Cu-GGG. La lixiviation des ions de cuivre peut se produire par deux mécanismes : la lixiviation directe des ions cuivriques en raison de la faible affinité entre le peptide et le cuivre, et la dissolution du complexe peptide-cuivre facilitée par la rupture de la liaison d'amidation.

Tableau V-6 : Quantification par spectrométrie d'absorption atomique des ions Cu lixivié pendant l'expérience de recyclage.

Matériaux	Taux réel (%)	Cycle	Taux de Lixiviation (%)	
			Fenton-Like	Photocatalyse
K10-NH-G-Cu	2,1	C1	12,35	10,66
		C2	8,22	6,86
		C3	4,11	3,15
K10-NH-H-Cu	4	C1	3	3,5
		C2	2,48	3,13
		C3	2	2,42

Pour mieux comprendre l'état des catalyseurs après le troisième cycle catalytique, des analyses DRX et IR ont été réalisées sur les deux catalyseurs. Les spectres infrarouges après le recyclage catalytique sont présentés dans la figure V-17. Les observations de la figure (V-17. a) soulignent la stabilité robuste de K10-NH-H-Cu. Toutes les bandes caractéristiques de l'argile restent inchangées, sans modifications discernables. De plus, les bandes distinctives des molécules peptidiques (amide I et amide II) à 1646 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} respectivement restent évidentes.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

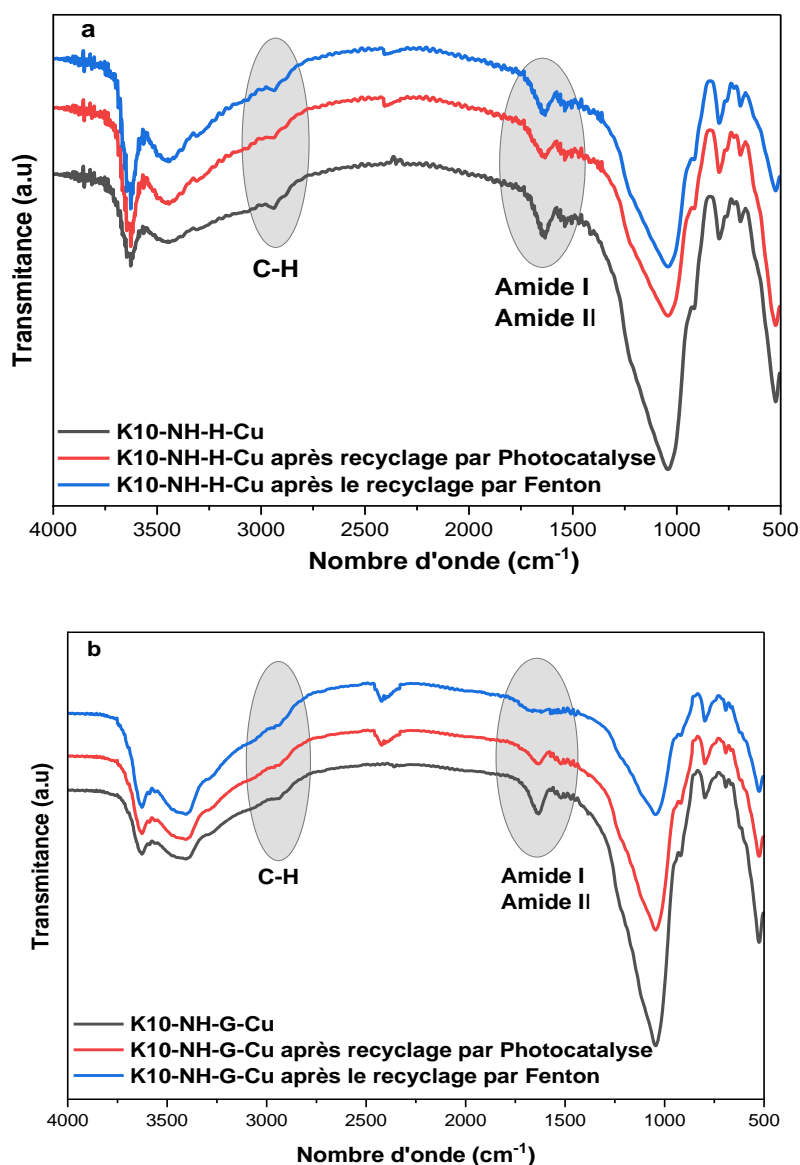


Figure V-17 : Résultats IR après recyclage catalytique ; a) K10-NH-H-Cu, b) K10-NH-G-Cu.

En revanche, dans le cas de K10-NH-G-Cu (figure V-17. b) pour le processus de Fenton-Like, les bandes caractéristiques de l'amide I et de l'amide II après le recyclage catalytique ont montré une diminution significative.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure V-18) des catalyseurs K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu après le 3^{ème} cycle dans les deux réactions ont révélé la préservation de la phase et de la structure de ces matériaux. Cependant, une diminution de l'intensité des pics basaux suggérait une disruption partielle de la structure en couches de l'argile [286]. Cette disruption était plus prononcée dans la réaction de Fenton-Like, surtout avec K10-NH-G-Cu.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

De plus, un léger décalage du pic basal vers des angles plus élevés a été observé pour les deux catalyseurs, qui peut être lié à la lixiviation de certains molécules organiques intercalaires.

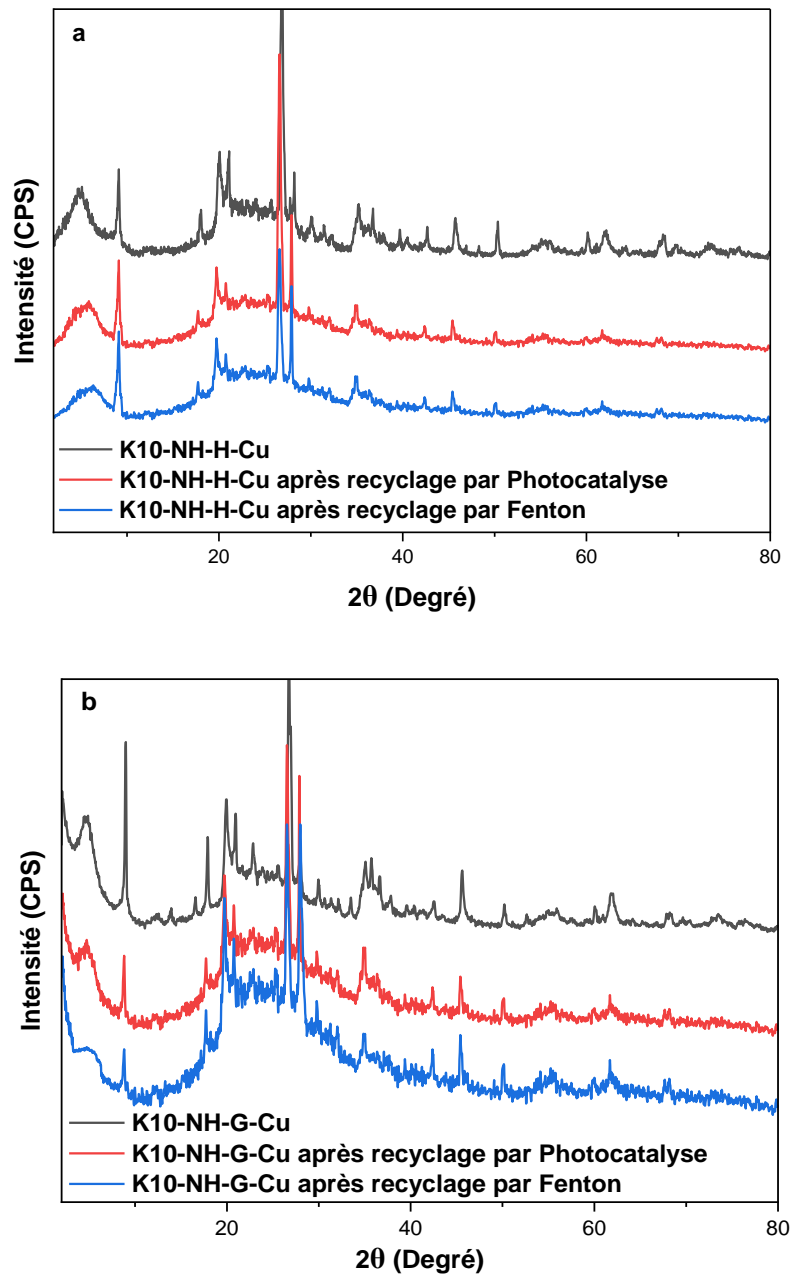


Figure V-18 : Résultats DRX après recyclage catalytique ; a) K10-NH-H-Cu, b) K10-NH-G-Cu.

CHAPITRE V : Influence de l'Agent Complexant (APTES, GGG, GGH) de Cuivre sur la Dégradation du Rouge Congo

Conclusion

Des matériaux hybrides ont été synthétisés par des méthodes d'immobilisation-complexation respectueuses de l'environnement.

Des techniques de caractérisation telles que IR, DRX et adsorption-désorption de N₂ ont confirmé le succès du greffage de l'APTES et de l'immobilisation des deux peptides. Les résultats de l'ATG ont indiqué la stabilité thermique des matériaux hybrides jusqu'à 300°C. La présence de cuivre et la quantification précise de sa teneur ont été établies par analyse SAA.

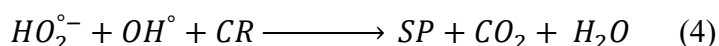
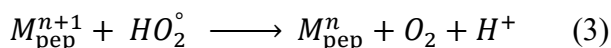
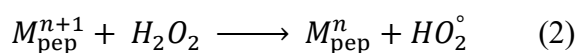
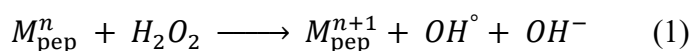
Parmi les matériaux hybrides, le K10-NH-H-Cu a présenté une activité catalytique supérieure, atteignant des taux impressionnants de dégradation de 89 % en Fenton-Like et de 82 % en photocatalyse. De plus, l'étude a fourni des informations sur la durabilité illustrée par l'utilisation répétée du catalyseur K10-NH-H-Cu sur trois cycles consécutifs.

Mécanisme réactionnel

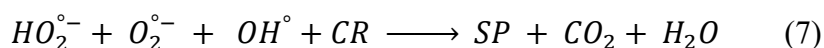
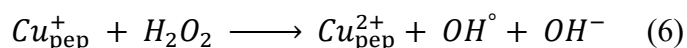
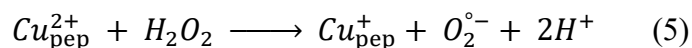
Mécanisme proposé de dégradation du rouge Congo

Nous supposons que le mécanisme de dégradation, faisant intervenir des catalyseurs à base d'argile modifiée par des complexes peptidiques, se déroule principalement au niveau des complexes peptidiques. Selon la littérature, les complexes organométalliques peuvent engendrer les espèces réactives responsables de la dégradation [30, 31, 99, 103, 104, 287].

En général, dans les réactions de Fenton et Fenton-Like, les complexes peptidiques à base de fer, de nickel et de cobalt peuvent générer des radicaux hydroxyles (OH°) par la réaction du métal de surface ($\text{M}_{\text{pep}}^{2+}$) avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (équation 1) [288]. La régénération de métal s'effectue par la réaction de ($\text{M}_{\text{pep}}^{3+}$) avec l'eau oxygénée pour générer le hydroperoxyde (HO_2°), qui a ensuite dissocié en oxygène (O_2) en présence de ($\text{M}_{\text{pep}}^{3+}$) (équation 2,3). Les radicaux hydroxyles et les hydroperoxydes peuvent dégrader le rouge Congo en sous-produits secondaires, se terminant par une minéralisation totale en CO_2 et H_2O (équation 4).



La réaction de Fenton-Like est amplifiée lorsque le cuivre agit comme métal de complexation en raison de son grand potentiel pour générer des radicaux hydroxyles et des superoxydes (OH° , O_2°) par le changement de son degré d'oxydation de Cu (II) à Cu (I) (équation 5,6). Ceci explique les taux élevés de réactions de Fenton-like observés avec les complexes peptidiques à base de cuivre [21]. La formation d'une solution jaune confirme la présence d'un sous-produit majoritaire (SP_M) (équation 7).



Mécanisme réactionnel

En ce qui concerne la photocatalyse, nous postulons que les complexes métallo-peptidiques agissent comme des semi-conducteurs après leur excitation par un rayonnement lumineux. Plusieurs études ont expliqué le mécanisme de dégradation par la génération de radicaux superoxydes et de trous utilisant des complexes organiques [103, 104]. Les superoxydes sont générés par la réduction de l'oxygène (équation 10) utilisant l'électron excité (e^-), tandis que les trous (h^+) permettent à la fois l'oxydation de l'eau pour générer des radicaux hydroxyles (équation 9) et la transformation du colorant en produits non toxiques (équation 11) (figure 1).

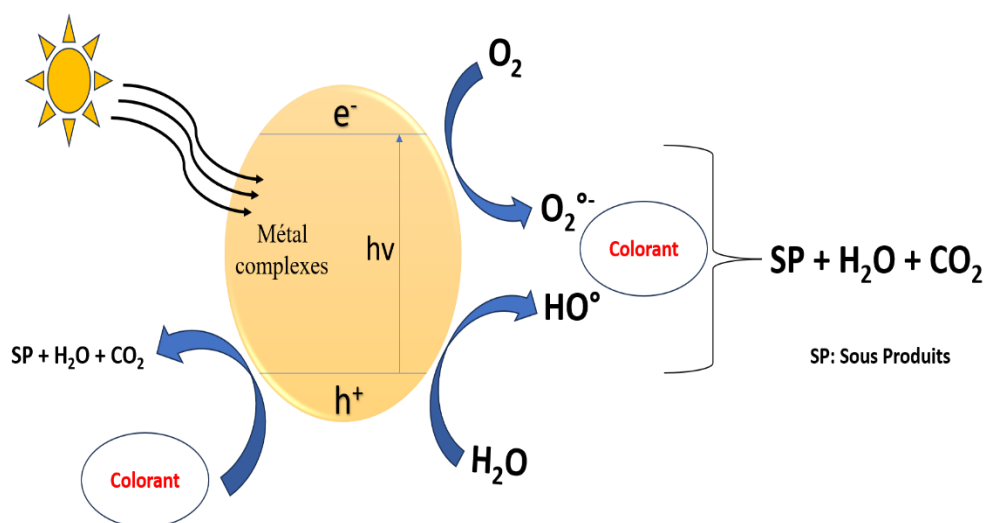
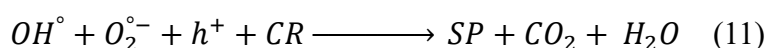
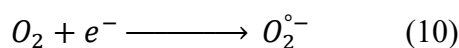
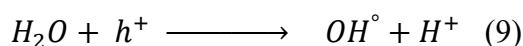
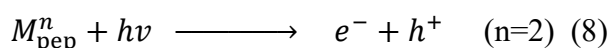


Figure 1 : Mécanisme proposé pour la photocatalyse.

D'un autre côté, la génération des espèces réactives par la réaction de type photo-Fenton et Photo-Fenton-Like est plus rapide, ce phénomène est expliqué par l'effet synergétique entre le processus Fenton/Fenton-Like et la photocatalyse en présence de rayonnement lumineux et de peroxyde d'hydrogène, comme observé dans plusieurs cas [30, 31, 99].

Conclusion Générale



Conclusion générale

Conclusion générale

Des catalyseurs hybrides hétérogènes à base d'argile modifiée par des complexes peptidiques ont été développés pour la première fois par une méthode de synthèse verte, avec le minimum de consommation d'énergie.

Le processus de synthèse de ces catalyseurs a suivi des étapes similaires. Tout d'abord, la molécule APTES a été greffée par une réaction de silylation sur les terminaisons hydroxyles de la surface argileuse, assurant ainsi une liaison stable entre l'argile et la molécule organique. Ensuite, la molécule peptidique (GGG ou GGH) a été immobilisée sur la terminaison NH_2 d'APTES, introduisant ainsi une fonctionnalité spécifique sur la surface du catalyseur. Enfin, la complexation des ions métalliques (Fe, Co, Ni, Cu) avec les peptides immobilisés a été réalisée, conférant au catalyseur hybride ses propriétés catalytiques distinctes.

Les analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la présence des pics caractéristiques de la montmorillonite, ou le pic basal d_{001} se situe à $6,29^\circ$. L'incorporation des molécules APTES dans les espaces interfoliaires a été démontrée par l'augmentation de la distance basale d_{001} . L'immobilisation des molécules peptidiques (GGG, GGH) à la surface externe de l'argile a été également démontrée. De plus, l'analyse DRX a révélé la formation de CuO dans les espaces interfoliaires de l'argile.

Parallèlement, l'analyse IR a validé le succès de l'étape de silylation, en mettant en évidence la présence des bandes caractéristiques de l'APTES (CH_2 , NH). De plus la présence des molécules peptidiques a été démontrée par l'identification des bandes d'amide I et d'amide II.

L'analyse adsorption-désorption de N_2 a montré que tous les isothermes des matériaux synthétisés dans cette thèse présentent des mésopores (type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3).

L'analyse ATG a facilité l'évaluation quantitative de l'APTES, conduisant à une valeur de 2,2 mmol/g de K10. Les courbes DTG ont mis en évidence des pics caractéristiques correspondants aux maximums de chaque perte : pour l'eau à 67°C et à 323, 434, 558°C pour les molécules organiques.

L'analyse UV- Vis en RD, menée à la fois par la méthode de déconvolution et par la construction du graphique de Tauc plot, a permis de déterminer l'énergie de la bande gap de la

Conclusion générale

montmorillonite K10, évaluée à 3,5 eV. De plus, la méthode de déconvolution des spectres d'absorption a révélé que le catalyseur final K10-NH-G-Fe présente une bande gap de 2,18 eV, démontrant ainsi sa capacité d'adsorption de la lumière visible ($\lambda = 567$ nm). De même, l'utilisation de la méthode du Tauc plot pour les catalyseurs K10-NH-G-Cu (2,64 eV), K10-NH-H-Cu (2,60 eV) et K10-NH-Cu (2,82 eV) a fourni des informations sur leurs bandes gap respectives.

L'analyse MEB-EDX a confirmé la présence des métaux de complexation, à savoir le Fe, Co, Ni et Cu, dans les catalyseurs. Le taux réel des métaux complexés est estimé par SAA.

La mesure de l'acidité par adsorption de pyridine a montré que la montmorillonite K10 présente à la fois des sites acides de Bronsted et de Lewis, et une prédominance des sites acides de Lewis dans le catalyseur final K10-NH-G-Fe.

Les catalyseurs synthétisés ont été testés dans la dégradation du rouge Congo utilisant les différents POA (Fenton, photocatalyse et photo-Fenton) :

- Le catalyseur K10-NH-G-Fe présente une activité catalytique de 97 % en utilisant le procédé photo-Fenton, 60 % en utilisant la photocatalyse et 10 % en utilisant le Fenton. Il a montré des performances catalytiques très importantes dans la dégradation de plusieurs colorants, à savoir le méthyle orange et le bleu de méthylène avec des pourcentages supérieurs à 90 %.
- Le catalyseur K10-NH-G-Fe présente une bonne activité catalytique durant trois cycles catalytiques. D'un autre côté, la stabilité catalytique a été prouvée par DRX, IR et SAA.
- Les catalyseurs K10-NH-G-Co et K10-NH-G-Ni présentent une meilleure activité catalytique dans le procédé photo-Fenton-Like (>92 %). La mesure de lixiviation par SAA démontre une stabilité satisfaisante.
- Le catalyseur K10-NH-G-Cu présente une activité catalytique supérieure dans le procédé Fenton-Like (96 %) et photocatalyse (80 %).
- Le catalyseur K10-NH-H-Cu présente un taux de dégradation supérieure à 90 % en utilisant le procédé Fenton-Like et 83 % en utilisant la photocatalyse. De même, le catalyseur K10-NH-Cu présente une dégradation de 70 % par le procédé Fenton-Like et 78 % par la photocatalyse. Une diminution de l'activité a été remarquée

Conclusion générale

pour le catalyseur inorganique K10-Cu avec une dégradation qui ne dépasse pas les 65 % en utilisant les deux procédés Fenton-Like et photocatalyse.

