



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**LAOUK IKRAM**

Sur le thème

---

**Préparation des catalyseurs hybrides organiques-inorganiques à  
base d'argile et l'étude de leur activité catalytique pour le  
traitement POA<sub>s</sub> du « Rouge Congo »**

---

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

|              |                     |            |                       |
|--------------|---------------------|------------|-----------------------|
| Président    | Mr HASSAINE Ridha   | MRB        | CRAPC                 |
| Encadrante   | Mme KHALDI Khadidja | MRB        | CRAPC                 |
| Examinatrice | Mme REKKAB Ilhem    | Professeur | Université de Tlemcen |
| Examinatrice | Mme AMEUR Nawel     | MCA        | ESGEE Oran            |

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

## *Dédicaces*

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

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui par leur amour, leur dévouement, leur patience, m'ont soutenu pendant le parcours de mes études.*

*Aux personnes les plus chères ;*

*Mes frères : Nassim et Alaa Eddine.*

*A mon fiancé Walid ;*

*Merci d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour pour donner le goût et du sens à ma vie. Je prie Dieu, le tout puissant pour qu'il vous donne bonheur et prospérité.*

*A mon grand-père et grand-mère pour leur amour, leur vocation et leur soutien.*

*Aussi à mon beau-père et belle-mère qui m'ont honoré par la présence.*

*A mes sœurs de cœur, « Kheira Tafiani », « Khadidja Zenagui », « Sarra Laoufi » et « Nadjat Medjahdaoui » pour la confiance mutuelle et les moments malheureux et heureux que nous ayons passé ensemble . Merci.*

*A tous mes collègues de la promotion surtout mes meilleures amies*

*« Sabrina Soufi » et « Hind Yadi ».*

*A toute la grande famille Laouk, en particulier je spécifie ma tante  
Nadia et mon cousin Abdel ghani.*

*Une pensée à ceux qui m'ont quitté vers la vie de l'au-delà et qui ne  
quitteront jamais mon cœur, que ma mère pleure et que mon père vénère.*

## *Remerciements*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie organique (LCSCO); sous la responsabilité de Monsieur Choukchou-Braham Nouredine, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.*

*Avant tout, je remercie sincèrement Madame Khaldi Khadidja, qui a encadré ce travail et m'a soutenu avec ses connaissances en matière, et ses précieux conseils.*

*J'exprime aussi toute ma gratitude au professeur, responsable du Master Madame Sumeya Merad-Bedrane pour sa sympathie, ses conseils, et son attention pour la réalisation de cette recherche.*

*Je remercie Monsieur Hassaine Ridha, maître de recherche B au centre de recherche CRAPC d'avoir accepté la présidence du jury.*

*Je tiens à remercier aussi, tous les membres de jury Madame « Rekkab Ilhem », professeure à l'université de Tlemcen et Madame « Ameer Nawel », maître de conférences A au ESGEE Oran et je leur suis très reconnaissante pour le temps qu'ils ont consacré pour lire et corriger mon travail.*

*Je remercie vivement Monsieur Abderrahim Choukchou-Braham, Professeur de l'université de Tlemcen pour ses conseils et je tiens à saluer sa grande disponibilité et sa grande courtoisie.*

*Pour avoir toujours été disponible pour des discussions, je remercie sincèrement Mr Mustapha Zerrouki.*

*Je remercie infiniment Madame Rabah Hafsa pour son soutien Pédagogique à qui je souhaite beaucoup de chance à l'avenir et mes dames Fatima Mokri et Soumia Oumiloude qui m'ont aidée pendant les analyses.*

*Un grand merci à Mr Bouzid Zakaria de L'unité URMER pour les analyses MEB.*

*Enfin, je tire chapeau à tous les membres du laboratoire LCSCC pour leur simplicité, et leurs encouragements et leur soutien et à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail d'une manière directe ou indirecte.*

*Sans oublier tous mes professeurs, qui m'ont formé, enseigné et qu'aujourd'hui c'est grâce à eux que je récolte le fruit de plusieurs années d'études.*