- Le recyclage catalytique des deux catalyseurs K10-NH-G-Cu et K10-NH-H-Cu a démontré une activité catalytique supérieure jusqu'à trois cycles catalytiques pour le catalyseur K10-NH-H-Cu, contrairement au catalyseur K10-NH-G-Cu qui perd sa performance catalytique après le 2^{ème} cycle. La stabilité catalytique a été évaluée par DRX, IR, SAA et les résultats montrent une détérioration de la structure pour le catalyseur K10-NH-G-Cu.

En conclusion, les résultats de cette recherche doctorale ont établi la valeur des nouveaux composites préparés en tant que matériaux prometteurs, ouvrant ainsi la voie à des applications significatives dans le domaine du traitement des eaux usées.

Perspective :

Les résultats encourageants obtenus jusqu'à présent nous motivent à poursuivre ce travail avec détermination. En vue d'amplifier notre compréhension, nous envisageons d'approfondir nos caractérisations matérielles et d'implémenter des techniques analytiques avancées pour explorer davantage les réactions catalytiques liées à la dégradation.

En ce qui concerne les matériaux, nous projetons d'approfondir nos caractérisations afin d'enrichir notre travail. Dans cette optique, nous envisageons d'utiliser l'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) pour examiner la morphologie à l'échelle nanométrique de nos matériaux. De plus, nous prévoyons d'effectuer des analyses par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) pour évaluer le degré d'oxydation de ces matériaux.

Concernant la dégradation, nous avons l'intention de mettre en œuvre des techniques spécifiques pour obtenir une compréhension approfondie des réactions catalytiques impliquées. Dans le cas de la dégradation par le procédé Fenton-Like utilisant des catalyseurs complexés par le cuivre, nous prévoyons d'utiliser la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS) pour déterminer la molécule intermédiaire formée au cours du processus. Par ailleurs, nous envisageons d'utiliser la mesure du carbone organique total (COT) pour évaluer la minéralisation des réactions photocatalytiques. Ces approches analytiques avancées contribueront à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans nos processus de recherche.

Références Bibliographiques



Références Bibliographiques

- [1] M.F. Alexandre-Franco, C.J.W. Fernández-González, Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview, 12 (2020) 102.
- [2] A.C. Mecha, M.N.J.E.C.L. Chollom, Photocatalytic ozonation of wastewater: a review, 18 (2020) 1491-1507.
- [3] N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, Journal of hazardous materials, 404 (2021) 124082.
- [4] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, Chinese Journal of Catalysis, 43 (2022) 178-214.
- [5] T.-L. Chen, H. Kim, S.-Y. Pan, P.-C. Tseng, Y.-P. Lin, P.-C.J.S.o.t.T.E. Chiang, Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives, 716 (2020) 136998.
- [6] A.E. Alprol, A.T. Mansour, A.M. Abdelwahab, M.J.C. Ashour, Advances in Green Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles by Marine Algae for Wastewater Treatment by Adsorption and Photocatalysis Techniques, 13 (2023) 888.
- [7] C. Sanchez, K.J. Shea, S. Kitagawa, Recent progress in hybrid materials science, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 471-472.
- [8] M. Massaro, C.G. Colletti, G. Lazzara, S. Riela, The use of some clay minerals as natural resources for drug carrier applications, Journal of functional biomaterials, 9 (2018) 58.
- [9] M. Asgari, U. Sundararaj, Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting, Applied Clay Science, 153 (2018) 228-238.
- [10] S. Maisanaba, R. Guzmán-Guillén, M. Puerto, D. Gutiérrez-Praena, N. Ortuño, Á. Jos, In vitro toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay nanocomposite intended to food packaging applications, Journal of hazardous materials, 341 (2018) 313-320.
- [11] G.B.B. Varadwaj, K. Parida, V.O. Nyamori, Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic-organic hybrid materials for various applications: a brief overview, Inorganic Chemistry Frontiers, 3 (2016) 1100-1111.
- [12] C. Pereira, S. Patrício, A.R. Silva, A.L. Magalhães, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays, Journal of Colloid and Interface Science, 316 (2007) 570-579.
- [13] L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces, Materials Chemistry and physics, 136 (2012) 292-295.
- [14] S. Maisanaba, N. Ortuño, M. Jordá-Beneyto, S. Aucejo, Á. Jos, Development, characterization and cytotoxicity of novel silane-modified clay minerals and nanocomposites intended for food packaging, Applied Clay Science, 138 (2017) 40-47.
- [15] K. Wang, S. Sun, B. Ma, F. Dong, T. Huo, X. Li, Y. Zhao, H. Yu, Y. Huang, Construction and characterization of a nanostructured biocatalyst consisting of immobilized lipase on aminopropyl-functionalized montmorillonite, Applied Clay Science, 183 (2019) 105329.

Références Bibliographiques

- [16] W. Li, L. Sun, L. Pan, Z. Lan, T. Jiang, X. Yang, J. Luo, R. Li, L. Tan, S. Zhang, Dendrimer-like assemblies based on organoclays as multi-host system for sustained drug delivery, *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, 88 (2014) 706-717.
- [17] M. Huskić, M. Žigon, M. Ivanković, Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts, *Applied Clay Science*, 85 (2013) 109-115.
- [18] V. Tobilko, L. Spasonova, I. Kovalchuk, B. Kornilovych, Y. Kholodko, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions by amino-functionalized clay minerals, *Colloids and Interfaces*, 3 (2019) 41.
- [19] S. Sultana, G. Borah, P.K. Gogoi, Mont-K10 Supported Fe (II) Schiff-Base Complex as an Efficient Catalyst for Hydrogenation of Ketones, *Catalysis Letters*, 149 (2019) 2142-2157.
- [20] C.C. Nascimento, G.R. Andrade, E.C. Neves, C.D.A.E.S. Barbosa, L.P. Costa, L.S. Barreto, I.F. Gimenez, Nanocomposites of CdS nanocrystals with montmorillonite functionalized with thiourea derivatives and their use in photocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 21992-22000.
- [21] W.F. Ho, L.T. Nguyen, K.-L. Yang, Catalytic oxidation of trypan blue using copper complexes and hydrogen peroxide shows a negative reaction order, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 1576-1582.
- [22] R. Kotuniak, M.J. Strampraad, K. Bossak-Ahmad, U.E. Wawrzyniak, I. Ufnalska, P.L. Hagedoorn, W. Bal, Key Intermediate Species Reveal the Copper (II)-Exchange Pathway in Biorelevant ATCUN/NTS Complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 11234-11239.
- [23] O. Synhaiivska, Y. Mermoud, M. Baghernejad, I. Alshanski, M. Hurevich, S. Yitzchaik, M. Wipf, M. Calame, Detection of Cu²⁺ ions with GGH peptide realized with Si-nanoribbon ISFET, *Sensors*, 19 (2019) 4022.
- [24] B.S. Flavel, M. Nambiar, J.G. Shapter, Electrochemical detection of copper using a Gly-Gly-His modified carbon nanotube biosensor, *Silicon*, 3 (2011) 163-171.
- [25] U.E. Wawrzyniak, P. Ciosek, M. Zaborowski, G. Liu, J.J. Gooding, Gly-Gly-His Immobilized On Monolayer Modified Back-Side Contact Miniaturized Sensors for Complexation of Copper Ions, *Electroanalysis*, 25 (2013) 1461-1471.
- [26] S.J. Woltman, M.R. Alward, S.G. Weber, Rotating ring-disk electrode study of copper (II) complexes of the model peptides triglycine, tetraglycine, and pentaglycine, *Analytical chemistry*, 67 (1995) 541-551.
- [27] M.D.J. Libardo, S. Nagella, A. Lugo, S. Pierce, A.M. Angeles-Boza, Copper-binding tripeptide motif increases potency of the antimicrobial peptide Anoplin via Reactive Oxygen Species generation, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 456 (2015) 446-451.
- [28] V.W.-W. Yam, A.K.-W. Chan, E.Y.-H. Hong, Charge-transfer processes in metal complexes enable luminescence and memory functions, *Nature Reviews Chemistry*, 4 (2020) 528-541.
- [29] X. Geng, X. Xie, Y. Liang, Z. Li, K. Yang, J. Tao, H. Zhang, Z.J.A.o. Wang, Facile fabrication of a novel copper nanozyme for efficient dye degradation, 6 (2021) 6284-6291.

Références Bibliographiques

- [30] S.S. Carvalho, A.C.C. Rodrigues, J.F. Lima, N.M.J.I.C.A. Carvalho, Photocatalytic degradation of dyes by mononuclear copper (II) complexes from bis-(2-pyridylmethyl) amine NNN-derivative ligands, 512 (2020) 119924.
- [31] T. Khudkham, D. Channei, B. Pinchaipat, R.J.A.o. Chotima, Degradation of Methylene Blue with a Cu (II)–Quinoline Complex Immobilized on a Silica Support as a Photo-Fenton-Like Catalyst, 7 (2022) 33258-33265.
- [32] H.E.J.H.o.n.c. Ahmed, History of Natural Dyes in North Africa_Egypt, (2023) 33-41.
- [33] R. Christie, A.J.P.S.R. Abel, Organic pigments: general principles, 6 (2021) 807-834.
- [34] A. Robinson, Chemistry's visual origins, Nature Publishing Group UK London, 2010.
- [35] L. Pereira, M.J.E.p.s.f.s.d. Alves, Dyes—environmental impact and remediation, (2012) 111-162.
- [36] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, T.J.T.C.R. Kumar Mallick, A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment, 21 (2021) 1570-1610.
- [37] k. DJEHAF, Impacts de certains polluants issus de milieux professionnels sur l'environnement et la santé humaine, Université Djillali Liabes de SBA 2018.
- [38] G. Hallas, Colour Index, in: R. Shamey (Ed.) Encyclopedia of Color Science and Technology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2020, pp. 1-7.
- [39] B. Lellis, C.Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C.J.B.R. Polonio, Innovation, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, 3 (2019) 275-290.
- [40] A. Kumar, U. Dixit, K. Singh, S.P. Gupta, M.S.J.J.D. Beg, P.-N. Applications, W. Treatment, Structure and properties of dyes and pigments, (2021) 131.
- [41] S. Benkhaya, S. M'rabet, A.J.H. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, 6 (2020).
- [42] P.F. Gordon, P. Gregory, Anthraquinone Dyes, Organic Chemistry in Colour, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1987, pp. 163-199.
- [43] J.B.a.A. Stothers, Edward Noah, "dye", Encyclopedia Britannica, (5 Mar. 2019).
- [44] G. Savvidis, E. Karanikas, N. Nikolaidis, I. Eleftheriadis, E.J.C.T. Tsatsaroni, Ink-jet printing of cotton with natural dyes, 130 (2014) 200-204.
- [45] D. Lewis, J. Mama, J.J.M. Hawkes, A review of aspects of oxidative hair dye chemistry with special reference to N-nitrosamine formation, 6 (2013) 517-534.
- [46] A.G. Gilani, T. Ghorbanpour, M.J.J.o.M.L. Salmanpour, Additive effect on the dimer formation of thiazine dyes, 177 (2013) 273-282.
- [47] Ü.D.J.T.B.D.D. Gül, Bioremediation of dyes in textile wastewater, 11 (2018) 24-28.
- [48] M. Salami, J. Pourahmad, M.H.J.T. Zarei, I. Health, Toxicity of para-phenylenediamine (PPD; 1, 4 diaminobenzene) on isolated human lymphocytes: The key role of intracellular calcium enhancement in PPD-induced apoptosis, (2023) 07482337231176594.

Références Bibliographiques

- [49] M.V. Gayathri, N.B. Krishnamurthy, Preliminary studies on the toxicity and mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid in *Drosophila melanogaster*, *Journal of Biosciences*, 2 (1980) 49-54.
- [50] G.J.C. Choudhary, Human health perspectives on environmental exposure to benzidine: a review, 32 (1996) 267-291.
- [51] K. Lacasse, W. Baumann, *Textile Chemicals: Environmental data and facts*, Springer Science & Business Media 2012.
- [52] A. Water Availability, <https://www.grida.no/resources/13900>, 2020.
- [53] A. Water Use, <https://www.grida.no/resources/13898Water> 2020.
- [54] G. McKay, P. Parthasarathy, S. Sajjad, J. Saleem, M. Alherbawi, 12 - Dye removal using biochars, in: D. Mohan, C.U. Pittman, T.E. Mlsna (Eds.) *Sustainable Biochar for Water and Wastewater Treatment*, Elsevier 2022, pp. 429-471.
- [55] S. Husien, R.M. El-taweel, A.I. Salim, I.S. Fahim, L.A. Said, A.G.J.C.R.i.G. Radwan, S. Chemistry, Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling, (2022) 100325.
- [56] S. Moosavi, C.W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Pivezhani, M.R. Johan, Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater, *ACS omega*, 5 (2020) 20684-20697.
- [57] M.H. Abd El-Salam, MEMBRANE TECHNIQUES | Applications of Reverse Osmosis, in: B. Caballero (Ed.) *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2003, pp. 3833-3837.
- [58] X.-L. Cao, Y.-N. Yan, F.-Y. Zhou, S.-P. Sun, Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-wastewater, *Journal of Membrane Science*, 595 (2020) 117476.
- [59] A.E. Eguagie, Y.-T. Hung, H.H.-C.J.J.o.I.A.f.E.M. Paul, Combined Coagulation-microfiltration process for dye wastewater treatment, 41 (2021) 1.
- [60] K. Murali, R.J.I.J.A.E.T.V.V.I.I.A.-J. Uma, Removal of basic dye (Methylene Blue) using low cost biosorbent: water hyacinth, 386 (2016) 391.
- [61] X. Feng, D. Peng, J. Zhu, Y. Wang, Y.J.S. Zhang, P. Technology, Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation, 285 (2022) 120228.
- [62] C.Y. Teh, P.M. Budiman, K.P.Y. Shak, T.Y.J.I. Wu, E.C. Research, Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment, 55 (2016) 4363-4389.
- [63] Y. Gao, B. Yang, Q. Wang, Biodegradation and decolorization of dye wastewater: a review, *IOP conference series: earth and environmental science*, IOP Publishing, 2018, pp. 012013.
- [64] E. Gayathiri, P. Prakash, K. Selvam, M.K. Awasthi, R. Gobinath, R.R. Karri, M.G. Rangunathan, J. Jayanthi, V. Mani, M.A. Poudineh, S.W. Chang, B. Ravindran, Plant microbe based remediation approaches in dye removal: A review, *Bioengineered*, 13 (2022) 7798-7828.
- [65] Y.J.B.T. Miao, Biological remediation of dyes in textile effluent: a review on current treatment technologies, 58 (2005) 217-227.
- [66] B.Y. Buyukakinci, N. Sokmen, Investigation of indigo dyeing using sodium borohydride as reducing agent, *CBU International Conference Proceedings*, 2017, pp. 1061-1063.

Références Bibliographiques

- [67] P. Bajpai, 9 - Bleaching of Secondary Fibres**Some excerpts taken from Bajpai (2006) with kind permission from Pira International, UK and Bajpai (2012) with kind permission from Elsevier B.V, in: P. Bajpai (Ed.) Recycling and Deinking of Recovered Paper, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 155-180.
- [68] B. Nikraves, A. Shomalnasab, A. Nayyer, N. Aghababaei, R. Zarebi, F.J.J.o.E.C.E. Ghanbari, UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater, 8 (2020) 104244.
- [69] M.B. Kasiri, N. Modirshahla, H.J.I.J.o.I.C. Mansouri, Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology, 4 (2013) 1-10.
- [70] N. Beheshtkhoo, M.A.J. Kouhbanani, A. Savardashtaki, A.M. Amani, S. Taghizadeh, Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaf extract of *Daphne mezereum* as a novel dye removing material, Applied Physics A, 124 (2018) 363.
- [71] M. Shabir, M. Yasin, M. Hussain, I. Shafiq, P. Akhter, A.-S. Nizami, B.-H. Jeon, Y.-K.J.J.o.I. Park, E. Chemistry, A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater, 112 (2022) 1-19.
- [72] B.M. Adesanmi, Y.-T. Hung, H. Paul, C.J.G.A.R. Huhnke, Reviews, Comparison of dye wastewater treatment methods: A review, 10 (2022) 126.
- [73] S. Ledakowicz, K.J.M. Paździor, Recent achievements in dyes removal focused on advanced oxidation processes integrated with biological methods, 26 (2021) 870.
- [74] Y. Deng, R.J.C.P.R. Zhao, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, 1 (2015) 167-176.
- [75] I.M. Cardoso, R.M. Cardoso, J.C.E.J.N. da Silva, Advanced oxidation processes coupled with nanomaterials for water treatment, 11 (2021) 2045.
- [76] X. Duan, X. Zhou, R. Wang, S. Wang, N.-q. Ren, S.-H.J.C.E.J. Ho, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, 409 (2021) 128207.
- [77] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, F.J.I.J.o.E.R. Manzano-Agugliaro, P. Health, Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends, 17 (2020) 170.
- [78] M. Devi, S. Praharaj, D. Rout, Industrial problems and solution towards visible light photocatalysis, Nanostructured materials for visible light photocatalysis, Elsevier2022, pp. 535-567.
- [79] M.J.T. Antonopoulou, Homogeneous and heterogeneous photocatalysis for the treatment of pharmaceutical industry wastewaters: A review, 10 (2022) 539.
- [80] I. Fatimah, G. Fadillah, I. Yanti, R.-a. Doong, Clay-supported metal oxide nanoparticles in catalytic advanced oxidation processes: a review, Nanomaterials, 12 (2022) 825.
- [81] A.A. Lahouel, M. Mekidiche, A. Slimane, N.J.J.o.A.P.S. Sahli, A comparative analysis of photocatalytic applications using poly [(vanillin-co-pyrrole)]/ZnO and TiO₂-based semiconductor under natural sunlight irradiation, (2023) e54361.
- [82] P.V. Nidheesh, H. Olvera-Vargas, N. Oturan, M.A.J.E.-F.P.N.T. Oturan, Scale-Up, Heterogeneous electro-Fenton process: principles and applications, (2018) 85-110.

Références Bibliographiques

- [83] J.P. Ribeiro, M.I. Nunes, Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review, *Environmental Research*, 197 (2021) 110957.
- [84] G.-H. Yu, Y. Kuzyakov, Fenton chemistry and reactive oxygen species in soil: Abiotic mechanisms of biotic processes, controls and consequences for carbon and nutrient cycling, *Earth-Science Reviews*, (2021) 103525.
- [85] K. O’Dowd, S.C. Pillai, Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104063.
- [86] S.-S. Lin, M.D.J.E.s. Gurol, technology, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, 32 (1998) 1417-1423.
- [87] N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C.J.J.o.H.M. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances, 404 (2021) 124082.
- [88] H. Luo, Y. Zeng, D. He, X.J.C.E.J. Pan, Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, 407 (2021) 127191.
- [89] A. Shokri, M.S.J.E.C. Fard, A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment, 7 (2022) 100534.
- [90] X. Min, W. Changyong, Z. Yuexi, Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment, in: B.-L. Ciro (Ed.) *Advanced Oxidation Processes*, IntechOpen, Rijeka, 2020, pp. Ch. 4.
- [91] M. Fujihira, Y. Satoh, T.J.N. Osa, Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂, 293 (1981) 206-208.
- [92] Y. Nosaka, A.Y.J.C.r. Nosaka, Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis, 117 (2017) 11302-11336.
- [93] Q. Zhu, J.J.E.F.M. Zhang, Is g-C₃N₄ more suitable for photocatalytic reduction or oxidation in environmental applications?, 1 (2022) 121-125.
- [94] S. Bouafia, *La Dégradation Photocatalytique d’une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant*, Mémoire de Magister, USTHB, 2004.
- [95] N. Goodarzi, Z. Ashrafi-Peyman, E. Khani, A.Z.J.C. Moshfegh, Recent progress on semiconductor heterogeneous photocatalysts in clean energy production and environmental remediation, 13 (2023) 1102.
- [96] M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, W.J.G.C.L. Luo, Reviews, Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review, 11 (2018) 86-102.
- [97] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z.J.A.S. Cai, Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology, 9 (2019) 2489.
- [98] M.S. Khan, Y. Li, D.-S. Li, J. Qiu, X. Xu, H.Y.J.N.A. Yang, A Review of Metal-Organic Framework (MOF) Materials as An Effective Photocatalyst for Degradation of Organic Pollutants, (2023).