## ***Table des matières***

|                                                                                   |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale</b>                                                      | <b>1</b> |
| <b>Chapitre I : Synthèse bibliographiques</b>                                     |          |
| I-Introduction                                                                    | 3        |
| II-Les colorants                                                                  | 3        |
| II-1-Définition                                                                   | 3        |
| II-2-Aperçu sur le Rouge Congo                                                    | 3        |
| II-2-1-Structure                                                                  | 3        |
| II-2-2-Toxicité                                                                   | 4        |
| III-Les procédés d'oxydation avancée (POA)                                        | 4        |
| III-1-Procédé de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )                 | 5        |
| III-2-Procédé de photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) | 5        |
| III-3-Photocatalyse                                                               | 6        |
| IV-Les argiles                                                                    | 7        |
| IV-1-Structure et classification                                                  | 7        |
| IV-2-Propriétés physico-chimiques                                                 | 9        |
| IV-3-Interaction argile – (3- aminopropyl) triéthoxysilane (APTES)                | 9        |
| V-Conclusion                                                                      | 13       |
| <b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>                                        |          |
| I-Introduction                                                                    | 14       |
| II-Produits utilisés                                                              | 14       |
| III-Synthèse des catalyseurs à base d'argile                                      | 15       |
| a)-Fonctionnalisation de la K10 par APTES                                         | 15       |
| b)-Immobilisation de Sc-APTES-K10                                                 | 15       |
| c)-Synthèse du catalyseur final Fe-Sc-APTES-K10                                   | 15       |
| IV-Techniques de caractérisation des matériaux                                    | 16       |
| IV-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)                     | 16       |
| IV-2-Analyse thermique gravimétrique (ATG)                                        | 17       |
| IV-3-Adsorption/désorption d'azote                                                | 18       |
| IV-4-Diffraction des rayons X (DRX)                                               | 19       |
| IV-5-Microanalyse X couplée à la microscopie à balayage (MEB/EDX)                 | 20       |
| IV-6-Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)                                    | 20       |

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV-7-Analyse par spectroscopie UV-Visible solution                                                   | 22 |
| V-Tests catalytiques                                                                                 | 23 |
| • Modes opératoires                                                                                  | 23 |
| ✓ Fenton                                                                                             | 23 |
| ✓ Photocatalyse                                                                                      | 23 |
| ✓ Photo-Fenton (hybride)                                                                             | 23 |
| <b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>                                                       |    |
| I-Caractérisation des matériaux argileux                                                             | 25 |
| I-1-Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)                                              | 25 |
| I-2-Caractérisation par thermogravimétrie (ATG)                                                      | 26 |
| I-3-Caractérisation par adsorption d'azote                                                           | 27 |
| I-4-Caractérisation par diffraction des rayons (DRX)                                                 | 29 |
| I-5-Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée à la<br>microanalyse X (MEB/EDX) | 30 |
| II-Etude de la dégradation du Rouge Congo par POA <sub>s</sub>                                       | 32 |
| II-1-Résultats des tests catalytiques                                                                | 32 |
| II-2-Optimisation de la photo-dégradation du Rouge Congo par un plan factoriel<br>complet            | 35 |
| II-3-Test solaire                                                                                    | 38 |
| III-Conclusion                                                                                       | 39 |
| <b>Conclusion générale</b>                                                                           | 40 |
| <b>Références bibliographiques</b>                                                                   | 41 |

## ***Listes des figures***

**Figure I-1 :** Structure du Rouge Congo  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ .

**Figure I-2 :** Principe de la photocatalyse.

**Figure I-3 :** Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate de type 2/1.

**Figure I-4 :** Schéma simplifié d'un réseau imbriqué formé entre les plaquettes de nanosilicate limitant le mouvement des molécules de silane dans les espaces intercalaires à des concentrations élevées.

**Figure I-5:** Illustration schématique de la formation de catalyseurs  $[M (Si-NH_2-DPED)Cl_2]$  appliqué à l'oxydation du cyclohexane.

**Figure I-6 :** Illustration schématique de la formation des mono catalyseurs (Pd-Sc-ASMNP<sub>S</sub>).

**Figure II-1 :** Spectromètre infrarouge Agilent Cary 600 séries.

**Figure III-2:** Courbe d'étalonnage.

**Figure II-3:** Appareil d'absorption atomique Perkin Elmer A Analyst 300.

**Figure II-4:** Courbe d'étalonnage de l'absorption en fonction de concentration de Rouge Congo.

**Figure III-1:** Spectre IRTF de chaque étape de synthèse.

**Figure III-2 :** Courbes ATG de K10 pur et fonctionnalisés en silane.

**Figure III-3:** Isothermes d'adsorption- désorption de l'azote(a) ; la distribution poreuse pour la méthode BJH (b) de la K10, APTES-K10, Sc-APTES-K10 et Fe-Sc-APTES-K10.

**Figure III-4 :** Diffractogrammes des échantillons.

**Figure III-5 :** Images au MEB de la montmorillonite K10 (a) et de Fe-Sc-APTES-K10 (b).

**Figure III-6 :** (a)-Cinétique d'adsorption, (b)- Performance catalytique de Fe-Sc-APTES-K10.

**Figure III-7 :** Dégradation du Rouge Congo par réactions photochimie et photolyse.

**Figure III-8 :** Performance catalytique de Fe-Sc-APTES-K10 sous irradiation solaire de différents colorants.

### ***Liste des tableaux***

**Tableau I-1** : Potentiels d'oxydation de quelque oxydants utilisés en milieu aqueux.

**Tableau II-1** : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

**Tableau III-1** : Caractéristiques texturales du matériau à base d'argile K10 modifiée.

**Tableau III-2** : Espaces basales des matériaux argileux.

**Tableau III-3** : Pourcentages massiques des éléments des deux matériaux K10 et Fe-Sc-APTES-K10.

**Tableau III-4** : Les conditions opératoires de différents procédés.

**Tableau III-5** : Rendements obtenus avec les différents catalyseurs lors de l'application des procédés d'oxydation avancée.

**Tableau III-6** : Facteurs et leurs domaines d'étude.

**Tableau III-7** : Plan factoriel  $2^4$  et réponses (Rendements %).

**Tableau III-8** : Quantification des effets et leurs interactions significatives.

## ***Abréviations***

**POA<sub>S</sub>** : Procédés d'Oxydation Avancée.

**EPA** : Agence américaine de Protection de l'Environnement.

**H-mont** : argile acidifiée.

**K10** : montmorillonite synthétique.

**APTES**: (3-aminopropyl) triethoxysilane.

**DPED**: benzyl (1,2-diphenylethanedione).

**Sc** : Salicyaldéhyde.

**FeCl<sub>2</sub>** : chlorure de fer.

**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**ATG** : Analyse thermique gravimétrique.

**BET** : Méthode de Brunauer, Emmett et Teller pour mesurer de la surface spécifique

**BJH** : Méthode de Barrett, Joyner et Halenda pour déterminer le volume total des pores, et la distribution de taille des pores.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage.

**EDX** : Spectrométrie à dispersion d'énergie.

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique.

***Introduction***

***Générale***

## *Introduction générale*

La protection de l'environnement et la remédiation des soucis d'environnement sont des défis primordiaux pour un développement durable et une meilleure qualité de vie. L'eau est indispensable à cette vie pour tout être humain, animal ou végétal. Elle est utilisée pour des fins domestiques, dans l'industrie et dans l'agriculture. C'est pourquoi la protection des ressources en eau et le traitement des eaux est devenue les principaux challenges de l'environnement du 21<sup>ème</sup> siècle.

Malgré l'épuration des eaux, et le traitement préalable des rejets industriels, certaines molécules non dégradables tels que les colorants organiques s'infiltrant dans la nature.

L'élimination de ces colorants se fait par l'adsorption, la coagulation, floculation, la précipitation et l'échange d'ions qui sont des procédés limités, d'où les chercheurs ont créé des procédés d'oxydations avancée (POA) plus efficaces. Ces derniers permettent la production d'un oxydant puissant et très réactif, qui est les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  en milieu aqueux à partir d'un réactif oxydant primaire.

Récemment, les procédés Fenton, photocatalyse et photo-Fenton (hybride) ont été considérés comme des technologies alternatives potentielles, qui peuvent minéraliser presque tous les composés organiques en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques. À cet égard, la réaction de Fenton repose sur une décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par des sels ferreux ou ferriques dans une basse plage de  $\text{pH}^{[1]}$ . Il conduit à la formation de radicaux hydroxyles très réactifs. La photocatalyse consiste à l'excitation et la génération de paires ( $e^- / h^+$ ), le trou  $h^+$  réagit par la suite avec l'eau du milieu pour former le premier radical  $\text{HO}^\bullet$ , et finalement le procédé photo-Fenton qui est un hybride entre les deux procédés précédents. En réaction du photo-Fenton, l'irradiation UV du système de Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) favorise la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  à partir de la photolyse  $\text{Fe}^{3+}$ . La production de  $\text{HO}^\bullet$  par la photolyse de  $\text{Fe}^{3+}$  et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du processus.