Références Bibliographiques

- [99] Z.-Y. Zhang, G.-D. Zhang, X.-X. Sheng, Q.-W. Ding, Y.-Z. Bai, Y. Su, H.-K. Liu, Z.J.C.G. Su, Design, Efficient MO Dye Degradation Catalyst of Cu (I)-Based Coordination Complex from Dissolution–Recrystallization Structural Transformation, 21 (2020) 333-343.
- [100] P. Sreeja, K.J.P.T. Sosamony, A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment, 24 (2016) 217-223.
- [101] W.H. Koppenol, D.M. Stanbury, P.L. Bounds, Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, Free radical biology & medicine, 49 (2010) 317-322.
- [102] Y. Zang, R.J.C.e.s. Farnood, Effects of hydrogen peroxide concentration and ultraviolet light intensity on methyl tert-butyl ether degradation kinetics, 60 (2005) 1641-1648.
- [103] N.G. Reddy, P.M. Krishna, N.J.S.A.P.A.M. Kottam, B. Spectroscopy, Novelmetal–organic photocatalysts: Synthesis, characterization and decomposition of organic dyes, 137 (2015) 371-377.
- [104] R. Vallavoju, R. Kore, R. Parikirala, M. Subburu, R. Gade, V. Kumar, M. Raghavender, P. Chetti, S.J.P. Pola, Synthesis and Characterization of New Tetradentate N₂O₂-Based Schiff's Base Cu (II) Complexes for Dye Photodegradation, 3 (2023) 274-287.
- [105] G.B.B. Varadwaj, S. Rana, K. Parida, A stable amine functionalized montmorillonite supported Cu, Ni catalyst showing synergistic and co-operative effectiveness towards C–S coupling reactions, RSC advances, 3 (2013) 7570-7578.
- [106] J.M. Fraile, J.I. García, M.A. Harmer, C.I. Herrerías, J.A. Mayoral, O. Reiser, H. Werner, Immobilisation of bis (oxazoline)–copper complexes on clays and nanocomposites. Influence of different parameters on activity and selectivity, Journal of Materials Chemistry, 12 (2002) 3290-3295.
- [107] A.P. Carvalho, C. Castanheira, B. Cardoso, J. Pires, A.R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M.B. de Carvalho, Simultaneous aluminium oxide pillaring and copper (ii) Schiff base complexes encapsulation in a montmorillonite, Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 374-379.
- [108] M. Cheng, W. Ma, C. Chen, J. Yao, J. Zhao, Photocatalytic degradation of organic pollutants catalyzed by layered iron (II) bipyridine complex–clay hybrid under visible irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 65 (2006) 217-226.
- [109] V.P. Barros, A.L. Faria, T.C. MacLeod, L.A. Moraes, M.D.J.I.B. Assis, Biodegradation, Ironporphyrin immobilized onto montmorillonite as a biomimetical model for azo dye oxidation, 61 (2008) 337-344.
- [110] I.A. Salem, H.A. El-Ghamry, M.A.J.B.-S.U.J.o.B. El-Ghobashy, A. Sciences, Catalytic decolorization of Acid blue 29 dye by H₂O₂ and a heterogeneous catalyst, 3 (2014) 186-192.
- [111] T.E.o.E.c.E.B. Britannica, 3 Oct. 2023, <https://www.britannica.com/science/clay-geology>. Accessed 30 December 2023.
- [112] M.J.C. Nehdi, B. Materials, Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art, 51 (2014) 372-382.
- [113] A.M. Yami, S.J.C.J.o.E.S. Umaru, Characterization of some Nigerian clays as refractory materials for furnace lining, 2 (2007) 30-35.
- [114] J.R. Zhang, M.D. Xu, G.E. Christidis, C.H. Zhou, Clay minerals in drilling fluids: functions and challenges, Clay Minerals, 55 (2020) 1-11.

Références Bibliographiques

- [115] H.H. Murray, J.E.J.A.C.S. Kogel, Engineered clay products for the paper industry, 29 (2005) 199-206.
- [116] C. Viseras, R. Sánchez-Espejo, R. Palumbo, N. Liccardi, F. García-Villén, A. Borrego-Sánchez, M. Massaro, S. Riela, A.J.C. López-Galindo, C. Minerals, Clays in cosmetics and personal-care products, 69 (2021) 561-575.
- [117] J.M. Moreno-Maroto, J.J.A.c.s. Alonso-Azcárate, What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems, 161 (2018) 57-63.
- [118] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, Environmental Chemistry Letters, 17 (2019) 629-654.
- [119] A.Z. Khalifa, Ö. Cizer, Y. Pontikes, A. Heath, P. Patureau, S.A. Bernal, A.T.J.C. Marsh, C. Research, Advances in alkali-activation of clay minerals, 132 (2020) 106050.
- [120] P. Mignon, G. Corbin, S. Le Crom, V. Marry, J. Hao, I.J.A.C.S. Daniel, Adsorption of nucleotides on clay surfaces: Effects of mineral composition, pH and solution salts, 190 (2020) 105544.
- [121] N. Kumari, C.J.C.C.M. Mohan, Basics of clay minerals and their characteristic properties, 24 (2021) 1-29.
- [122] A.J.M.O. EL HACHMI, Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdales, (2013).
- [123] W. Chesworth, M. Camps Arbestain, F. Macías, O. Spaargaren, O. Spaargaren, Y. Mualem, H.J. Morel-Seytoux, W.R. Horwath, G. Almendros, W. Chesworth, P.R. Grossl, D.L. Sparks, O. Spaargaren, R.W. Fairbridge, A. Singer, H. Eswaran, E. Micheli, O. Spaargaren, P.M. Huang, A. Singer, C.E. Weaver, Clay Minerals: Silicates, in: W. Chesworth (Ed.) Encyclopedia of Soil Science, Springer Netherlands, Dordrecht, 2008, pp. 141-144.
- [124] S. Mukherjee, S.J.T.S.o.C.A.i.I. Mukherjee, Engineering, Environment, Classification and Composition of Clay Constituents, (2013) 23-32.
- [125] F. Uddin, Montmorillonite: An introduction to properties and utilization, IntechOpen London, UK2018.
- [126] B.B.J.R.d.l.A.d.C.E. Lázaro, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance, (2015) 7-38.
- [127] T. Kogure, A. Inoue, D.J.C. Beaufort, C. Minerals, Polytype and morphology analyses of kaolin minerals by electron back-scattered diffraction, 53 (2005) 201-210.
- [128] X. Li, Q. Liu, H. Cheng, S. Zhang, R.L.J.J.o.C. Frost, I. Science, Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process, 444 (2015) 74-80.
- [129] R. Demichelis, M. De La Pierre, M. Mookherjee, C.M. Zicovich-Wilson, R.J.C. Orlando, Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principles calculations, 18 (2016) 4412-4419.
- [130] M. Sprynskyy, J. NiedojadŁo, B.J.J.o.P. Buszewski, C.o. Solids, Structural features of natural and acids modified chrysotile nanotubes, 72 (2011) 1015-1026.

Références Bibliographiques

- [131] S. Liang, Y. Liu, S.J.M. Mei, In Situ Study on Dehydration and Phase Transformation of Antigorite, 12 (2022) 567.
- [132] P. Akisanmi, Classification of Clay Minerals, Mineralogy, IntechOpen2022.
- [133] L. Shafei, P. Adhikari, W.-Y.J.C. Ching, DFT study of electronic structure and optical properties of kaolinite, muscovite, and montmorillonite, 11 (2021) 618.
- [134] R. Frisenda, Y. Niu, P. Gant, M. Muñoz, A.J.n.D.M. Castellanos-Gomez, Applications, Naturally occurring van der Waals materials, 4 (2020) 38.
- [135] R. Gati, B. Sibarani, Water-Rock Interactions in the Metamorphic Complex of Geothermal Field: Case Study in Wahlua Complex, Buru Island, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, 2023, pp. 012005.
- [136] R. de Oliveira, L.A. Guallichico, E. Policarpo, A.R. Cadore, R.O. Freitas, F.M. da Silva, V.d.C. Teixeira, R.M. Paniago, H. Chacham, M.J.J.A.S.S. Matos, High throughput investigation of an emergent and naturally abundant 2D material: Clinocllore, 599 (2022) 153959.
- [137] V. Kostov-Kytin, P. Petrov, S.J.R.o.t.B.G.S. Encheva, Rietveld refinement of chromian clinocllore from the chromitites of Golyamo Kamenyane serpentinite (Eastern Rhodopes), 83 (2022) 27-38.
- [138] E.J.M.P.o.N.-M.I.C.B.o.T.E. Burzo, Chlorites and related silicates: Phyllosilicates, (2009) 10-107.
- [139] D. Beaufort, C. Rigault, S. Billon, V. Billault, A. Inoue, S. Inoué, P.J.C.m. Patrier, Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems—a review, 50 (2015) 497-523.
- [140] G.E. Christidis, The concept of layer charge of smectites and its implications for important smectite-water properties, in: M.F. Brigatti, A. Mottana (Eds.) Layered Mineral Structures and their Application in Advanced Technologies, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland2011, pp. 0.
- [141] O.Y. Golubeva, E. Korytkova, V.J.R.j.o.a.c. Gusarov, Hydrothermal synthesis of magnesium silicate montmorillonite for polymer-clay nanocomposites, 78 (2005) 26-32.
- [142] E. García-Romero, A. Lorenzo, A. García-Vicente, J. Morales, J. García-Rivas, M.J.J.o.a.c. Suárez, On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations, 54 (2021) 251-262.
- [143] A. Viani, A.F. Gualtieri, G.J.A.M. Artioli, The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns, 87 (2002) 966-975.
- [144] N. Yaghmaeiyan, M. Mirzaei, R.J.R.i.C. Delghavi, Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: a review, (2022) 100549.
- [145] S. Petit, F. Baron, A.J.C.M. Decarreau, Synthesis of nontronite and other Fe-rich smectites: a critical review, 52 (2017) 469-483.
- [146] M. Norhayati, N. Tuan, S.J.J.o.O.P.R. Hoong, Reproducibility of palm-based polyols production, 28 (2016) 114-120.

Références Bibliographiques

- [147] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C.J.E.C.L. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, 17 (2019) 629-654.
- [148] O. Alekseeva, A. Noskov, E. Grishina, L. Ramenskaya, N. Kudryakova, V. Ivanov, A.J.M. Agafonov, Structural and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid composites, 12 (2019) 2578.
- [149] B.S. Kumar, A. Dhakshinamoorthy, K.J.C.S. Pitchumani, Technology, K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions, 4 (2014) 2378-2396.
- [150] D.E.K. Leticia S. Sonon, Uttam Saha, Cation Exchange Capacity and Base Saturation, University of Georgia, Sep 08, 2022.
- [151] K. Cheng, Z. Heidari, A new method for quantifying cation exchange capacity in clay minerals, SPWLA Annual Logging Symposium, SPWLA, 2017, pp. D053S017R002.
- [152] M. Dogan, A.U. Dogan, F.I. Yesilyurt, D. Alaygut, I. Buckner, D.E. Wurster, Baseline studies of the clay minerals society special clays: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method, Clays and Clay Minerals, 55 (2007) 534-541.
- [153] N. Babahoum, M. Ould Hamou, Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications, BMC Chemistry, 15 (2021) 50.
- [154] L. Kostenko, I. Tomashchuk, T. Kovalchuk, O.J.A.C.S. Zaporozhets, Bentonites with grafted aminogroups: Synthesis, protolytic properties and assessing Cu (II), Cd (II) and Pb (II) adsorption capacity, 172 (2019) 49-56.
- [155] M. Asgari, U.J.A.C.S. Sundararaj, Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting, 153 (2018) 228-238.
- [156] M. Asgari, A. Abouelmagd, U.J.A.C.S. Sundararaj, Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites, 146 (2017) 439-448.
- [157] H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S.J.A.c.s. Yang, Silylation of clay mineral surfaces, 71 (2013) 15-20.
- [158] M. Sypabekova, A. Hagemann, D. Rho, S.J.B. Kim, 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications, 13 (2022) 36.
- [159] V. Karade, A. Sharma, R. Dhavale, R. Dhavale, S. Shingte, P. Patil, J. Kim, D. Zahn, A. Chougale, G.J.S.R. Salvan, APTES monolayer coverage on self-assembled magnetic nanospheres for controlled release of anticancer drug Nintedanib, 11 (2021) 5674.
- [160] J.H. Beal, A. Bubendorfer, T. Kemmitt, I. Hoek, W.J.B. Mike Arnold, A rapid, inexpensive surface treatment for enhanced functionality of polydimethylsiloxane microfluidic channels, 6 (2012).
- [161] C.C. Nascimento, G.R. Andrade, E.C. Neves, C.D.A.E.S. Barbosa, L.P. Costa, L.S. Barreto, I.F.J.T.J.o.P.C.C. Gimenez, Nanocomposites of CdS nanocrystals with montmorillonite functionalized with thiourea derivatives and their use in photocatalysis, 116 (2012) 21992-22000.

Références Bibliographiques

- [162] S. Sultana, G. Borah, P.K.J.C.I. Gogoi, Mont-K10 supported Fe (II) schiff-base complex as an efficient catalyst for hydrogenation of ketones, 149 (2019) 2142-2157.
- [163] H. Abbassi, M. Mezni, R. Abidi, M.J.C.P.L. Benna-Zayani, Synthesis and characterization of calix [4] arene diester-grafted-functionalized clay nanocomposites, 809 (2022) 140153.
- [164] B. Qiao, T.-J. Wang, H. Gao, Y.J.A.S.S. Jin, High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), 351 (2015) 646-654.
- [165] S.B. Abeywardena, S. Perera, K. Nalin de Silva, N.P.J.I.N.L. Tissera, A facile method to modify bentonite nanoclay with silane, 7 (2017) 237-241.
- [166] S. Zhang, Q. Liu, H. Cheng, Y. Zhang, X. Li, R.L.J.A.C.S. Frost, Intercalation of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) into kaolinite interlayer with methanol-grafted kaolinite as intermediate, 114 (2015) 484-490.
- [167] S.-q. pYang, P. Yuan, H.-p. He, Z.-h. Qin, Q. Zhou, J.-x. Zhu, D.J.A.c.s. Liu, Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite, 62 (2012) 8-14.
- [168] Z. Li, Z. Pan, Y.J.E.S. Wang, P. Research, Preparation of ternary amino-functionalized magnetic nano-sized illite-smectite clay for adsorption of Pb (II) ions in aqueous solution, 27 (2020) 11683-11696.
- [169] L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R.J.J.o.c. Zhu, i. science, Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature, 391 (2013) 16-20.
- [170] D. Zhang, Z. Qin, Q. Wan, S. Li, Y. Fu, Y. Gu, S.J.J.o.N. Yang, Nanotechnology, Effect of Solvent on the γ -Aminopropyltriethoxysilane Modified Titanium-Pillared Montmorillonite, 17 (2017) 7061-7068.
- [171] P.T. Bertuoli, D. Piazza, L.C. Scienza, A.J.J.A.C.S. Zattera, Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, 87 (2014) 46-51.
- [172] Z. Huang, P. Wu, B. Gong, Y. Dai, P.-C. Chiang, X. Lai, G.J.P.o. Yu, Efficient removal of Co^{2+} from aqueous solution by 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized montmorillonite with enhanced adsorption capacity, 11 (2016) e0159802.
- [173] P. Wu, Y. Dai, H. Long, N. Zhu, P. Li, J. Wu, Z.J.C.E.J. Dang, Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr (II) removal: equilibrium and kinetic studies, 191 (2012) 288-296.
- [174] H. Abbassi, R. Abidi, M.B.J.M.J.o.H.C. Zayani, A short review on the silylated clays-polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications, 20 (2021) 20-22 (2021) 2117-2134.
- [175] G. Zuo, Y. Du, L. Wei, B. Yu, S. Ye, X. Zhang, H.J.A.S. Hao, Efficient demulsification of acidic oil-in-water emulsions with silane-coupled modified TiO_2 pillared montmorillonite, 9 (2019) 1008.
- [176] Q. Hua, B. Jing, M. He, P. Sun, Q. Zhao, S. Su, G. Hu, D. Ping, S.J.J.o.C.T. Li, Research, Preparation of modified montmorillonite/graphene oxide composites to enhance the anticorrosive performance of epoxy coatings, (2023) 1-9.

Références Bibliographiques

- [177] G.B.B. Varadwaj, S. Rana, K.J.D.T. Parida, Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid–base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction, 42 (2013) 5122-5129.
- [178] Z.U. Zango, A. Garba, Z.N. Garba, M.U. Zango, F. Usman, J.-W.J.S. Lim, Montmorillonite for adsorption and catalytic elimination of pollutants from Wastewater: a State-of-the-Arts review, 14 (2022) 16441.
- [179] J. Forbes, K. Krishnamurthy, Biochemistry, Peptide, StatPearls Publishing, Treasure Island (FL)2023.
- [180] D.E. Cruz-Casas, C.N. Aguilar, J.A. Ascacio-Valdés, R. Rodríguez-Herrera, M.L. Chávez-González, A.C.J.F.C.M.S. Flores-Gallegos, Enzymatic hydrolysis and microbial fermentation: The most favorable biotechnological methods for the release of bioactive peptides, 3 (2021) 100047.
- [181] A. Sánchez, A. Vázquez, Bioactive peptides: A review, Food Quality and Safety, 1 (2017) 29-46.
- [182] S. Damodaran, K.L. Parkin, Amino acids, peptides, and proteins, Fennema's food chemistry, CRC Press2017, pp. 235-356.
- [183] S. Sam, Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition, Alger, 2010.
- [184] C. Wang, Q. Yan, H.-B. Liu, X.-H. Zhou, S.-J.J.L. Xiao, Different EDC/NHS activation mechanisms between PAA and PMAA brushes and the following amidation reactions, 27 (2011) 12058-12068.
- [185] P. Thakor, V. Bhavana, R. Sharma, S. Srivastava, S.B. Singh, N.K. Mehra, Polymer–drug conjugates: recent advances and future perspectives, Drug Discovery Today, 25 (2020) 1718-1726.
- [186] L. Touahir, J.-N. Chazalviel, S. Sam, A. Moraillon, C. Henry de Villeneuve, P. Allongue, F. Ozanam, A. Gouget-Laemmel, Kinetics of activation of carboxyls to succinimidyl ester groups in monolayers grafted on silicon: an in situ real-time infrared spectroscopy study, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 6782-6787.
- [187] S. Sam, L. Touahir, J. Salvador Andresa, P. Allongue, J.-N. Chazalviel, A. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, A. Moraillon, F. Ozanam, N. Gabouze, Semiquantitative study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at modified porous silicon surfaces, Langmuir, 26 (2010) 809-814.
- [188] L. Yuan, L.J.S. Liu, A.B. Chemical, Peptide-based electrochemical biosensing, 344 (2021) 130232.
- [189] J.J. Gooding, D.B. Hibbert, W.J.S. Yang, Electrochemical metal ion sensors. Exploiting amino acids and peptides as recognition elements, 1 (2001) 75-90.
- [190] A. Kotynia, B. Wiatrak, W. Kamysz, D. Neubauer, P. Jawień, A.J.I.j.o.m.s. Marciniak, Cationic peptides and their cu (Ii) and ni (ii) complexes: Coordination and biological characteristics, 22 (2021) 12028.
- [191] J. Adusei-Gyamfi, B. Ouddane, L. Rietveld, J.-P. Cornard, J.J.W.r. Criquet, Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review, 160 (2019) 130-147.