Tel procédé, peut utiliser la lumière solaire, pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique, ces techniques sont très réussites en Algérie, vu que notre pays est très exposé au soleil au moyenne d'environ 104 jours annuellement.

Plusieurs stratégies ont été analysées pour développer ces procédés en hétérogène pour améliorer ses performances et pour les rendre plus simples et plus économiques. Pour

# Introduction Générale

ces raisons les chercheurs ont travaillé sur une nouvelle classe de catalyseur hétérogène basé sur l'incorporation du fer sur des supports poreux tels que les argiles. Ces dernières sont caractérisées par une surface spécifique élevée, une abondance dans la nature et une bonne cohésion avec les molécules organiques.

L'objectif de notre étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation photocatalytiques sur la dégradation des colorants textiles en utilisant des catalyseurs à base d'argile modifiée avec des molécules organiques et complexée avec le fer. Nous nous occupons à déterminer les paramètres optimaux de minéralisation du Rouge Congo pour une dépollution.

Ce travail est réalisé en trois chapitres, le premier est une synthèse bibliographique sur les colorants, les procédés d'oxydation avancée et finalement les minéraux argileux.

Le deuxième chapitre présente les protocoles de la préparation des catalyseurs et les modes opératoires des différents tests catalytiques de la dégradation du Rouge Congo, dans ce même chapitre, nous détaillerons les différentes techniques de caractérisations que nous avons utilisées pour analyser nos produits.

Le dernier chapitre résume la présentation et la discussion des résultats obtenus.

*Chapitre I*

*Synthèse*

*Bibliographique*

## I- Introduction :

L'industrie et la croissance incontrôlée des installations de production textile modernes, associées à l'absence d'installations de traitement adéquates a entraîné une prolifération des effluents enrichis en substances toxiques, nocives et polluants cancérigènes, y compris les colorants, les métaux lourds, les composés organiques volatils, les substances odorantes et d'autres matières dangereuses <sup>[2]</sup>. Le problème de la pollution par les colorants textiles a été traité par diverses méthodes ; physique, chimique et biologique. Ces méthodes sont principalement séparées et/ou enlever le colorant présent dans l'eau<sup>[3]</sup>.

C'est dans ce contexte que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont émergés, ils peuvent traiter les colorants en solution aqueuse car ils génèrent des espèces très réactives et non sélectives comme les radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>).

## II- Les colorants :

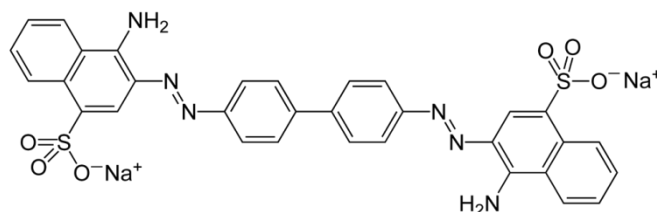
### II-1-Définition :

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de **380** à **750** nm). Il est constitué principalement d'un assemblage de groupements chromophores, responsables de la production de la couleur et auxochromes permettant d'assurer la solubilité dans l'eau et d'engendrer une liaison entre le colorant et le substrat <sup>[4]</sup>. La classification des colorants se réalise selon la structure chimique et le domaine d'application.

### II-2-Aperçu sur le Rouge-Congo :

#### II-2-1-Structure :

Le Rouge Congo est une molécule diazoïque (-N=N-)<sup>[5]</sup>, ceci signifie la présence d'une double structure de l'azobenzène (**Figure I-1**). Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH, il est peu utilisé, en raison de sa toxicité.



**FigureI-1** : Structure de Rouge Congo  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$

## II-2-2-Toxicité :

Les colorants azoïques particulièrement le Rouge Congo ont des impacts cancérogènes pour l'homme et l'animal <sup>[6]</sup>. L'existence des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (en particulier Cl) selon l'EPA augmente cette toxicité <sup>[7]</sup>.