Références Bibliographiques

- [192] I. Sovago, C. Kállay, K.J.C.C.R. Várnagy, Peptides as complexing agents: Factors influencing the structure and thermodynamic stability of peptide complexes, 256 (2012) 2225-2233.
- [193] U. Ndagi, N. Mhlongo, M.E.J.D.d. Soliman, development, therapy, Metal complexes in cancer therapy—an update from drug design perspective, (2017) 599-616.
- [194] H.M.A. El-Lateef, T. El-Dabea, M.M. Khalaf, A.M. Abu-Dief, Recent Overview of Potent Antioxidant Activity of Coordination Compounds, Antioxidants (Basel, Switzerland), 12 (2023).
- [195] E.R. Milaeva, Metal-based antioxidants--potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress-related carcinogenesis: mini-review, Current topics in medicinal chemistry, 11 (2011) 2703-2713.
- [196] C. Di Natale, I. De Benedictis, A. De Benedictis, D. Marasco, Metal-Peptide Complexes as Promising Antibiotics to Fight Emerging Drug Resistance: New Perspectives in Tuberculosis, Antibiotics (Basel, Switzerland), 9 (2020).
- [197] K.S. Gkika, D. Cullinane, T.E.J.M.L.C.f.B. Keyes, Metal peptide conjugates in cell and tissue imaging and biosensing, (2022) 27-74.
- [198] G.A. Bassan, S.J.I.J.o.M.S. Marchesan, Peptide-Based Materials That Exploit Metal Coordination, 24 (2022) 456.
- [199] L.N. Neupane, E.-T. Oh, H.J. Park, K.-H.J.A.c. Lee, 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, 88 (2016) 3333-3340.
- [200] M. Dimitrova, S. Turmanova, K.J.R.K. Vassilev, Mechanisms, Catalysis, Complexes of glutathione with heavy metals as catalysts for oxidation, 99 (2010) 69-78.
- [201] K. Aparna, P. Balaram, S.S. Krishnamurthy, M. Nethaji, Peptide-lanthanide interactions. Crystal structure of a europium(III)-triglycine complex, International journal of peptide and protein research, 43 (1994) 19-22.
- [202] M. Kim, A.J.J.o.t.A.C.S. Martell, Copper (II) complexes of triglycine and tetraglycine 1, 2, 88 (1966) 914-918.
- [203] D.R. Case, J. Zubieta, R. Gonzalez, R.P.J.M. Doyle, Synthesis and chemical and biological evaluation of a glycine tripeptide chelate of magnesium, 26 (2021) 2419.
- [204] G.G. Gorboletova, S.A. Bychkova, K.O. Frolova, Thermodynamics of Complexation of Triglycine with Cobalt(II) in Aqueous Solutions, Russian Journal of Physical Chemistry A, 94 (2020) 1549-1555.
- [205] R.A. Ammar, S.I. Al-Saedi, A.-N.M.J.I.J.E.S. Alaghaz, Synthesis, Coordination behavior, pH-titration and Antimicrobial Activity Studies of Ternary Co (II) Complexes of Girard T and Glycine Oligopeptides, 13 (2018) 3700-3718.
- [206] D. Pyreu, S. Kuvalakova, S.J.T.A. Gridchin, Ternary nickel (II) complexes with histidine and glycylglycylglycine in solution, 713 (2022) 179232.
- [207] K.C. Brown, Z. Yu, A.L. Burlingame, C.S. Craik, Determining protein-protein interactions by oxidative cross-linking of a glycine-glycine-histidine fusion protein, Biochemistry, 37 (1998) 4397-4406.

Références Bibliographiques

- [208] W. Wang, P. Li, Q. Huang, Q. Zhu, S. He, W. Bing, Z.J.C. Zhang, S.B. Biointerfaces, Functionalized antibacterial peptide with DNA cleavage activity for enhanced bacterial disinfection, (2023) 113412.
- [209] D. Dolui, S. Ghorai, A. Dutta, Tuning the reactivity of cobalt-based H₂ production electrocatalysts via the incorporation of the peripheral basic functionalities, *Coordination Chemistry Reviews*, 416 (2020) 213335.
- [210] J.C. Joyner, J. Reichfield, J.J.J.o.t.A.C.S. Cowan, Factors influencing the DNA nuclease activity of iron, cobalt, nickel, and copper chelates, 133 (2011) 15613-15626.
- [211] S.Z. Begum, N.S.M. Nizam, A. Muhamad, M.I. Saiman, K.A. Crouse, M.B. Abdul Rahman, Imidazole-rich copper peptides as catalysts in xenobiotic degradation, *PLoS one*, 15 (2020) e0238147.
- [212] A. Motawie, M. Madany, A. El-Dakrory, H. Osman, E. Ismail, M. Badr, D. El-Komy, D.J.E.j.o.p. Abulyazied, Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers, 23 (2014) 331-338.
- [213] A.d.M.F. Guimarães, V.S.T. Ciminelli, W.L.J.A.C.S. Vasconcelos, Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, 42 (2009) 410-414.
- [214] S. Maisanaba, N. Ortuño, M. Jordá-Beneyto, S. Aucejo, Á.J.A.C.S. Jos, Development, characterization and cytotoxicity of novel silane-modified clay minerals and nanocomposites intended for food packaging, 138 (2017) 40-47.
- [215] V. Tobilko, L. Spasonova, I. Kovalchuk, B. Kornilovych, Y.J.C. Kholodko, *Interfaces*, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions by amino-functionalized clay minerals, 3 (2019) 41.
- [216] N. Miletić, Fahriansyah, L.-T.T. Nguyen, K.J.B. Loos, *Biotransformation, Formation, topography and reactivity of Candida antarctica lipase B immobilized on silicon surface*, 28 (2010) 357-369.
- [217] M. Raji, M.E.M. Mekhzoum, D. Rodrigue, R.J.C.P.B.E. Bouhfid, Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites, 146 (2018) 106-115.
- [218] V.K. Hsiao, J.R. Waldeisen, Y. Zheng, P.F. Lloyd, T.J. Bunning, T.J.J.J.o.M.C. Huang, Aminopropyltriethoxysilane (APTES)-functionalized nanoporous polymeric gratings: fabrication and application in biosensing, 17 (2007) 4896-4901.
- [219] M.T. Caccamo, G. Mavilia, L. Mavilia, P. Calandra, D. Lombardo, S.J.A.B. Magazù, Thermal investigation of montmorillonite/BSA by fourier transform infrared spectroscopy measurements, 7 (2020) 436-451.
- [220] K. Khaldi, S. Sam, A. Lounas, C. Yaddaden, N.-E.J.A.S.S. Gabouze, Comparative investigation of two methods for acetylcholinesterase enzyme immobilization on modified porous silicon, 421 (2017) 148-154.
- [221] K. Peng, L. Fu, H. Yang, J.J.S.r. Ouyang, Perovskite LaFeO₃/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, 6 (2016) 19723.
- [222] S.O. Vilela, M.A. Soto-Oviedo, A.P.F. Albers, R.J.M.R. Faez, Polyaniline and mineral clay-based conductive composites, 10 (2007) 297-300.

Références Bibliographiques

- [223] J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 44-56.
- [224] B. Zeynizadeh, S. Rahmani, S.J.P. Ilkhanizadeh, Strongly proton exchanged montmorillonite K10 (H⁺-Mont) as a solid acid catalyst for highly efficient and environmental benign synthesis of biscoumarins via tandem Knoevenagel–Michael reaction, 168 (2019) 48-56.
- [225] G.B.B. Varadwaj, S. Rana, K. Parida, B.B.J.J.o.M.C.A. Nayak, A multi-functionalized montmorillonite for co-operative catalysis in one-pot Henry reaction and water pollution remediation, 2 (2014) 7526-7534.
- [226] M. Śliwa, K. Samson, M. Ruggiero–Mikołajczyk, A. Żelazny, R.J.C.l. Grabowski, Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas, 144 (2014) 1884-1893.
- [227] Y. Qian, Z. Huang, G. Zhou, C. Chen, Y. Sang, Z. Yu, L. Jiang, Y. Mei, Y.J.M. Wei, Preparation and Properties of Organically Modified Na-Montmorillonite, 16 (2023) 3184.
- [228] N. Ameer, G. Ferouani, Z. Belkadi, R. Bachir, J.J. Calvino, A.J.M.R.E. Hakkoum, A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives, 6 (2019) 125051.
- [229] J. Pérez-Ramírez, M.S. Kumar, A.J.J.o.C. Brückner, Reduction of N₂O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior, 223 (2004) 13-27.
- [230] O. Sil'Chenkova, V. Korchak, V.J.K. Matyshak, catalysis, The mechanism of low-temperature ammonia oxidation on metal oxides according to the data of spectrokinetic measurements, 43 (2002) 363-371.
- [231] Z.-G. Zhang, H. Liu, X.-X. Wang, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, Y.-Z.J.N. Long, One-step low temperature hydrothermal synthesis of flexible TiO₂/PVDF@ MoS₂ core-shell heterostructured fibers for visible-light-driven photocatalysis and self-cleaning, 9 (2019) 431.
- [232] M. Lahnsteiner, M. Caldera, H.M. Moura, D.A. Cerrón-Infantes, J. Roeser, T. Konegger, A. Thomas, J. Menche, M.M. Unterlass, Hydrothermal polymerization of porous aromatic polyimide networks and machine learning-assisted computational morphology evolution interpretation, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 19754-19769.
- [233] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V.J.A.C.S. Jasra, Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, 31 (2006) 16-28.
- [234] C.R. Reddy, Y. Bhat, G. Nagendrappa, B.J.J.C.T. Prakash, Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy, 141 (2009) 157-160.
- [235] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R.J.R.a. Bachir, Investigation of the effect of VO_x/ZrO₂ structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation, 6 (2016) 110375-110382.
- [236] N. Venkatesha, Y. Bhat, B.J.J.R.a. Prakash, Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol, 6 (2016) 45819-45828.

Références Bibliographiques

- [237] V. Taberero, C. Camejo, P. Terreros, M.D. Alba, T.J.M. Cuenca, Silicoaluminates as “support activator” systems in olefin polymerization processes, 3 (2010) 1015-1030.
- [238] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R.J.R.a. Bachir, Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay, 5 (2015) 29167-29178.
- [239] N. Lucas, A.S. Nagpure, L. Gurralla, P. Gogoi, S.J.J.o.P.M. Chilukuri, Efficacy of clay catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural in biphasic medium, 27 (2020) 1691-1700.
- [240] S.A. Al-Thabaiti, E.S. Aazam, Z. Khan, O.J.S.A.P.A.M. Bashir, B. Spectroscopy, Aggregation of Congo red with surfactants and Ag-nanoparticles in an aqueous solution, 156 (2016) 28-35.
- [241] A. Netzahual-Lopantzi, E. García-Nieto, L. Juárez-Santacruz, A. Torres-Dorsal, R. Gutiérrez-Fuentes, U.O. García-Vidal, J.L. Jiménez-Pérez, J.F.J.C.E. Sánchez-Ramírez, P.-P. Intensification, Monitoring Congo red discoloration using thermal properties in photocatalytic processes: A new approach, 192 (2023) 109506.
- [242] N.F. Zainudin, S.T. Sam, Y.S. Wong, H. Ismail, S. Walli, K. Inoue, G. Kawamura, W.K.J.P. Tan, Degradation of Diazo Congo Red Dye by Using Synthesized Poly-Ferric-Silicate-Sulphate through Co-Polymerization Process, 15 (2023) 237.
- [243] D. Bhangare, N. Rajput, T. Jadav, A.K. Sahu, R.K. Tekade, P.J.J.o.A.S. Sengupta, Technology, Systematic strategies for degradation kinetic study of pharmaceuticals: an issue of utmost importance concerning current stability analysis practices, 13 (2022) 7.
- [244] H. Rabah, K. Khaldi, M. Zerrouki, M. Mekidiche, D. Lerari-Zinai, K. Bachari, A. Choukchou-Braham, Effect of the Catalyst Support on Dye Degradation Using Advanced Oxidation Processes Treatment: Application of the Fractional Factorial Design, Water, Air, & Soil Pollution, 234 (2023) 329.
- [245] S. Boudjema, M. Zerrouki, A.J.J.o.t.C.C.S. Choukchou-Braham, Experimental Design for Modeling and Multi-response Optimization of Catalytic Cyclohexene Epoxidation over Polyoxometalates, 65 (2018) 435-444.
- [246] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I.J.N.J.o.C. Rekkab-Hammoumraoui, Synthesis, characterization and optimization of heterogeneous catalytic cyclohexene oxidation by tungstophospho (aqua) ruthenate via the fractional factorial design methodology, 42 (2018) 16287-16296.
- [247] Z. Xu, F. Lv, Y. Zhang, L.J.C.e.j. Fu, Synthesis and characterization of CPC modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles, 215 (2013) 755-762.
- [248] M.A. Soliman, G.M. Rashad, M.R.J.E.S. Mahmoud, P. Research, Organo-modification of montmorillonite for enhancing the adsorption efficiency of cobalt radionuclides from aqueous solutions, 26 (2019) 10398-10413.
- [249] S. Yu, X. Wang, Z. Chen, X. Tan, H. Wang, J. Hu, A. Alsaedi, N.S. Alharbi, W. Guo, X.J.C.E.J. Wang, Interaction mechanism of radionickel on Na-montmorillonite: influences of pH, electrolyte cations, humic acid and temperature, 302 (2016) 77-85.
- [250] D. Datta, H. Uslu, S.J.J.o.C. Kumar, E. Data, Adsorptive separation of Cu²⁺ from an aqueous solution using trioctylamine supported montmorillonite, 60 (2015) 3193-3200.

Références Bibliographiques

- [251] F.J. Sotomayor, K.A. Cychosz, M.J.A.M.S.R. Thommes, Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies, 3 (2018) 34-50.
- [252] C. Yuan, P. Cheng, J. Li, X. Gao, X. Gao, X. Wang, M. Jin, R. Nötzel, G. Zhou, Z.J.M. Zhang, M. Materials, ZIF-67 with Argon annealing treatment for visible light responsive degradation of organic dyes in a wide pH range, 285 (2019) 13-20.
- [253] C. Chen, X. Li, W. Ma, J. Zhao, H. Hidaka, N.J.T.J.o.P.C.B. Serpone, Effect of transition metal ions on the TiO₂-assisted photodegradation of dyes under visible irradiation: a probe for the interfacial electron transfer process and reaction mechanism, 106 (2002) 318-324.
- [254] Y. Zhao, S. Kang, L. Qin, W. Wang, T. Zhang, S. Song, S.J.C.E.J. Komarneni, Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction, 379 (2020) 122322.
- [255] H.A. Alhazmi, FT-IR spectroscopy for the identification of binding sites and measurements of the binding interactions of important metal ions with bovine serum albumin, *Scientia Pharmaceutica*, 87 (2019) 5.
- [256] D. Bellotti, A. Miller, M. Rowińska-Żyrek, M. Remelli, Zn²⁺ and Cu²⁺ Binding to the Extramembrane Loop of Zrt2, a Zinc Transporter of *Candida albicans*, *Biomolecules*, 12 (2022) 121.
- [257] Z. Gaisin, G. Gellerman, D.J.I.C.A. Meyerstein, Penta-glycine copper (II) complexes in slightly alkaline solutions, 450 (2016) 211-215.
- [258] D. Romanzini, V. Piroli, A. Frache, A.J. Zattera, S.C.J.A.C.S. Amico, Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites, 114 (2015) 550-557.
- [259] C. Yu, Y. Ke, X. Hu, Y. Zhao, Q. Deng, S.J.P. Lu, Effect of bifunctional montmorillonite on the thermal and tribological properties of polystyrene/montmorillonite nanocomposites, 11 (2019) 834.
- [260] J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M.J.A.C.B.E. Martín-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, 71 (2007) 44-56.
- [261] A.T. Reda, D. Zhang, X. Xu, M. Pan, C. Chang, C. Muhire, X. Liu, S. Jiayi, Bismuth-impregnated aluminum/copper oxide-pillared montmorillonite for efficient vapor iodine sorption, *Separation and Purification Technology*, 270 (2021) 118848.
- [262] C.d. Pires, A. Dos Santos, E. Jordão, Oxidation of phenol in aqueous solution with copper oxide catalysts supported on γ -Al₂O₃, pillared clay and TiO₂: comparison of the performance and costs associated with each catalyst, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32 (2015) 837-848.
- [263] S. Sohrabnezhad, M.M. Moghaddam, T.J.S.A.P.A.M. Salavatiyan, B. Spectroscopy, Synthesis and characterization of CuO–montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite, 125 (2014) 73-78.
- [264] E. Viglašová, M. Galamboš, Z. Danková, L. Krivosudský, C.L. Lengauer, R. Hood-Nowotny, G. Soja, A. Rompel, M. Matík, J. Briančin, Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal, *Waste Management*, 79 (2018) 385-394.

Références Bibliographiques

- [265] X. Zhang, Y. Guo, S. Shi, E. Liu, T. Li, S. Wei, Y. Li, Y. Li, G. Sun, Z. Zhao, Efficient and stable iron-copper montmorillonite heterogeneous Fenton catalyst for removing Rhodamine B, *Chemical Physics Letters*, 776 (2021) 138673.
- [266] M. Wiśniewska, G. Fijałkowska, K. Szewczuk-Karpisz, D. Sternik, Aggregation and thermal properties of nanostructured montmorillonite covered with mixed adsorption layers of cationic polyacrylamide and hazardous lead(II) ions, *Applied Nanoscience*, 10 (2020) 5499-5510.
- [267] D. Sternik, A. Gładysz-Płaska, E. Grabias, M. Majdan, W. Knauer, Study of effect of phosphate and uranium ions on the thermal properties of surfactant-modified natural red clay using TG–FTIR–MS techniques, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136 (2019) 425-439.
- [268] H.J. Bray, S.A.T. Redfern, Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 26 (1999) 591-600.
- [269] S.K. Paul, Y. Xi, P. Sanderson, R.J.G. Naidu, Investigation of the physicochemical properties of amine-modified organoclays influenced by system pH and their potential to adsorb anionic herbicide, 436 (2023) 116560.
- [270] S. Side, S.E. Putri, H. Hasri, A. Rahman, Preparation and Characterization of CuO/Clay Composite for Methyl Orange Photodegradation, *E3S Web of Conferences*, EDP Sciences, 2023, pp. 04012.
- [271] H. Salmanvandi, P. Rezaei, Y.J.A.o. Tamsilian, Photoreduction and removal of cadmium ions over bentonite clay-supported zinc oxide microcubes in an aqueous solution, 5 (2020) 13176-13184.
- [272] C. Xu, F.L. Gu, H.J.A.C.S. Wu, BiOCl-montmorillonite as a photocatalyst for highly efficient removal of Rhodamine B and Orange G: Importance of the acidity and dissolved oxygen, 147 (2017) 28-35.
- [273] N. Khaorapong, N. Khumchoo, M.J.A.C.S. Ogawa, Preparation of copper oxide in smectites, 104 (2015) 238-244.
- [274] S. Side, S. Eka Putri, A. Rahman, Preparation and Characterization of CuO/Clay Composite for Methyl Orange Photodegradation, *E3S Web of Conferences*, 2023, pp. 04012.
- [275] H. Fetouh, A. Ismail, H.A. Hamid, M.J.I.j.o.b.m. Bashier, Synthesis of promising nanocomposites from an antitumor and biologically active heterocyclic compound uploaded by clay and chitosan polymers, 137 (2019) 1211-1220.
- [276] R. Keshmiri-Naqab, M.J.J.o.E.M. Taghavijelouard, Could organoclay be used as a promising natural adsorbent for efficient and cost-effective dye wastewater treatment?, 342 (2023) 118322.
- [277] F. Zhou, C. Yan, T. Liang, Q. Sun, H.J.C.E.S. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO₂ nanocomposites: Optimization of physicochemical parameters and kinetics studies, 183 (2018) 231-239.
- [278] N.A. Youssef, S.A. Shaban, F.A. Ibrahim, A.S.J.E.J.o.P. Mahmoud, Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, 25 (2016) 317-321.
- [279] M. Shaban, A. Hamd, R.R. Amin, M.R. Abukhadra, A.A. Khalek, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, Preparation and characterization of MCM-48/nickel oxide composite as an efficient and

Références Bibliographiques

reusable catalyst for the assessment of photocatalytic activity, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (2020) 32670-32682.

[280] M. Mekewi, A. Darwish, M. Amin, G. Eshaq, H.J.E.J.o.P. Bourazan, Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation, 25 (2016) 269-279.

[281] N. Hokonya, C. Mahamadi, N. Mukaratirwa-Muchanyereyi, T. Gutu, C.J.H. Zvinowanda, Green synthesis of P- ZrO₂CeO₂ZnO nanoparticles using leaf extracts of *Flacourtia indica* and their application for the photocatalytic degradation of a model toxic dye, Congo red, 8 (2022).

[282] V.G. Shtyrlin, Y.I. Zyavkina, V.S. Ilakin, R.R. Garipov, A.V. Zakharov, Structure, stability, and ligand exchange of copper(II) complexes with oxidized glutathione, *Journal of inorganic biochemistry*, 99 (2005) 1335-1346.

[283] K. Krupa, M. Korabik, T. Kowalik-Jankowska, Coordination properties of Cu(II) ions towards the peptides based on the His-Xaa-His motif from *Fusobacterium nucleatum* P1 protein, *Journal of inorganic biochemistry*, 201 (2019) 110819.

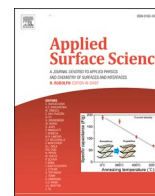
[284] Y. Altun, F. Köseoğlu, Stability of Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Binary and Ternary Complexes of Histidine, Histamine and Glycine in Aqueous Solution, *Journal of Solution Chemistry*, 34 (2005) 213-231.

[285] K. Stokowa-Sołtys, K. Wojtkowiak, V. Dzyhovskiy, R.J.I.J.o.M.S. Wiczorek, Effect of Copper (II) Ion Binding by Porin P1 Precursor Fragments from *Fusobacterium nucleatum* on DNA Degradation, 22 (2021) 12541.

[286] C.V.L. Natarelli, P.I.C. Claro, K.W.E. Miranda, G.M.D. Ferreira, J.E. de Oliveira, J.M.J.S.A.S. Marconcini, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on montmorillonite organoclay for controlled release applications, 1 (2019).

[287] X. Yuan, A.N. Pham, G. Xing, A.L. Rose, T.D.J.E.S. Waite, Technology, Effects of pH, chloride, and bicarbonate on Cu (I) oxidation kinetics at circumneutral pH, 46 (2012) 1527-1535.

[288] Z. Liu, Y. Zhang, J. Lee, L. Xing, A review of application mechanism and research progress of Fe/montmorillonite-based catalysts in heterogeneous Fenton reactions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (2024) 112152.



Full Length Article

Organometallic modified montmorillonite application in the wastewater purification: Pollutant photodegradation and antibacterial efficiencies

Mekidiche M^a, Khaldi K^{a,b,*}, Nacer A^{b,c}, Boudjema S^{a,d}, Ameer N^{a,e}, Lerari-Zinai D^b, Bachari K^b, Choukchou-Braham A^a

^a Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algeria

^b Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques CRAPC, BP 384, Bou-Ismaïl, RP 42004, Tipaza, Algeria

^c Laboratoire de biodiversité végétale: Conservation et Valorisation Université de Sidi Bel Abbas, Algeria

^d Département Forage et mécanique des chantiers pétroliers, Faculté des hydrocarbures, des énergies renouvelables, des sciences de la terre et de l'univers. Université Kasdi Merbah-Ouargla, Algeria

^e Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran (ESGEEO), BP 64 CH2 AchabaHanifi USTO 31000 Oran, Algeria



ARTICLE INFO

Keywords:

Multifunctional composite
Montmorillonite
Photocatalysts
Wastewater
Antibacterial agent

ABSTRACT

The ability of peptides to form stable complexes with metal ions offers a remarkable starting point for elaborating catalysts and antibacterial agents.

This paper reports the synthesis and characterization of a new inexpensive organometallic-montmorillonite as highly active catalyst and antibacterial agent. An Fe(II)-Glycylglycylglycine (Fe-3Gly) complex was covalently anchored to montmorillonite K10 (K10) previously grafted with 3-aminopropyl-trietoxysilane (APTES). Multiple techniques were used to investigate the different steps of functionalization, to name FTIR, TGA, XRD, N₂ adsorption-desorption technique, RD/UV-Vis, and SEM-EDS. The catalytic activity of the prepared catalyst was determined in terms of decolorization efficiency percentages of Congo Red dye (CR) in an aqueous solution using three types of Advanced Oxidation Processes (AOPs) that are the heterogeneous Fenton, the photocatalysis and photo-Fenton processes. A full factorial design of experiment was established in the photo-Fenton process in order to i) identify the most influential parameters and their interactions, and ii) determine the experimental conditions most favorable to the degradation. Thus, five factors were considered: catalyst weight (X₁), H₂O₂ volume (X₂), pH (X₃), CR concentration (X₄) and time (X₅). From the statistical analysis, the correlation coefficient for the model was R² = 0.90 and the most effective factor in the photo-Fenton degradation efficiency was the pH. The experimental values fitted with the predicted ones, thereby indicating the appropriateness of the established model. Furthermore, the prepared material showed good antibacterial activities.

1. Introduction

The modification of nanostructure materials by organic species has become a subject of great interest in recent years. Combining the properties of certain organic molecules and those of mineral compounds in a single material can undoubtedly provide relevant answers to certain societal problems associated with the fields of biomedical, health, energy, and environment [1].

Montmorillonite (MMt) -a 2:1 phyllosilicates smectite clay mineral- is included among the nanostructure materials of choice for the preparation of organoclays due to its low cost, high adsorption capacity, large surface area, ion exchange capacity, biocompatibility, swelling

property, and high interlayer space, which constitutes about 90 % of the total clay surface [2].

The organic modification of MMt surfaces enhances the physical and chemical properties of clay including surface area, porosity and hydrophobicity. The covalent attachment of functional organic groups was proven to be an efficient method to modify the montmorillonite surfaces compared to physisorption and cation exchange. The covalently bound offers a better long-term stability allowing facile recovery and reuse. Typically, these organic molecules are most commonly carried out by silylation. The molecule 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) is a chemical agent widely used to graft onto MMt [3–8]. The covalent grafting of silane species on MMt takes place under moderate conditions

* Corresponding author.

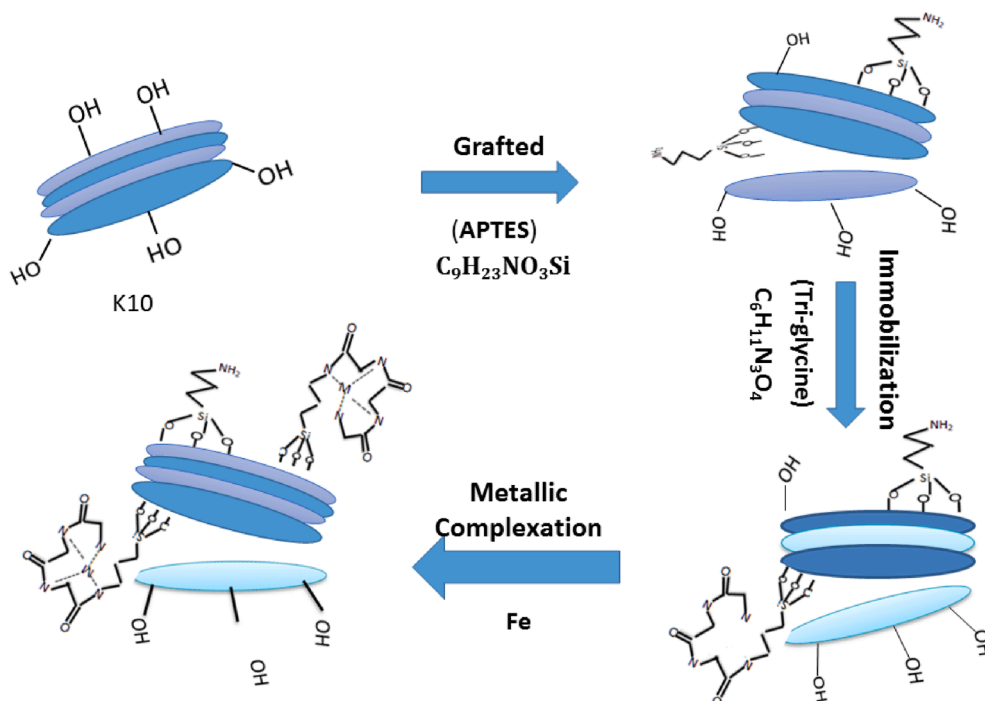
E-mail address: khadidjaphy@yahoo.fr (K. K).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151097>

Received 16 May 2021; Received in revised form 7 August 2021; Accepted 24 August 2021

Available online 30 August 2021

0169-4332/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Scheme 1. Synthesis steps.

through a condensation reaction between the silanol groups in hydrolyzed APTES and the hydroxyls on MMT surfaces existing on internal surfaces, external surfaces and “broken” edges. The resulting surface (covered by NH_2 groups) is suitable to bond with secondary reactive species as needed. This surface seems to be a good solid support for many applications like enzyme immobilization [9], drug delivery systems [10], polymer nanocomposite [11], heavy metal ions adsorption [12,13], and for the preparation of effective heterogeneous catalysts in various types of reactions [14,15], including dyes degradation [16]. The APTES modified MMT surface is also used in the synthesis of the antibacterial agent [17].

In this framework, the choice of the appropriate species to be immobilized on the modified MMT surface is a crucial point. Peptides are a very attractive class of ligands because they can efficiently and specifically complex a wide variety of metal ions. They contain in their structures a large number of potential donor atoms (N, O, S), in particular through their side chains which can provide strong binding with metal ions. A lot of work has been done on metal complexes with peptides because they have several fields of application [18–20]. It is surprising that the peptides-metal complex for the degradation of the organic pollutants application catalyst has witnessed very limited reports [21]. To the best of our knowledge, there have not been any iron-peptides reported as catalyst for dyes degradation by AOPs.

In a quest to develop low cost and environmental multifunctional hybrid materials for the elimination of organic pollutants and water remediation, combining the advantages of MMT as support and iron-peptides as active site seems a good choice.

We propose here a simple, green and efficient method for the preparation of a novel Fe(II)-3Gly/montmorillonite multifunctional hybrid material. The strategy applied is based on the immobilization of 3Gly on montmorillonite, previously functionalized with APTES then complexed with Fe(II) ions (See Scheme 1). The obtained materials are further examined in the degradation of organic azo dye, Congo Red, as a model of pollutants in water. The determination of the most efficient conditions in the degradation process relies on a number of factors like pH, catalysts weight, H_2O_2 volume, etc. The evaluation of each parameter’s influence with one-factor-at-time method does not consider the interactions between factors and it is time consuming. The design of experiments can

overcome these difficulties by optimizing all the affecting factors collectively at a time which is a quick and cost-effective method. So, the main effects of five factors (catalysts weight (X_1), H_2O_2 volume (X_2), pH (X_3), CR concentration (X_4) and time (X_5)) are then examined using 2^5 full factorial designs with photo-Fenton process.

In addition, the inhibition properties of the prepared material over *E. coli* and *Micrococcus luteus* are tested.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The acid treated montmorillonite used in this study is a commercial montmorillonite K10 with a surface area of 220–270 m^2/g purchased from sigma Aldrich.

The chemicals $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), N-Hydroxysuccinimide (NHS) and the dye Congo-Red (35 %) were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification. Triglycine (Glycyl-Glycyl-Glycine) peptide was purchased from Fluka. Distilled water was used for the preparation of the solutions and rinses. All the other reagents used in this study are of analytical quality.

2.2. Preparation of K10-APTES-3Gly-Fe catalyst

Firstly, 8 g of montmorillonite K10 (K10) were dispersed in 400 mL of distilled water in a beaker placed in a sand bath. The mixture was stirred at 80 °C for one hour. Then, 400 mL of ethanol were added. After 30 min of stirring, a solution of APTES (previously dissolved in 100 mL of ethanol) was added to the dispersion and kept under vigorous stirring at 80 °C overnight.

The obtained modified clay was filtered and then washed with acetone (2 times), ethanol (2 times) and distilled water (2 times) to remove ungrafted silane chains. The wet clay was dried at 80 °C overnight. Finally, the aggregates of the modified clay were ground using a mortar to form a fine powder. The material, thus, obtained was named K10-APTES.

In the second step, the acid terminated of 3Gly peptide was activated by the classical EDC-NHS activation method. Briefly, the EDC and NHS solutions were prepared with cold water. The equimolar 40 mM mixture of EDC and NHS was stirred for 15 min in a beaker placed in a water bath at 15 °C. 0.04 g of 3Gly was added to the NHS / EDC mixture and allowed to react for 2 h at 15 °C, then the mixture was poured on the aminosilane-modified clay previously suspended in water. The mixture was left to stir in ambient temperature overnight. The resulting product (K10-APTES-3Gly) was rinsed thoroughly with distilled water, filtered and dried at 60 °C in the oven overnight.

Finally, 7 g of K10-APTES-3Gly were suspended in 500 mL of distilled water under stirring for 1 h, then 0.022 M of metal salt (Fe SO₄·7H₂O) dissolved in 500 mL of distilled water was added. The mixture was left to stir for 24 h. Again the resulting product (K10-APTES-3Gly-Fe) was rinsed thoroughly with distilled water, filtered and dried at 60 °C in the oven overnight.

2.3. Material characterization

The FTIR spectra of the materials were recorded using an Agilent Technologies Cary 600 FTIR spectrometer by the KBr pellet technique in the wavenumber region of 550–4000 cm⁻¹ at a spectral resolution of 4 cm⁻¹ with 32 scans. A scale normalization was carried out.

The catalysts studied in pyridine adsorption were first ground in a mortar and then pressed (~2 ton / cm²) to form a 2 cm² pellet. This pellet was then placed on the pellet holder and introduced into the cell. It was subsequently activated as follows:

The temperature was increased up to 100 °C with a step of 30 °C and a time interval of 15 min and then a primary vacuum lay was applied 30 min and a secondary vacuum lay another 30 min.

After the activation procedure, the reference spectrum was then recorded. The system was placed under vacuum, then, the pyridine was injected. A complete removal of weakly adsorbed pyridine was achieved for 15 min under secondary vacuum at 100 °C.

Concentrations of Brønsted and Lewis acid sites were determined by measuring the peak area of the 1545 and 1455 cm⁻¹ bands of adsorbed pyridine.

Thermogravimetric analyses (TGA) were conducted on LINSEIS.STA. PT1600 equipment in the temperature range of 25 °C – 800 °C with heating rate of 5 °C.min⁻¹. The amount of grafted APTES was calculated according to equation (1) [3] defined for the mass loss between 200 °C and 600 °C, $m_{200} - m_{600}$, corresponding to the thermodegradation of APTES molecule in all its forms (physically adsorbed, intercalated and chemically grafted).

$$\text{Grafted amount (mmol/g clay)} = \frac{(m_{200} - m_{600}) \times 1000}{m_{600} \times M} \quad (1)$$

where:

M (g/mol) is the molecular weight of APTES molecules (221.37 g / mol).

$(m_{200} - m_{600})$ corresponds to the total amount of mass loss between 200 °C and 600 °C, and m_{600} is the loss weight of the sample at 600 °C.

In addition, the approximate amount of the intercalated aminosilane, within the temperature range 350–500 °C, was calculated based on equation (2) [3].

$$\text{Intercalated amount (mmol/g clay)} = \frac{(m_{350} - m_{500}) \times 1000}{m_{500} \times M} \quad (2)$$

where:

$(m_{350} - m_{500})$ corresponds to the total amount of mass loss between 350 and 500 °C; and m_{500} is the loss weight of the sample at 500 °C.

The powder X-ray diffraction measurements were performed on a Rigaku D/max2500 powder X-ray diffractometer. The powder XRD patterns were obtained using CuK α radiation ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) in the range 2 θ from 2° to 80°, by step of 0.03°.

The surface areas, the pore volume, as well as the pore size

distributions were carried out by nitrogen adsorption at 77 K on a static volumetric apparatus (m-micromeritics). Prior to adsorption–desorption measurements, all samples were out-gassed at 60 °C overnight. By the Brunauer, Emmett and Taller (BET) equation, the total specific surface areas were calculated. The mesopore size distribution was calculated from the Barrett-Joyner- Halenda (BJH) method to the isotherm adsorption branch.

The surface morphology and the chemical composition of the obtained materials were recorded by the Hitachi TM1000 Scanning Electron microscope (SEM) equipped with an EDS.

Perkin ElmerAAAnalyte300 atomic absorption spectroscopy AAS was used to calculate, on the one hand, the real rate of iron present in the catalyst. For this, a mass of 0.016 g of the catalyst was dissolved in 2 mL of acids mixture (3 V/V, HCl/HNO₃) and left stirring overnight. After that the mixture was diluted with water. On the other hand, the AAS was used to calculate the concentration of iron ions leached in solution after the catalytic reactions.

The visible absorption spectra of the liquid samples were analyzed by a SPECORD 200 PLUS-223E1769C spectrophotometer.

Another UV–Visible spectrophotometer was used for measurements of diffuse reflectance (DR) of prepared materials, the Optronic OL Series 750 spectrophotometer equipped with an OL 740-70 integrating sphere, measuring each 10 nm in the wavelength range from 200 to 800 nm.

2.4. Catalytic tests

The catalytic activity of the K10-APTES-3Gly-Fe catalyst was evaluated by heterogeneous Fenton, photocatalysis and photo-Fenton degradation of Congo Red (CR) in aqueous solution. CR was used as a model dye.

2.4.1. Adsorption

The CR adsorption on K10-APTES-3Gly-Fe catalyst was performed in a beaker containing 100 mL solution of CR with 0.066 g of the catalyst. The experiment was performed at room temperature for 120 min under continuous stirring. 4 mL of the mixture were withdrawn every 15 min from the reaction beaker, filtered through 0.4 μm millipore membrane filters, and analyzed using a spectrophotometer in the wavelength range of 280–700 nm at ambient temperature. The maximum absorbance of the studied dye was recorded at 496 nm. This maximum is assigned to the interaction of the chromophore bond (N = N) with light [22].

2.4.2. Fenton reaction

The heterogeneous Fenton degradation of CR was carried out under obscurity at room temperature. 0.066 g of catalyst was dispersed in 100 mL of CR solution for 30 min. When the adsorption equilibrium was established, the first aliquot was taken and analyzed to determine the dye removal by adsorption. Then, 52 μL of hydrogen peroxide (30 %) was added to start the reaction. Aliquots of 4 mL were taken at selected reaction times and filtered before analysis.

2.4.3. Photocatalysis

Photocatalytic degradation experiments were performed in a tri-neck flask using 0.066 g of catalyst and 100 mL of CR solution. When the adsorption equilibrium was reached after 30 min of stirring, the solution was exposed to irradiations provided by the UV pen lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 10 W). This lamp was protected by a quartz cylindrical jacket and immersed in the mixture. After starting the light illumination, aliquots were taken at time intervals of 10 min.

2.4.4. Photo-Fenton

The experiments in this process are similar to those of photocatalysis, except that at 30 min, additionally to the illumination of the UV lamp; 52 μL of H₂O₂ were added.

The decolorizing efficiency of Congo Red was calculated using the equation below:

Table 1
Operating conditions of different parameters.

	pH	Catalyst Weight (g)	[CR] (mg/L)	V _{H₂O₂} (μL)	Time (min)	V _{CR} (mL)
Adsorption	7	0.066	24.5	/	120	100
Fenton	7	0.066	24.5	52	90	100
Photocatalysis	7	0.066	24.5	/	60	100
Photo-Fenton	7	0.066	24.5	52	60	100

V_{H₂O₂}: H₂O₂ (30 %) volume, V_{CR}: volume of CR solution, [CR]: concentration of CR solution

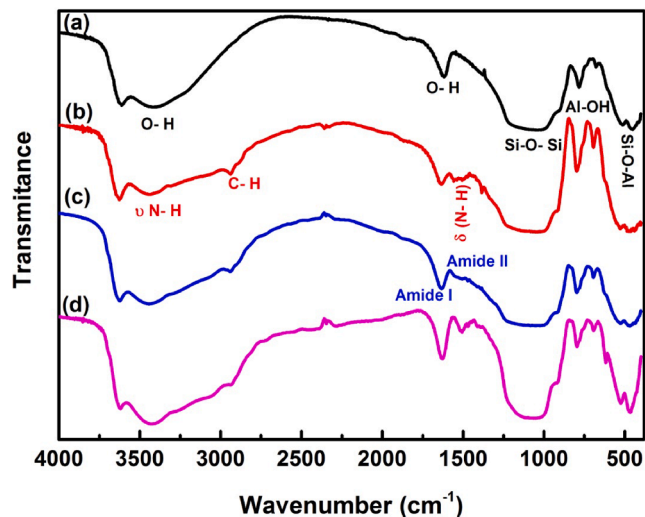


Fig. 1. Transmission IR spectra of: (a) K10, (b) After thermal silanisation of APTES (K10-APTES), (c) After (NHS/EDC) activation and (3Gly) amidation treatments (K10-APTES-3Gly), (d) after complexation with Fe(II) ions (K10-APTES-3Gly-Fe).

$$\text{The decolorizing efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Where C_t is the CR concentration at time t (min) and C_0 is the initial concentration after 30 min of adsorption.

The difference between the initial and final temperature in photocatalysis and photo-Fenton reactions can vary from ~ 7 to 10 °C.

The kinetics photodegradation process followed the first-order reaction. The rate constants (k_{app}) and the correlation coefficient (R^2) were evaluated using linear regression curve of $\ln(C_0/C_t)$ versus UV light irradiation time according to the following equation:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{app} t \quad (4)$$

The pH was adjusted using either NaOH (1 M) or HCl (0.1 M)

Table 1 summarizes the operating parameters applied for the various processes of Fenton, photocatalysis and photo-Fenton.