## III-Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Différentes techniques de traitement peuvent être appliquées pour purifier les effluents ; les procédés d'oxydation avancée apparaissent plus pratique dont le fonctionnement se fait à température et à pression proches des conditions ambiantes, permettent la production d'un oxydant puissant et très réactive des radicaux HO<sup>•</sup> en milieu aqueux à partir d'un réactif oxydant primaire. Cette technologie est principalement utilisée dans le but d'éliminer les polluants difficiles à détruire par d'autres voies de traitements telles que l'adsorption sur charbon, inversion osmose et coagulation-floculation<sup>[8]</sup> car ces techniques ne font que transférer les polluants d'une phase à l'autre sans les détruire .

L'efficacité de ces procédés repose sur plusieurs paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH et la température.

Le **Tableau I-1** ci-dessous récapitule les potentiels d'oxydations des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. On peut constater que le radical hydroxyle possède le potentiel d'oxydation le plus haut.

**Tableau I-1** : Pouvoirs d'oxydation de quelques oxydants en milieu aqueux.

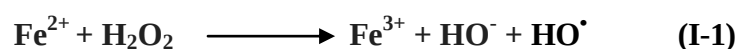
| Oxydant                       | Potentiel d'oxydation (V/ESH) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| HO <sup>•</sup>               | 2,80                          |
| O <sub>3</sub>                | 2,07                          |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 1,77                          |
| HO <sub>2</sub>               | 1,70                          |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 1,67                          |
| ClO <sub>2</sub>              | 1,50                          |
| Cl <sub>2</sub>               | 1,35                          |
| O <sub>2</sub>                | 1,23                          |

Le radical hydroxyle est une molécule possédant un électron non apparié. Il a un caractère électrophile <sup>[9]</sup>. C'est un acide faible, ou le pKa dans couple HO<sup>•</sup>/ O<sup>•</sup> est égal à 11.9.

Les radicaux hydroxyles sont non sélectifs et réagissent rapidement avec les composés organiques. Cela permet de transformer les polluants non dégradables tels que les aromatiques et les organophosphorés en molécules inorganiques stables (l'eau, le dioxyde de carbone et les sels)<sup>[10]</sup>.

### III-1-Procédé de fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) :

Le réactif de Fenton est un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux qui libère des radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ). Son fonctionnement est souvent schématisé par la réaction suivante :



Il s'agit en fait de la décomposition de  $H_2O_2$  facilitée par les ions  $Fe^{2+}$ . Ce sont les radicaux hydroxyles libérés qui permettent d'oxyder les composés organiques.

Cette réaction donne un rendement optimal en milieu acide (pH=3). A pH élevé, la présence des oxo hydroxydes de fer et la formation de précipité hydroxyde ferrique décroissent l'activité de fer et par conséquent moins de radicaux hydroxyles sont générés<sup>[11]</sup>.

### III-2-Procédé de photo-fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ) :

Le procédé photo-Fenton est un POA hybride à source d'irradiation UV afin d'augmenter le taux de radicaux libres en motivant la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Ce procédé permet à la fois de décomposer le peroxyde d'hydrogène par photolyse pour former deux radicaux hydroxyles et augmenter l'activité catalytique du fer<sup>[12]</sup>.



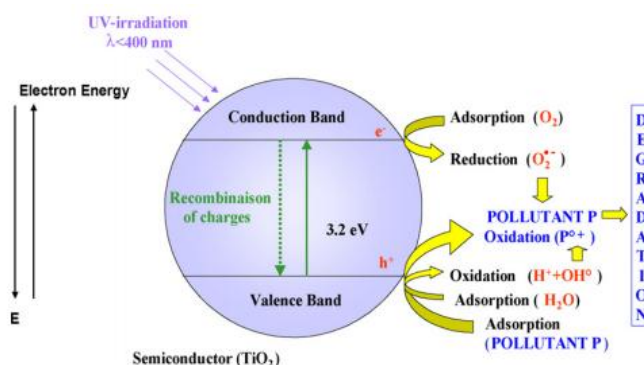
Le  $Fe^{2+}$  régénère facilement par irradiation sans consommation de peroxyde d'hydrogène, et donne un radical hydroxyle. La production de radicaux libres et le taux de dégradation des contaminants organiques est intense par le couplage du procédé Fenton à source d'irradiation<sup>[12]</sup>.