2.5. Antibacterial tests activity

The in vitro antibacterial activity of our samples was studied individually using the agar diffusion method (Kirby–Bauer disc diffusion test) with the determination of the inhibition zones in millimeters based on the recommendations of the National Clinical Committee Laboratory Standards (NCCLS) [23]. In this modified version of the Kirby–Bauer method, suspensions adjusted to 0.5 McFarland turbidity (108 CFU/mL) of pathogenic bacteria [Gram-positive (G+) *Micrococcus luteus* (ATCC 9341) and Gram negative (G-) *Escherichia coli* (ATCC 8739)] were spread and cavities were hollowed out using a glass cylinder of 6 mm of diameter (pre-sterilized) on the surface of Mueller-Hinton agar (MHA).

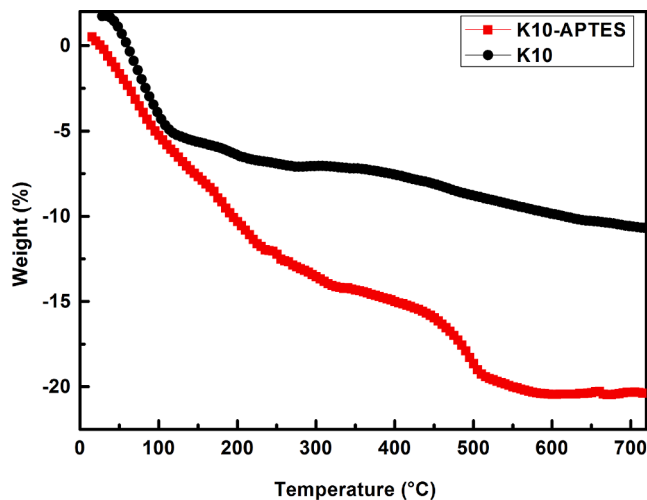


Fig. 2. TGA curves of pure K10 and functionalized with silane.

A portion of 10 mg of K10, K10-APTES, K10-APTES-3Gly and K10-APTES-3Gly-Fe was placed serially in the cavities for diffusion. The inhibition zone was observed and measured around the cavities after incubation at 37 °C for 24 h.

Besides, the inhibition ratios of each sample was measured in Mueller-Hinton broth method (MHB) [24]. 20 mg of K10-APTES-3Gly-Fe were added into flasks containing 50 mL of Mueller-Hinton broth inoculated with *Micrococcus luteus* (ATCC 9341) and *Escherichia coli* (ATCC 8739). Flasks containing bacteria without samples were used as check tests. The bacterial viability was checked every 12 h using their OD values measured at $\lambda = 600$ nm. The inhibition percent was calculated with the following equation:

$$\text{Inhibition ratio \%} = 100 - 100 \times \left(\frac{A_t - A_0}{A_{con} - A_0} \right) \quad (5)$$

Where A_0 was the OD for bacterial broth medium before incubation, A_t was the ODs for Fe-3Gly-APTES-K10, and A_{con} was the OD for the control sample after incubation, respectively.

3. Results and discussion

3.1. FTIR analysis

The FTIR spectra of the prepared materials are shown in Fig. 1.

In the K10 spectrum (Fig. 1a), the characteristic bands of K10 are observed. The bands at 449 cm^{-1} and 514 cm^{-1} are attributed to the bending vibrations mode of Si-O-Si and Si-O-Al, respectively [25]. The symmetric stretching vibrations mode of Si-O-Si is defined by the band located around 1027 cm^{-1} . The band at 782 cm^{-1} is due to the Al-OH bond vibrations. The large bands around 3623 and 3400 cm^{-1} are attributed to the stretching vibrations mode of the O-H bond present in AlAlOH, AlMgOH, and physisorbed water, respectively [26]. Finally, the band at 1612 cm^{-1} is attributed to the bending vibrations mode of the bond O-H of adsorbed water molecules [27].

After reaction with APTES (Fig. 1b), additional bands at 2939 cm^{-1} and 2891 cm^{-1} due to symmetric and antisymmetric CH_2 stretching mode of the APTES backbone, respectively were recorded [8,13,28]. The bending vibration of NH_2 group appears at 1557 cm^{-1} [15,29].

The weak band around 3308 cm^{-1} indicating the NH_2 stretching vibration, which overlaps with OH stretching vibration, leads to enlarging it to a wide band [28,30].

The spectrum recorded after the 3Gly amidation reaction with the K10-APTES surface, the K10-APTES-3Gly spectrum, is presented in Fig. 1c. The peptide characteristic bands attributed to amide I around 1634 cm^{-1} due to $\text{C}=\text{O}$ stretching vibrations and to amide II around

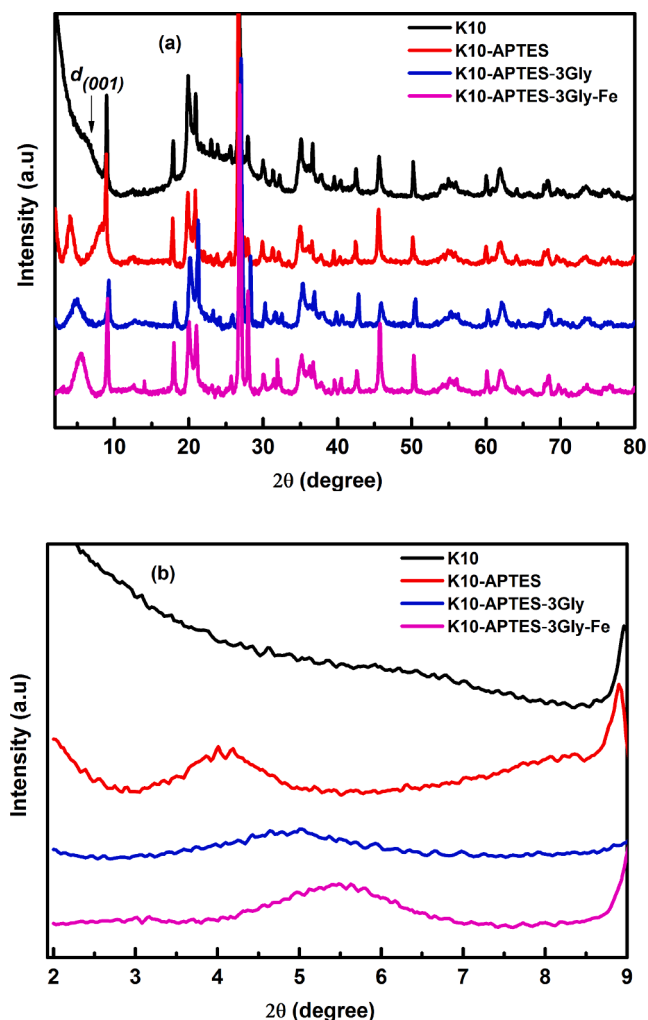


Fig. 3. XRD pattern for the K10 and modified montmorillonite samples: (a) view of the 2 – 80° region in 2θ; (b) zoom of the 2 – 9° region.

1539 cm^{-1} due to bending vibrations of the N – H bond and stretching vibrations of C – N [31,32] are hardly noticed because of their superposition with the bands of the other synthetic steps. After the complexation step (Fig. 1d), no change was observed.

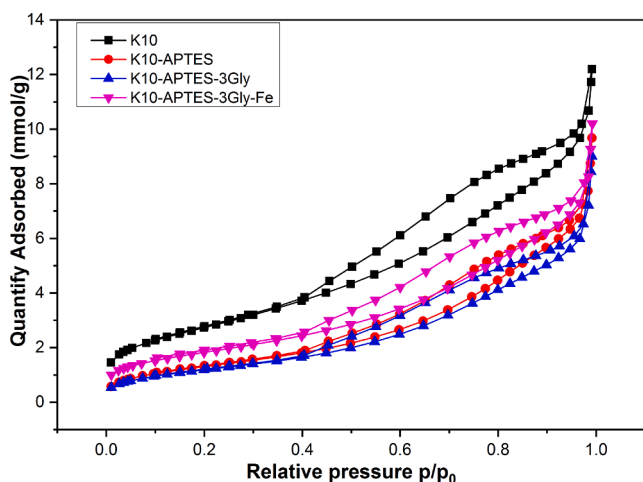


Fig. 4. Isothermal adsorption-desorption of nitrogen from different clay materials.

3.2. TGA analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on the K10 before and after the silane modification (See Fig. 2).

The K10 thermogram showed that there are three steps of thermodegradation. The first-step with a mass loss of 7.5 % in the temperature range of 25 °C – 120 °C is attributed to the evaporation of physisorbed water molecules available in the K10 interlayer space [33]. These water molecules are bound in a fragile way to the crystals. This was followed by a slow mass loss (4.5 %) between 120 °C and 500 °C, likely due to structural OH groups dehydroxylate releasing water [34]. The major mass loss (~1 %) above 600 °C is due to the dehydroxylation of aluminosilicate groups existing in the clay structure [3].

The K10-APTES thermogram presents a larger mass loss compared to that of K10, which confirms the physical and chemical silane grafting.

In this case, two thermodegradations steps were recorded: A first mass loss between 25 °C and 200 °C (10 %) corresponds to the evaporation of water molecules and trapped solvent molecules. The second one, in the range 200 °C 600 °C (10 %) corresponds to the elimination of silanes physically adsorbed, intercalated and chemically grafted [34,35].

The grafted and intercalated amounts of APTES were evaluated at 2.2 mmol / g of K10 (equation (1)) and 1.05 mmol / g of K10 (equation (2)), respectively. The grafting yield of APTES in clay was 52 %. These results confirm both internal and external K10 surfaces APTES molecules grafting.

It is noticed that the amount of silane molecules intercalated inside the interlayer spaces of MMT (constitutes about the 90 % of the total clay surface [2]) is a little less than of that grafted in the external surface (1.15 mmol / g of K10). This is probably due to the cross-linking and interconnection between layers by long polymerized silane chains blocking the entry of other silane molecules inside the clay interlayer space [35].

For the material K10-APTES-3Gly (Figure S1- a), the first mass loss of 4.6 % was observed between 25 °C and 125 °C, is attributed to the desorption of physically adsorbed water. Upon further heating, the mass of K10-APTES-3Gly remained constant up to 250 °C, indicating that the presence of 3Gly peptide increases the thermal stability of modified MMT. The sharper decrease of mass above 250 °C to 645 °C (by 15%) resulted from the destruction of the organic molecules structures (3Gly and APTES) at high temperature.

The thermogravimetric thermogram of K10-APTES-3Gly-Fe (Figure S1- b) indicates a weight loss of about 6.2 % (loss of water) up to 125 °C. A stable state was observed between 120 °C and 296 °C. Then a rapid weight loss happened in the range 290 °C to 595 °C (by 7 %), which was due to the decomposition of organic moieties. After this temperature there was a small weight gain, probably due to the oxidation of the iron particles.

3.3. XRD analysis

The X-ray diffraction patterns of K10 before and after all chemical modifications are shown in Fig. 3. As illustrated, no considerable change in the samples patterns. This indicates that the original structure of K10 does not change by the organic modifications.

Through the XRD characterization of K10 (Fig. 3a), the characteristic peaks of montmorillonite are principally observed at 6.29°, 19.92°; 20.89°; 35.08°; and 61.88° [36], and quartz is the main impurity (at 2θ = 26,7°) [37]. The characteristic peak of montmorillonite centered at 6.29° indicates the d-spacing of the silicate layers of 1.405 nm for the (001) plan. The clearest change for K10 after APTES modification is the displacement of the characteristic peak towards 4.17° which corresponds to the basal space $d_{001} = 2.1$ nm (See zoom of K10-APTES pattern in Fig. 3 b). This increase provides evidence for the penetration of APTES molecules in the interlayer space of K10. These results are in agreement with those cited in the literature [3,8].

Table 2
Textural and structural properties of clay materials.

Materials	Specific surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
K10	225	7.21	0.42
K10-APTES	110	10.54	0.33
K10-APTES-3Gly	100	10.64	0.31
K10-APTES-3Gly-Fe	148	9.14	0.35

Table 3
EDS analysis of the clay materials.

Element	% Mass	
	K10	K10-APTES-3Gly-Fe
Aluminum	8.5	6.9
Silicon	59.1	24.1
Potassium	2.8	5.0
Iron	29.5	64.0

In contrast, after the immobilization of 3Gly on the K10-APTES; K10-APTES-3Gly pattern, the basal distance decreased to 1.823 nm. This can be attributed to the filling of the interlayer space with grafted APTES molecules, as well as the formation of APTES bridges which cover the edge of layers. All these reasons block the entry of 3Gly, which leads to weak 3Gly molecules adsorption. Therefore, the activated 3Gly acid-terminated reacts with APTES amine groups grafted in the external surface of K10 contracting the space between the layers.

Similarly, the step of the iron complexation on the peptide decreases the basal distance to 1.6 nm. This decrease can be caused by the random deposition of iron on the external clay surface.

3.4. Nitrogen physisorption studies

The adsorption-desorption isotherms of prepared materials are shown in Fig. 4, while their corresponding properties are illustrated in Table 2. The isotherms are type IV according to the I.U.P.A.C. classification, and are characterized by an obvious hysteresis loop of type H3 which is a representative of mesopores materials.

The APTES functionalization caused a significant decrease in the specific K10 surface area from 225 m²/g to 110 m²/g. This confirms the incorporation of APTES molecules into the interfoliar spaces, which is in coherence with XRD analysis. The specific surface area of K10-APTES-3Gly sample (100 m²/g) is a bit smaller than the one of K10-APTES. This is may be due to the blockage of the external pores after the immobilization of the 3Gly molecules.

Interestingly, the specific surface area of K10-APTES-3Gly-Fe sample shows some increase (148 m²/g) resulting from the formation of an external surface.

The pore size of all prepared materials (Table 2) shows that the width is varied between 7 and 10 nm. This demonstrates the predominance of the mesopores.

3.5. SEM-EDS characterization

The chemical compositions of K10 and K10-APTES-3Gly-Fe materials are reported in Table 3. A remarkably increase of the iron content in the K10-APTES-3Gly-Fe material is recorded (64%), associated with a concomitant decrease in the mass percent of Silicon and Aluminum. This increase confirms the success of the complexation step.

Atomic absorption was used to determine the real iron content in the K10-APTES-3Gly-Fe catalyst where a percentage of 1.6% was found.

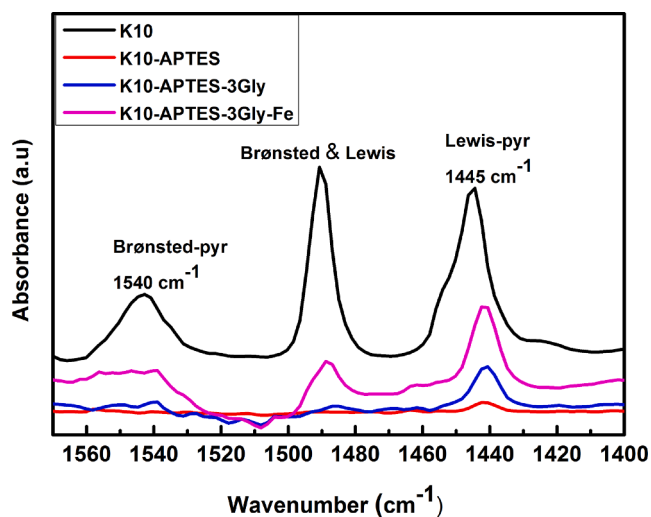


Fig. 5. Absorption spectra of pyridine on prepared clay materials.

Table 4
The quantitative acidity data of the Brønsted and Lewis acid sites.

Samples	μmol Pyridine/g	
	Lewis acid sites 1447 cm ⁻¹	Brønsted acid sites 1540 cm ⁻¹
K10	179	146.5
K10-APTES	14.5	0
K10-APTES-3Gly	52	5.3
K10-APTES-3Gly-Fe	99	4.5

3.6. Acidity of samples

Brønsted and Lewis acid distribution on the surface of prepared samples were determined by pyridine adsorption treatment controlled by FTIR analysis. Pyridine molecule forms: (i) complexes with electron acceptor molecules by coordination bond (Lewis acid) and (ii) with proton donor molecules; the pyridinium ion (Brønsted acid) [38].

Fig. 5 exhibits the infrared spectra of clay samples recorded after exposure to pyridine. The quantitative acidity data of the Brønsted and Lewis acid sites are given in Table 4.

On K10 spectrum, both the Brønsted and Lewis acidic sites are observed. They are characterized by bands at 1540 cm⁻¹ and 1455 cm⁻¹, respectively [39]. The band at 1490 cm⁻¹ is due to both Lewis and Brønsted type [40,41]. The Lewis acidity is mainly due to Al³⁺ cations present on clay mineral surface [42]; however, the Brønsted acidity is due to the interlayer hydrogen ion and structural hydroxyls group [43].

In contrast, no Brønsted sites are observed in K10-APTES sample which provides strong evidence that these sites contribute to grafting the APTES molecules. On the other hand, the Lewis acidity is quite weak because the APTES coordinated to the Al³⁺ cations hides the Lewis acidity of K10. From this, it can be concluded that the K10 surface is completely covered with APTES molecules.

In the case of K10-APTES-3Gly, it is noted that the bands assigned to Lewis and Brønsted acid sites are observed. The Lewis band is weaker compared with the one in K10. The presence of this band can be explained by the abandonment of some APTES molecules that were coordinated to Al³⁺ ions favoring participation in the amidation reaction. The negligible Brønsted band indicates that most OH terminated peptides are activated and participated in the amidation reaction.

The addition of iron to K10-APTES-3Gly increases the intensity of the band at 1445 cm⁻¹, which means an increase in the Lewis acidity, resulting in the domination of Lewis acid rather than the Brønsted one; however, it is still lower than the one of K10. This increase possibly

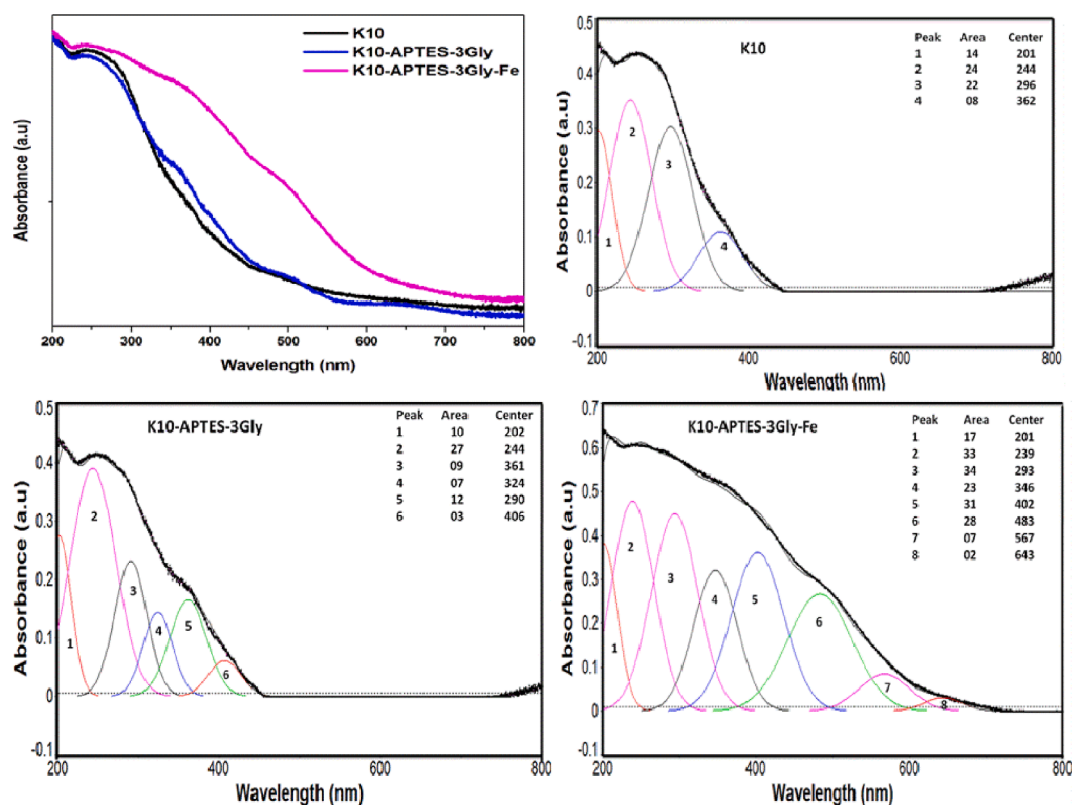


Fig. 6. RD/UV-Vis spectra of the prepared powders and their deconvolution.

Table 5
Optical properties of the prepared materials.

Catalysts	Eg(eV)	Absorption edge wavelength (nm)
K10	3.03	409
K10-APTES-3Gly	2.77	447
K10-APTES-3Gly-Fe	2.03	611

explains by the coordination of pyridine, through its sole pair of electrons on nitrogen atom, to Lewis acid center, e.g., Fe^{+2} cations complexed with 3Gly.

Therefore, it can be concluded that the CR degradation over the K10-APTES-3Gly-Fe used in this study is mainly attributed to the Lewis acidity.

3.7. RD/UV-Vis analysis

Fig. 6 shows the RD/UV-Vis spectra of the prepared materials. All the materials showed a strong absorption in the UV region (around 200–350 nm), linked to the K10. The presence of APTES, 3Gly and Fe species in the functionalized K10 led to an enhancement of the absorption in the visible region of the spectrum, especially in the case of the K10-APTES-3Gly-Fe. The deconvolution of all RD/UV-Vis spectra is shown in Fig. 6. Significant absorptions are noted in the intervals: 201–202 nm, 239–244 nm, 290–296 nm and 361–362 nm. They can be related to the titanium and iron species present in the octahedral layer of montmorillonite [44]. Generally, d – d transitions of Fe^{3+} ions are probable between 350 nm and 550 nm [45]. However, the band in the range 239–244 nm is linked to isolated Fe^{3+} ions in tetrahedral coordination, whereas the peak around 290–296 nm is related to the presence of mononuclear Fe^{3+} ions in octahedral coordination [45]. The characteristic peak of iron ions in small oligonuclear Fe_xO_y clusters was detected around 361–362 nm.

In the case of K10-APTES-3Gly-Fe, the presence of more bands in the

visible region (402 nm, 483 nm, 567 nm, 643 nm) may be attributed to others forms of iron species: $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$, the bulky Fe_2O_3 clusters [46] and polymeric species [47].

In this way, the UV-Vis spectroscopy provides evidences for anchoring APTES, Gly and Fe on K10.

The optical features of the materials under study were also checked. Absorption was calculated using equation (6), where Eg is the band gap energy. The band gap values and the absorption band are shown in Table 5.

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \quad (6)$$

The results indicate that K10-APTES-3Gly and K10-APTES-3Gly-Fe materials present a large shift to the red direction for the adsorption of the edge (See Fig. 6), and the band gap energies are situated between 2.77 and 2.03 eV less than modified K10 (3.03 eV).

4. Catalytic tests

4.1. CR photocatalytic oxidation

The catalytic performances of K10-APTES-3Gly-Fe catalyst were investigated following the CR degradation by Fenton, photocatalysis and photo-Fenton reactions in aqueous phase. The generated HO radicals by these processes break azo bonds ($-\text{N}=\text{N}-$) in CR previously adsorbed on the catalyst, resulting in the decolorization of the dye solution.

It well known that K10 has a significant adsorbent behavior, hence a study of the adsorption properties of K10-APTES-3Gly-Fe was done.

Fig. 7-a presents the kinetics of the CR adsorption by the catalyst. The latter shows that the adsorption-desorption equilibrium is reached after 30 min of reaction with an adsorption rate of 45%. Therefore, the system was let 30 min to reach the adsorption equilibrium before each catalytic reaction.

According to Fig. 7-b, the heterogeneous Fenton reaction ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$

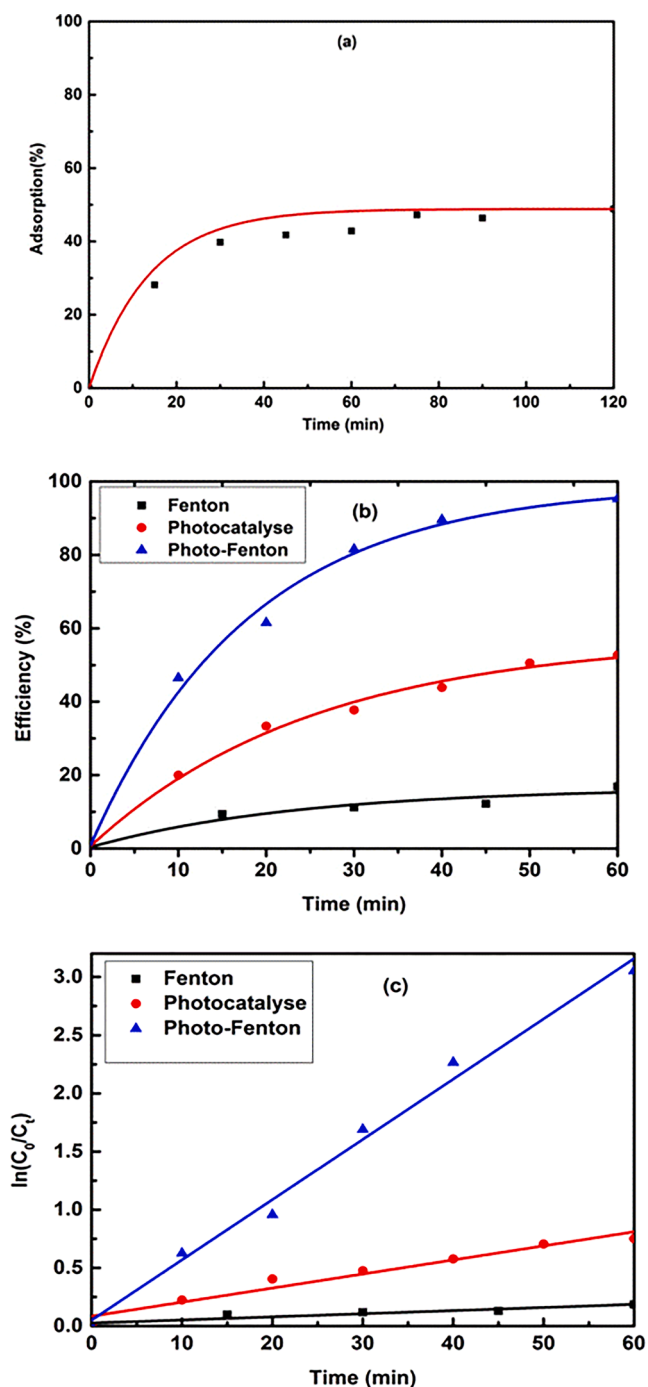


Fig. 7. The kinetics of (a) adsorption, (b) CR degradation efficiency in the presence of K10-APTES-3Gly-Fe catalyst in the various AOPs, (c) $\ln(C_0/C_t)$ as a function of treatment time of the various AOPs.

⁺) does not appear to be very effective, because after 60 min of reaction, a large amount of dye has not been degraded yet (around 83 %), and even after 90 min of reaction no considering change is observed (See Figure S3). Unlike photocatalysis which keeps only 47 %, it is concluded that the formation of hydroxyl radicals by H_2O_2 decomposition catalyzed by ferrous ions, in the Fenton process, seems less effective. Higher degradation efficiency was observed for photo-Fenton reaction where the degradation reached 95 %. This is probably due to the enhancement in HO production in the photo-Fenton process because of the combination of photocatalysis with the Fenton system.

These results indicate that photo-Fenton reaction is the most efficient

Table 6

Photodegradation kinetics data: the k_{app} , half-livetime ($t_{1/2}$) and R^2 values for different AOPs.

Reaction	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Fenton	$0.00239 \pm 2.8 \times 10^{-4}$	289.96	0.922
Photocatalysis	0.01209 ± 0.0011	57.32	0.948
Photo-Fenton	0.05178 ± 0.0025	13.38	0.987

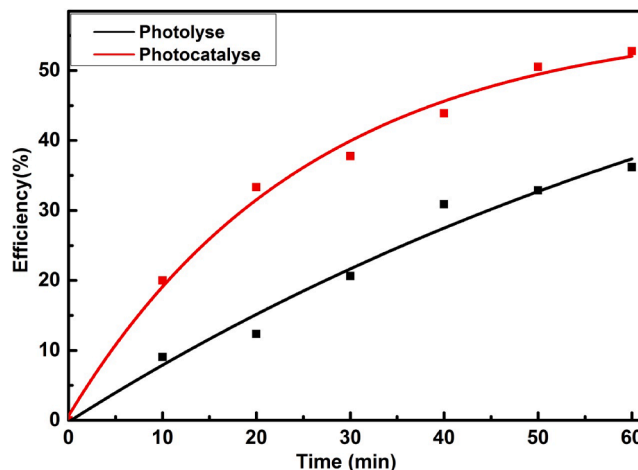


Fig. 8. CR degradation by photocatalysis and photolysis.

reaction for CR degradation. Note that the iron leaching rate in this reaction did not exceed 9 %. This indicates that the reaction is heterogeneous since the rate of leaching is almost negligible.

The rate of reaction was determined from the first-order kinetics. The k_{app} and R^2 values of all AOPs reactions were determined from the $\ln(C_0/C_t)$ as presented in Fig. 7-c. The measured apparent rate constant K_{app} and half-life $t_{1/2}$ (equation (7)) values for of all AOPs reactions were given in Table 6

$$\text{Half - life : } t_{1/2} = 0.693 / K_{app} \quad (7)$$

As shown in Table 6, the correlation coefficient (R^2) was determined to be nearly $R^2 \approx 0.92-0.987$ which indicates the suitability of the first-order reaction. It can be seen that the lower degradation rate of the dye was observed in Fenton reaction (20 %) with an apparent constant rate of 0.00239 min^{-1} and half-life time of 289.96 min. The use of photocatalysis reaction leads to an increase of the apparent constant rate of more than 5 times to be 0.012 min^{-1} and a decrease of the half-life time to 57.32 min. The large improvement in the degradation degree (95 %) obtained in photo-Fenton reaction leads to an increase of the apparent constant rate to be 0.0517 min^{-1} and a decrease of the half-life time to 13.38 min.

4.2. Comparison between two reactions in the presence and in the absence of the catalyst:

A comparison between the two processes photocatalysis and photolysis was established in order to highlight the effect of the catalyst. The photocatalysis took place in the presence of the catalyst K10-APTES-3Gly-Fe, the pollutant and UV radiation, while photolysis occurred only in the presence of CR and UV radiation. Fig. 8 shows that the photocatalysis process (53 %) is better than photolysis (36 %). The presence of the catalyst enhanced the degradation efficiency by 17 % because the degradation in the photocatalysis process occurred by means of both UV radiation and hydroxyl radicals generated by the catalyst. While at photolysis, degradation took place only by UV radiation.

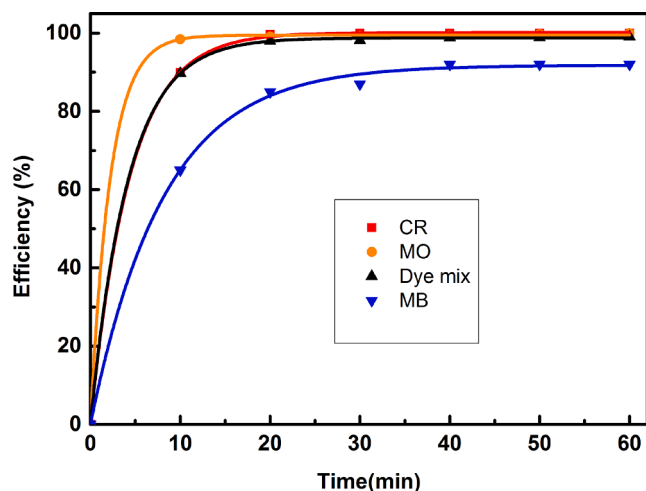


Fig. 9. The kinetics of degradation efficiency of various dyes in the presence of K10-APTES-3Gly-Fe catalyst.

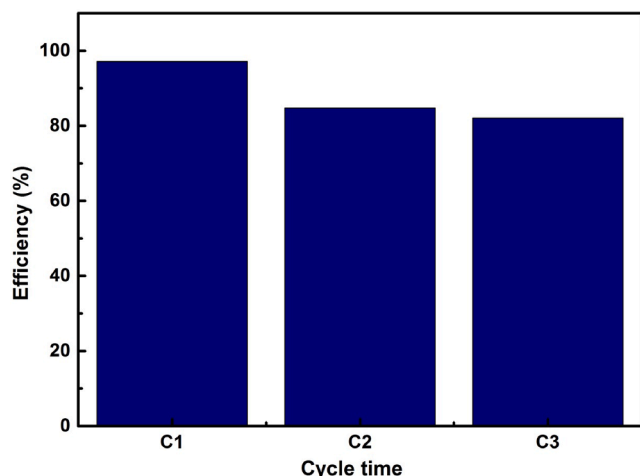


Fig. 10. Cycling runs in CR degradation in the presence of K10-APTES-3Gly-Fe.

4.3. Degradation efficiency of different dyes using a lamp with wavelength 350 nm

The degradation of the dyes (CR, Methyl Orange (MO), Methylene Blue (MB) and the mixture of all these colors (Dye mix) at 3.52×10^{-5} M) under UV-Visible irradiations (350 nm, 100 W) was studied.

The curves in Fig. 9 show that the degradation occurred in two stages; a first fast and a second slow. During the first ten minutes, 100 % of the MO degradation rate was reached; the same rate was reached in twenty minutes by CR and the mixture of dyes. More than 85 % of the degradation rate by MB was reached in thirty minutes. MO was the fastest dye to degrade, then both CR and the mixture of dyes, while MB was the slowest and the least degraded. These results can be explained based on the nature of these dyes' charge and structure, as MO and CR are both azo and anionic dyes, which help for their good absorption and then decomposition. The molar weight of CR is almost the double of the molar weight of MO and this may explain the rapid decomposition of the MO color compared to CR.

In contrast, MB is a cationic dye. There can be repulsion between this molecule and the catalyst leading to less absorption and thus less decomposition.

Table 7

AAS quantification of released Fe ions during the recycling experiment.

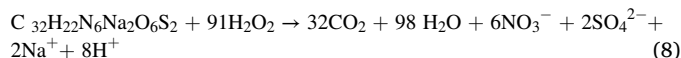
Cycle time	Fe (%)	pH t_0	t_f
Cycle 1	7	7.64	4.71
Cycle 2	9	6.43	4.89
Cycle 3	7.5	6.63	4.83

4.4. Photocatalyst stability

The stability and reusability of K10-APTES-3Gly-Fe photocatalyst was investigated until 3 cycles in the same conditions of photo-Fenton reaction. After each run, the catalyst was separated and washed with acetone and dried at 40 °C to be reused for the next run. As it can be observed in Fig. 10, the degradation efficiency of K10-APTES-3Gly-Fe slightly decreased after the first cycle with about 13 % and after the third run about 15 %, indicating an acceptable recycling stability. The decrease of the degradation efficiency can be explained by the leaching of some iron ions from the surface of the catalyst.

In order to understand these results, the AAS quantification of Fe ions release during the recycling experiment was taken after each cycle.

Table 7 presents the initial and final pH of each run as well as the released Fe ions from the catalyst after each cycle. The results presented in Table 7 reveal that the Fe ions are found at low quantities during the 3 cycles. A significant decrease in pH can also be observed. This decrease can be attributed to the formation of some acidic products like H^+ in the final solution due to the mineralization of CR dye (See equation (8)).



In order to have a better understanding of the photocatalyst state, the same tests (three cycles) were performed in an aqueous suspension without CR compound. The XRD and FTIR spectra of the catalyst were recorded after the 3rd cycle.

The XRD pattern (Figure S4) of the K10-APTES-3Gly-Fe photocatalyst after the 3rd cycle reveals the preservation of the phase and the structure of this material. However, the intensity decrease (to the half) of the basal peak suggests the partial disruption of the layered structure of the clay. In addition, the shift of the basal peak towards the higher angles can be related to the leaching of the interlayer APTES molecules.

Figure S5 shows the FTIR spectra of K10-APTES-3Gly-Fe before its use for photo-degradation and after the 2nd and 3rd cycle of photo-degradation. A significant decrease is observed in the band 1530 cm^{-1} attributed to the bending vibrations of the N – H bond (due to both 3Gly and APTES molecules). In contrast, a significant increase is observed in the bands at 2939 and 2891 cm^{-1} , respectively, due to the symmetric and antisymmetric CH_2 stretching mode of the APTES backbone. Moreover, a new band arose at 2939 cm^{-1} indicating CH_3 formation [48].

These results can be explained as follows:

- The small rate of Fe ions leaching proves that the complex is sufficiently stable. It can be concluded that the external MMT layers (where Fe(II)-3Gly complexes are immobilized) are the first ones detached from the structure leading to a decrease in both 1530 cm^{-1} band and basal peak.
- When the layers containing Fe(II)-3Gly are removed, the protected APTES molecules are directly exposed to the UV irradiations leading to the degradation of amine group which explains the significant increase observed in the bands at 2939 and 2891 cm^{-1} and the appearance of the 2939 cm^{-1} band. The decrease of these bands observed in FTIR spectrum of K10-APTES-3Gly-Fe photocatalyst after the 3rd cycle suggests the degradation of CH_x bonds [49,50].

Table 8
Antibacterial activity of K10, K10-APTES, K10-APTES-3Gly and K10-APTES-3Gly-Fe.

Sample	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 8739)			<i>Micrococcus luteus</i> (ATCC 9341)		
	Initial diameter (mm)	Final inhibition zone diameter (mm)	Diffusion (mm)	Initial diameter (mm)	Final inhibition zone diameter (mm)	Diffusion (mm)
K10	6	6	0	6	6	0
K10-APTES	6	6	0	6	6	0
K10-APTES-3Gly	6	6	0	6	6	0
K10-APTES-3Gly-Fe	6	18	12	6	16	10

5. Full factorial experimental

In this paper the full factorial design technique was employed to study the photo-Fenton degradation of CR dye. This technique permits the prediction and hence the identification of the operational factors effects and their interactions at once. All details are presented in [Supplementary Materials](#).

Table S3 indicates that the main factors C (pH), E (Time), D ([CR]) and the interactions CD and AB are terms of the significant model. The model showed a high coefficient of the determination values ($R^2 = 0.9023$ and $\text{Adj-}R^2 = 0.8406$).

[Figure S6](#) indicates that the most influencing effects compared to their absolute values are the pH, the time, [CR], the H_2O_2 volume, and slightly the weight of the catalyst so that $\text{pH} > [\text{CR}] > \text{time} > V_{\text{H}_2\text{O}_2} > \text{weight catalyst}$. For binary interactions, we noticed two important negative effects on the dye degradation: the catalyst weight with the H_2O_2 volume and the CR concentration with the pH.

The solution pH turns out to be an essential factor in monitoring CR photodegradation since it can have an impact on both catalyst and CR in solution.

The results reveal that the CR degradation efficiency on K10-APTES-3Gly-Fe is significantly improved with the pH increase.

At lower pH values (2–4), the CR monomers are partially self-association as anionic dimers in a face-to-face arrangement to minimize their hydrophobic interaction with water. Moreover, dye molecules in acidic or highly acidic pH ranges tend to aggregate and form tautomerism state. While in the pH range 6–10 the aggregation did not occur and its hydrophilicity and solubility increase. For these reasons,

the efficiency of photocatalytic degradation was better in the neutral and alkaline pH range [22,51].

Also, at a low pH, holes are the major oxidation species while hydroxyl radicals are considered to be the predominant species at neutral and high pH. Because in the acidic medium (pH = 3) a higher number of HO species is recombined to form H_2O_2 .

6. Antibacterial activity

The antibacterial activity of K10, K10-APTES, K10-APTES-3Gly and K10-APTES-3Gly-Fe against Gram-positive (G +) and Gram negative (G –) bacteria was investigated using *Micrococcus luteus* (ATCC 9341) and *Escherichia coli* (ATCC 8739), which were chosen as typical representatives of these bacteria.