## III-3-Photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est récemment apparue comme un nouveau "Procédé d'Oxydation Avancée"(POA), avec plus de 2000 publications récentes sur le sujet au début du 21<sup>ème</sup> siècle. La photocatalyse hétérogène est capable simultanément être efficace en chimie Verte, en chimie fine et dans les POA<sup>[13]</sup>. La photocatalyse s'affiche comme une technique alternative utile pour la purification<sup>[14]</sup>.

### ➤ Principe de la photocatalyse :

La photocatalyse est basée sur l'activation d'un semi-conducteur par un photon d'un rayonnement lumineux. Cette activation crée un pair trou, électron ( $h^+$ ,  $e^-$ ), le trou  $h^+$  réagit par la suite avec l'eau du milieu pour former le premier radical  $HO^\bullet$  qui peut enclencher par la suite un ensemble de processus radicalaire et permet la destruction des composés adsorbés à la surface. Généralement les sous-produits de la dégradation photocatalytique sont le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'eau ( $H_2O$ )<sup>[14]</sup>, la **Figure I-2** illustre le principe de la photocatalyse.



**Figure I-2:** Principe de la photocatalyse<sup>[13]</sup>

La réaction photocatalytique, suit les mêmes étapes qu'une réaction catalytique<sup>[13]</sup>. Le processus global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes<sup>[15]</sup> :

1. Transfert des réactifs en phase fluide vers la surface.
2. Adsorption d'au moins un des réactifs.
3. Réaction dans la phase adsorbée.
4. Désorption du ou des produit (s).
5. Diffusion des produits de l'interface solide/fluide vers la phase fluide.

Le processus de dégradation consiste à une suite d'oxydations radicalaires initiées par les radicaux  $HO^\bullet$  qui sont générés par la photolyse de l'eau en espèces minérales non toxique.

La capacité de dégradation est liée à plusieurs paramètres :

- ✓ La nature et l'intensité de la radiation lumineuse (nombre de photons).
- ✓ La teneur en eau permettant la production des HO<sup>•</sup>.
- ✓ La nature et la concentration en polluants.

## ***IV-Les argiles :***

Le terme argile définit un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre est inférieur à **2µm**. C'est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines (les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, matières organiques...etc.)

### ***IV-1-Structure et classification :***

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuille. Ils appartiennent à la famille des silicates lamellaires par la superposition des feuillets d'où le nom de " **phyllithes** " où " **phyllosilicates** ".

Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches :

#### **Couche tétraédrique :**

La couche tétraédrique est formée d'un atome central **T** ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) coordonné à **4** atomes d'oxygènes appelés oxygènes basals et l'autre apical. L'association de ses tétraèdres engendre une lacune hexagonale.

#### **Couche octaédrique :**

La couche octaédrique est constituée au centre par un métal d'un cation **M** ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) entouré de **6** ligands (O,OH).

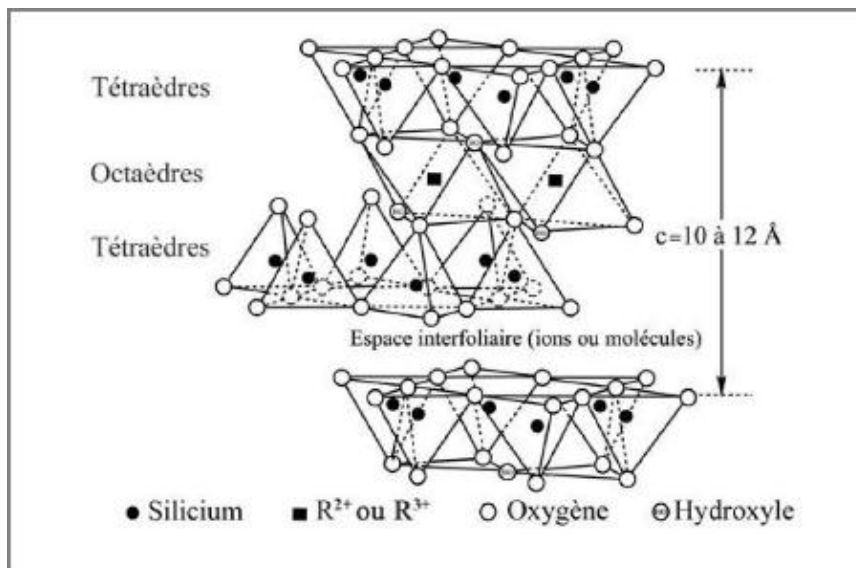
L'argile a plusieurs classifications. La plus classique est engendrée par l'épaisseur et l'organisation du feuillet. On distingue donc quatre groupes <sup>[16]</sup> :

**1. Famille (T.O) (1/1) :** ils sont constitués par des feuillets qui comportent une couche octaédrique et une couche tétraédrique et d'une équidistance de  $7\text{\AA}$ . L'espace interfoliaire de cette classe d'argile est vide.