The mean values of the final inhibition zone diameter which was determined by the agar diffusion method are given in [Table 8](#). It can be seen that K10-APTES-3Gly-Fe showed a high and similar antibacterial activity against Gram-negative and Gram-positive bacteria with a mean inhibition zones larger than 9 mm. However, K10, K10-APTES and K10-APTES-3Gly did not show any antibacterial activity, with a final inhibition zones same as the initial one and equal to 6 mm. These results were confirmed by the other quantitative study of antibacterial activity of the most effective sample, K10-APTES-3Gly-Fe, which was expressed in terms of inhibition ratio. As shown in [Fig. 11](#), K10-APTES-3Gly-Fe presents a quite high inhibition ratio (all above 70% against both used bacteria) with the maximum achieved 87% at 12 h against *Escherichia coli*, thus it can be concluded that the antibacterial activity can be related to the release of Fe and the interaction of these ions. In fact,

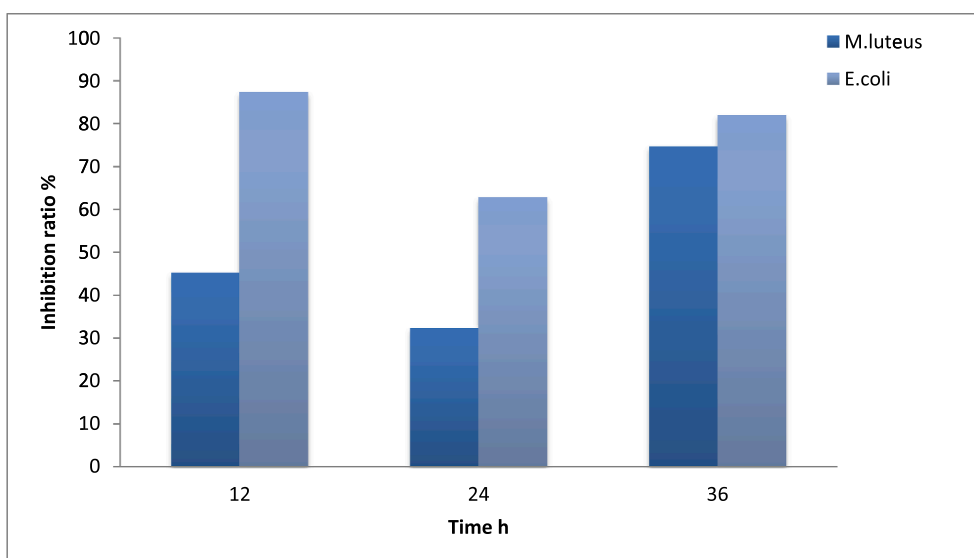


Fig. 11. Quantitative evaluation of inhibition ability of K10-APTES-3Gly-Fe against *Escherichia coli* (ATCC 8739) and *Micrococcus luteus* (ATCC 9341).

Maryam Moosavi [52] indicated that some modified montmorillonite also showed antibacterial effect which might be resulted from physical interaction with bacteria and causing the penetration or rupturing of the cell which can lead to poisoning or nutrient deprivation. The same trend was reported by Chao Qin et al. [53].

7. Conclusion

A novel multifunction hybrid material (K10-APTES-3Gly-Fe) was synthesized by complexing iron with 3Gly modified K10. The results of FTIR confirmed the successful grafting of APTES linker. XRD analysis showed the development in clay structure at each synthesis step. The iron presence in the catalyst is confirmed by EDS and estimated to 1.6 % wt K10-APTES-3Gly-Fe by AAS.

The K10-APTES-3Gly-Fe catalyst exhibited a high photocatalytic performance in the photo-Fenton process compared to other AOPs.

Thanks to the factorial design of experiment, it was possible to highlight the main influence parameters and the interactions between the different factors of the CR efficiency degradation by the photo-Fenton process.

Moreover, the K10-APTES-3Gly-Fe showed good inhibition properties over the growth of *Micrococcus luteus* and *Escherichia coli* measured by the disk susceptibility and the percentage of inhibition, whereas K10, K10-APTES and K10-APTES-3Gly samples did not show any antibacterial activity.

To this end, our findings demonstrated that the prepared multifunctional composite is a promising material with an application potential for wastewater treatment.

CRedit authorship contribution statement

Mekidiche M: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation. **Khalidi K:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Writing – original draft. **Nacer A:** Methodology, Validation, Investigation. **Boudjema S:** Formal analysis, Validation, Writing – review & editing. **Ameur N:** Investigation, Validation, Writing – review & editing. **Lerari-Zinai D:** Project administration, Supervision. **Bachari K:** Project administration. **Choukchou-Braham A:** Resources, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We are grateful to the financial support of the National Research Fund (DGRSDT).

We thank Dr. S. Sam, a researcher in Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE), for her valuable suggestions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151097>.

References

- [1] C. Sanchez, K.J. Shea, S. Kitagawa, Recent progress in hybrid materials science, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 471–472.
- [2] M. Massaro, C.G. Colletti, G. Lazzara, S. Riela, The use of some clay minerals as natural resources for drug carrier applications, *J. Functional Biomaterials* 9 (2018) 58.
- [3] M. Asgari, U. Sundararaj, Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 228–238.
- [4] S. Maisanaba, R. Guzmán-Guillén, M. Puerto, D. Gutiérrez-Praena, N. Ortuño, Á. Jos, In vitro toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay nanocomposite intended for food packaging applications, *J. Hazard. Mater.* 341 (2018) 313–320.
- [5] G.B.B. Varadwaj, K. Parida, V.O. Nyamori, Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic–organic hybrid materials for various applications: a brief overview, *Inorg. Chem. Front.* 3 (2016) 1100–1111.
- [6] C. Pereira, S. Patrício, A.R. Silva, A.L. Magalhães, A.P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 570–579.
- [7] L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 292–295.
- [8] S. Maisanaba, N. Ortuño, M. Jordá-Beneyto, S. Aucejo, Á. Jos, Development, characterization and cytotoxicity of novel silane-modified clay minerals and nanocomposites intended for food packaging, *Appl. Clay Sci.* 138 (2017) 40–47.
- [9] K. Wang, S. Sun, B. Ma, F. Dong, T. Huo, X. Li, Y. Zhao, H. Yu, Y. Huang, Construction and characterization of a nanostructured biocatalyst consisting of immobilized lipase on aminopropyl-functionalized montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 183 (2019), 105329.
- [10] W. Li, L. Sun, L. Pan, Z. Lan, T. Jiang, X. Yang, J. Luo, R. Li, L. Tan, S. Zhang, Dendrimer-like assemblies based on organoclays as multi-host system for sustained drug delivery, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 88 (2014) 706–717.
- [11] M. Huskić, M. Žigon, M. Ivanković, Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts, *Appl. Clay Sci.* 85 (2013) 109–115.
- [12] Z. Huang, P. Wu, B. Gong, Y. Dai, P.-C. Chiang, X. Lai, G. Yu, Efficient removal of Co²⁺ from aqueous solution by 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized montmorillonite with enhanced adsorption capacity, *PLoS ONE* 11 (2016), e0159802.
- [13] V. Tobilko, L. Spasonova, I. Kovalchuk, B. Kornilovych, Y. Kholodko, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions by amino-functionalized clay minerals, *Colloids Interfaces* 3 (2019) 41.
- [14] S.P. Chavan, G. Bishwa Bidita Varadwaj, K.M. Parida, B.M. Bhanage, Solvent-Switchable Regioselective Synthesis of Aurones and Flavones Using Palladium-Supported Amine-Functionalized Montmorillonite as a Heterogeneous Catalyst, *ChemCatChem* 8 (2016) 2649–2658.
- [15] S. Sultana, G. Borah, P.K. Gogoi, Mont-K10 Supported Fe (II) Schiff-Base Complex as an Efficient Catalyst for Hydrogenation of Ketones, *Catal. Lett.* 149 (2019) 2142–2157.
- [16] C.C. Nascimento, G.R. Andrade, E.C. Neves, C.D.A.E.S. Barbosa, L.P. Costa, L. S. Barreto, I.F. Gimenez, Nanocomposites of CdS nanocrystals with montmorillonite functionalized with thiourea derivatives and their use in photocatalysis, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21992–22000.
- [17] S. Wang, Y. Hou, S. Zhang, J. Li, Q. Chen, M. Yu, W. Li, Sustained antibacterial activity of berberine hydrochloride loaded supramolecular organoclay networks with hydrogen-bonding junctions, *J. Mater. Chem. B* 6 (2018) 4972–4984.
- [18] J. Heller, M. Ončák, N.K. Bersenkovitsch, C. van der Linde, M.K. Beyer, Infrared multiple photon dissociation of cesium iodide clusters doped with mono-, di- and triglycine, *Eur. J. Mass Spectrom.* 25 (2019) 122–132.
- [19] C. Yaddaden, M. Benamar, N. Gabouze, M. Berouaken, M. Ayat, Investigations on mercury ion detection in aqueous solution by triglycine surface activated porous silicon nanowires, *Phys. E* 108 (2019) 147–152.
- [20] W. Guo, R. Chen, Y. Liu, M. Meng, X. Meng, Z. Hu, Z. Song, Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co (II), *Colloids Surf. A* 436 (2013) 693–703.
- [21] S.Z. Begum, N.S.M. Nizam, A. Muhamad, M.I. Saiman, K.A. Crouse, M.B. Abdul Rahman, Imidazole-rich copper peptides as catalysts in xenobiotic degradation, *PLoS ONE* 15 (2020), e0238147.
- [22] Z.L. Yaneva, N.V. Georgieva, Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies, *Rev. Int. Rev. Chem. Eng.* 4 (2012) 127–146.
- [23] L.S. Clinical, Institute, Performance standards for antimicrobial susceptibility testing, in, *Clinical and Laboratory Standards Institute Wayne, PA*, 2017.
- [24] T. Li, O. Lin, Z. Lu, L. He, X. Wang, Preparation and characterization of silver loaded montmorillonite modified with sulfur amino acid, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 386–395.
- [25] A. Motawie, M. Madany, A. El-Dakrory, H. Osman, E. Ismail, M. Badr, D. El-Komy, D. Abulyazied, Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers, *Egypt. J. Pet.* 23 (2014) 331–338.
- [26] A.d.M.F. Guimarães, V.S.T. Ciminelli, W.L. Vasconcelos, Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 410–414.
- [27] R. Vijayaragavan, S. Mullainathan, M. Balachandramohan, N. Krishnamoorthy, S. Nithiyantham, S. Murugesan, V. Vanathi, Mineralogical characterization studies on unburnt ceramic product made from rock residue additives by FT-IR spectroscopic technique, in, *Int. J. Modern Phys. Conference Series, World Scientific* (2013) 62–70.
- [28] M. Raji, M.E.M. Mekhzoum, D. Rodrigue, R. Bouhfid, Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites, *Compos. B Eng.* 146 (2018) 106–115.
- [29] N. Miletic, L.-T.T. Fahriansyah, K. Nguyen, Loos, Formation, topography and reactivity of *Candida antarctica* lipase B immobilized on silicon surface, *Biocatal. Biotransform.* 28 (2010) 357–369.

- [30] V.K. Hsiao, J.R. Waldeisen, Y. Zheng, P.F. Lloyd, T.J. Bunning, T.J. Huang, Aminopropyltriethoxysilane (APTES)-functionalized nanoporous polymeric gratings: fabrication and application in biosensing, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4896–4901.
- [31] M.T. Caccamo, G. Mavilia, L. Mavilia, P. Calandra, D. Lombardo, S. Magazù, Thermal investigation of montmorillonite/BSA by fourier transform infrared spectroscopy measurements, *AIMS Biophysics* 7 (2020) 436–451.
- [32] K. Khaldi, S. Sam, A. Lounas, C. Yaddaden, N.-E. Gabouze, Comparative investigation of two methods for acetylcholinesterase enzyme immobilization on modified porous silicon, *Appl. Surf. Sci.* 421 (2017) 148–154.
- [33] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 629–654.
- [34] P.T. Bertuoli, D. Piazza, L.C. Scienza, A.J. Zattera, Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 46–51.
- [35] M. Asgari, A. Abouelmagd, U. Sundararaj, Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 439–448.
- [36] K. Peng, L. Fu, H. Yang, J. Ouyang, Perovskite LaFeO₃/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–10.
- [37] S.O. Vilela, M.A. Soto-Oviedo, A.P.F. Albers, R. Faez, Polyaniline and mineral clay-based conductive composites, *Mater. Res.* 10 (2007) 297–300.
- [38] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, *Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 16–28.
- [39] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Investigation of the effect of VO_x/ZrO₂ structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation, *RSC Adv.* 6 (2016) 110375–110382.
- [40] N. Venkatesha, Y. Bhat, B.J. Prakash, Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol, *RSC Adv.* 6 (2016) 45819–45828.
- [41] V. Taberero, C. Camejo, P. Terreros, M.D. Alba, T. Cuenca, Silicoaluminates as “support activator” systems in olefin polymerization processes, *Materials* 3 (2010) 1015–1030.
- [42] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumaoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay, *RSC Adv.* 5 (2015) 29167–29178.
- [43] N. Lucas, A.S. Naggure, L. Gurrara, P. Gogoi, S. Chilukuri, Efficacy of clay catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural in biphasic medium, *J. Porous Mater.* 27 (2020) 1691–1700.
- [44] N. Ameur, G. Ferouani, Z. Belkadi, R. Bachir, J.J. Calvino, A. Hakkoum, A novel approach for the preparation of silver nanoparticles supported on titanate nanotubes and bentonite-application in the synthesis of heterocyclic compound derivatives, *Mater. Res. Express* 6 (2019), 125051.
- [45] J. Pérez-Ramírez, M.S. Kumar, A. Brückner, Reduction of N₂O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior, *J. Catal.* 223 (2004) 13–27.
- [46] O. Sil'Chenkova, V. Korchak, V. Matyshak, The mechanism of low-temperature ammonia oxidation on metal oxides according to the data of spectrokinetic measurements, *Kinet. Catal.* 43 (2002) 363–371.
- [47] N. Ameur, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, A green route to produce adipic acid on TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposites, *J. Chin. Chem. Soc.* 64 (2017) 1096–1103.
- [48] A. Suddai, P. Nuengmatcha, P. Sricharoen, N. Limchoowong, S. Chanthai, Feasibility of hard acid–base affinity for the pronounced adsorption capacity of manganese (ii) using amino-functionalized graphene oxide, *RSC Adv.* 8 (2018) 4162–4171.
- [49] D. Meroni, L. Lo Presti, G. Di Liberto, M. Ceotto, R.G. Acres, K.C. Prince, R. Bellani, G. Soliveri, S. Ardizzone, A close look at the structure of the TiO₂-APTES interface in hybrid nanomaterials and its degradation pathway: An experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 430–440.
- [50] F. Cheng, S.M. Sajedin, S.M. Kelly, A.F. Lee, A. Kornherr, UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO₂ nanoparticles, *Carbohydr. Polym.* 114 (2014) 246–252.
- [51] L. Nadjia, E. Abdelkader, B. Ahmed, Photodegradation study of Congo Red in aqueous solution using ZnO/UV-A: Effect of pH and band gap of other semiconductor groups, *J. Chem. Eng. Process. Technol.* 2 (2011) 1–9.
- [52] M. Moosavi, Bentonite clay as a natural remedy: a brief review, *Iranian J. Public Health* 46 (2017) 1176.
- [53] C. Qin, C. Chen, C. Shang, K. Xia, Fe³⁺-saturated montmorillonite effectively deactivates bacteria in wastewater, *Sci. Total Environ.* 622 (2018) 88–95.

قدرة البيبتيدات على تكوين مركبات مستقرة مع أيونات المعادن تشكل نقطة انطلاق ملحوظة لتطوير المحفزات. في هذه الرسالة، كان هدفنا تخليق مواد هجينة جديدة من خلال تفعيل سطح الـمونت موريلونيت (Mt) بواسطة البيبتيدات، وعلى وجه الخصوص تريجليسين (GGG) وجليسيل-جليسيل-هستيدين (GGH) المعروفة بقدرتها على تكوين مركبات مع أيونات معدنية متنوعة. لتحقيق هذا الهدف، تم استخدام عملية متعددة الخطوات، متوافقة مع ظروف لطيفة مطلوبة لتثبيت البيبتيدات على سطح الـ Mt. تم زرع طبقة كثيفة من مجموعات الأمين عبر عملية السيليلة لمركب الـ APTES على سطح الـ Mt. تم تحويل نهايات البيبتيدات الحمضية إلى إستر السوكسينيميديل. تفاعل سطح الـ Mt، الذي يحمل الآن مجموعات الأمين، مع إسترات البيبتيدات الفعالة، مما سمح بتثبيتها تثبيثاً تكافلياً من خلال تكوين روابط الأמיד. في كل خطوة من خطوات التفعيل، تم توصيف السطح بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء مع التحويل الفوري (FT-IR)، وتفرغ الغاز وامتصاص النيتروجين، والتحليل الحراري التحليلي (ATG-DTG)، والمجهر الإلكتروني بالمسح مع تحليل الأشعة السينية المنتشرة بالطاقة (SEM-EDX)، وطيف الانعكاس المتناثر (UV-RD). تم تأكيد تشكيل مركبات أيونات المعادن على سطح الـ Mt المفعل بواسطة GGG أو GGH بواسطة تحليل الامتصاص الذري (AAS) وتحليل الأشعة السينية المنتشرة (EDX).

تم تقييم النشاط الحفاز للمحفزات المحضرة فيما يتعلق بنسبة كفاءة تبييض صبغة Congo red في محلول مائي، باستخدام ثلاثة أنواع من عمليات الأكسدة المتقدمة: الطريقة الفنتون غير الهجينة، والفوتوكاتاليز، وطريقة الفوتو-فنتون.

أظهرت نتائجنا بشكل واضح أن المحفزات المحضرة تمثل مواداً واعدة بإمكانها تحقيق تطبيقات قوية في معالجة مياه الصرف.

Résumé

La capacité des peptides à former des complexes stables avec les ions métalliques constitue un point de départ remarquable pour le développement de catalyseurs. Dans cette thèse, notre objectif était de synthétiser de nouveaux matériaux hybrides par la fonctionnalisation de la surface de la montmorillonite (Mt) avec des peptides, notamment la triglycine (GGG) et la glycyglycyl-histidine (GGH), reconnus pour leur capacité à complexer divers ions métalliques. Pour ce faire, un processus en plusieurs étapes, compatible avec des conditions douces nécessaires à l'immobilisation des peptides sur la surface de la Mt, a été employé. Une couche dense de groupes amines a été greffée par silylation de l'APTES à la surface de la Mt. Les terminaisons acides des peptides ont été transformées en succinimidyle ester par une réaction d'activation. La surface de la Mt, désormais dotée de groupes amines, a réagi avec les esters actifs présents dans les peptides, permettant ainsi leur immobilisation covalente par la formation de liaisons amides. À chaque étape de la fonctionnalisation, la surface a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), diffraction des rayons X (DRX), adsorption-désorption de N₂, thermogravimétrie analytique (ATG-DTG), microscopie électronique à balayage (MEB-EDX), et réflectance diffuse (UV-RD). La complexation des ions métalliques (Fe, Ni, Co, Cu) à la surface de la Mt fonctionnalisée par la GGG ou la GGH a été confirmée par les analyses SAA et EDX.

L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été évaluée en termes de pourcentage d'efficacité de décoloration du colorant rouge Congo (CR) dans une solution aqueuse, en utilisant trois types de procédés d'oxydation avancée : le procédé Fenton (Fenton-like) hétérogène, la photocatalyse et le procédé photo-Fenton.

Nos résultats ont clairement démontré que les catalyseurs préparés représentent des matériaux prometteurs avec un fort potentiel d'application dans le traitement des eaux usées.

Abstract

The ability of peptides to form stable complexes with metal ions constitutes a remarkable starting point for catalyst development. In this thesis, our goal was to synthesize new hybrid materials by functionalizing the surface of montmorillonite (Mt) with peptides, notably triglycine (GGG) and glycyglycyl-histidine (GGH), known for their capacity to complex various metal ions. To achieve this, a multi-step process, compatible with mild conditions required for peptide immobilization on the Mt surface, was employed. A dense layer of amine groups was grafted through the silylation of APTES onto the Mt surface. The carboxyl terminations of the peptides were converted into succinimidyl esters through an activation reaction. The Mt surface, now featuring amine groups, reacted with the active esters in the peptides, allowing for their covalent immobilization through the formation of amide bonds. At each functionalization step, the surface was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, analytical thermogravimetry (ATG-DTG), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDX), and diffuse reflectance spectroscopy (UV-RD). The complexation of metal ions (Fe, Ni, Co, Cu) on the surface of Mt functionalized with GGG or GGH was confirmed by atomic absorption spectroscopy (AAS) and EDX analyses. The catalytic activity of the prepared catalysts was assessed in terms of the percentage of Congo Red dye (CR) decolorization efficiency in an aqueous solution, using three types of advanced oxidation processes: heterogeneous Fenton ((Fenton-like)), photocatalysis, and photo-Fenton.

Our results clearly demonstrated that the prepared catalysts represent promising materials with a strong potential for application in wastewater treatment.