**2. Famille (T.O.T) (2/1) :** ces minéraux argileux ont une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et d'une épaisseur de **10 Å** (**Figure I-3**).

**3. Famille (T.O.T.O) (2/1/1) :** ces minéraux ont une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace est occupé par couche octaédrique et d'une épaisseur de **14Å**.

**4. Famille interstratifié :** les minéraux de cette famille sont constitué d'un mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets qui s'altèrent de différentes manières. L'épaisseur du feuillet est **disparate**.



**Figure I-3 :** Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate de type 2/1

## ➤ La montmorillonite :

Le terme montmorillonite provient d'une roche trouvée à Montmorillon dans la Vienne. Cette argile est connue sous le nom commercial "**Bentonite**".

C'est un aluminosilicate d'une charge négative à la surface <sup>[17]</sup>. Le feuillet est constitué d'une couche d'Aluminium **Al** octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques de Silicium **Si**.

La formule générale de la montmorillonite est :



Où : **M** : cation échangeable.

**IV** : couche tétraédrique.

**VI** : couche octaédrique.

La bentonite peut être employée comme adsorbant naturel et support pour synthétiser des catalyseurs hétérogènes pour des applications photocatalytiques <sup>[10]</sup>.

## ***IV-2-Propriétés physico-chimiques :***

✓ **Capacité d'échange cationique (CEC) :** la CEC d'une argile résulte de la substitution des cations de la couche interfoliaire ainsi que des atomes d'**Al** de la couche octaédrique par des atomes **Mg<sup>2+</sup>** et **Fe<sup>3+</sup>**, et de la substitution de **Si<sup>4+</sup>** par **Al<sup>3+</sup>** dans la couche tétraédrique.

Les cations compensateurs interfoliaires vont être échangés avec les cations des solutions mis en contact avec les argiles. Ces cations sont appelés "**cations échangeables**".

✓ **L'aptitude de gonflement<sup>[18]</sup> :**

Certaines argiles ont la capacité d'incorporer dans leurs structures des molécules d'eau. Ce qui modifiera la dimension de la couche provoquant son gonflement.

✓ **Propriétés Colloïdales<sup>[19]</sup> :**

Cette propriété est d'une grande importance pour la purification des argiles. Elle est liée à l'existence de charge négative à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par une suspension stable, les impuretés sont éliminées à cause de leurs densités élevées tel que le Quartz.

## ***IV-3-Interaction argile – (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES):***

L'argile a de nombreuses caractéristiques uniques qui peuvent être mises à profit pour réaliser plusieurs types de catalyseurs ; sa grande surface spécifique et sa facilité d'échange de cations permettant l'accrochage d'un grand nombre de molécules organiques. Dans le cadre de notre travail un intérêt particulier est apporté à la modification des argiles par la molécule (3-aminopropyl) triéthoxysilane (**APTES**) comme organosilane pour créer des fonctions amines (**NH<sub>2</sub>**) sur la surface. Les organosilanes réagissent avec les **Si-OH** de la montmorillonite suivie d'une condensation pour former des liaisons siloxane (Si-O-Si) par une réaction de silanisation.

Un organosilane est un composé de formule **R-Si(X)<sub>3</sub>** où X est un groupement hydrolysable (alcoyle ou halogénure) qui lui offre un moyen de créer une liaison covalente avec la surface et R un groupement non hydrolysable susceptible d'être porteur d'une fonction d'intérêt pour une application visée.

De nombreux auteurs ont étudié différents types de molécules organiques pouvant être utilisées pour la modification des argiles.

**Jaynes et al.**<sup>[20]</sup> ont préparé des organo-argiles à partir de minéraux de référence de illite, Smectite et Kaolinite en utilisant le cation organique hexa décyltriméthyl ammonium (HDTMA) afin de relier la minéralogie à l'efficacité d'absorption.

**Kowalska et al.**<sup>[21]</sup> ont étudié les facteurs qui améliorent les propriétés d'adsorption des argiles en tant que catalyseurs dans le domaine de l'immobilisation et de la détoxification des substances dangereuses ainsi les conditions qui favorisent les transformations chimiques des molécules organiques adsorbées.

**Katti et al.**<sup>[22]</sup> ont évalué les interactions moléculaires dans l'argile modifiée organiquement et le nanocomposite d'argile polymère en utilisant une combinaison de deux techniques expérimentales (FTIR et DRX).

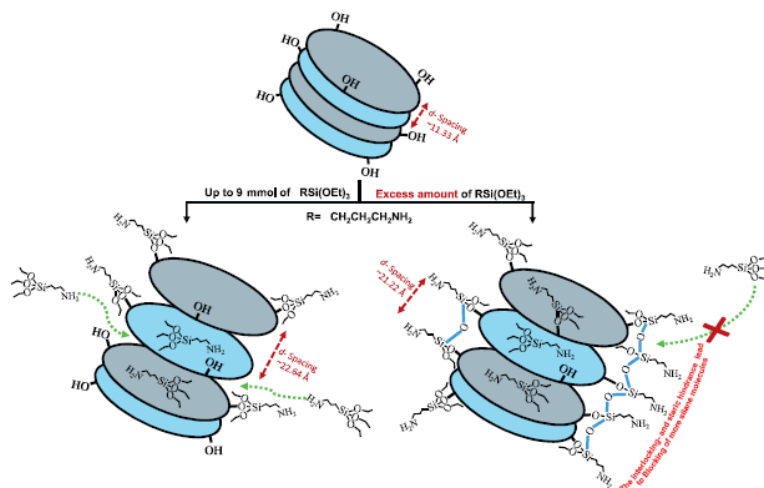
**Mello et al.**<sup>[23]</sup> ont synthétisé Smectiteorgano-fonctionnalisée avec des groupes thiol (-SH) pour l'adsorption des ions de métaux lourds. L'argile a été modifiée par traitement acide suivi d'immobilisation de ligand par greffage covalent. La modification a été effectuée avec du (3-mercaptopropyle) triméthoxysilane.

**Chiu et al.**<sup>[24]</sup> ont évalué les progrès récents en matière de modification de l'argile via les réactions classiques (d'échange des ions, de polymérisation radicalaire...etc.) et ont constaté que l'interaction organique des argiles ioniques implique différentes forces de liaisons non covalentes.

**Pingxiao et al.**<sup>[25]</sup> ont préparé des organo-montmorillonites par greffage de (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES). Cette étude est pour but l'élimination de radio strontium (Sr) et les métaux lourds tels que le Pb(II), Cr(II), As(III), Fe(III).

De même **Huang et al.**<sup>[26]</sup> ont synthétisé un adsorbant efficace par la fonctionnalisation de la montmorillonite avec des silanes, pour arriver à une élimination satisfaisante des ions lourds de métaux des eaux usées.

**Asgari et al.**<sup>[17]</sup> ont étudié la fonctionnalisation au silane d'une montmorillonite sodée et son effet sur les propriétés de l'argile, en comparant l'espace interfoliaire et la stabilité thermique à différentes concentrations initiales en silane à partir des résultats de la DRX et TGA. Ils ont trouvé que l'intercalation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en silane jusqu'à **9mmol** pour des concentrations plus élevées l'intercalation est diminué ils ont présenté la **Figure I-4** pour expliquer ces résultats.



**Figure I-4 :** Schéma simplifié d'un réseau imbriqué formé entre les plaquettes de nanosilicate limitant le mouvement des molécules de silane dans les espaces intercalaires à des concentrations élevées<sup>[17]</sup>

La même **équipe**<sup>[27]</sup> a examiné l'effet des différents milieux de dispersion sur la fonctionnalisation de la montmorillonite avec silane (APTES) pour évaluer l'efficacité de chaque milieu. Ils ont assurés que l'eau et l'éthanol sont les meilleurs solvants.

**Thue et al.**<sup>[28]</sup> ont réalisé un greffage de APTES sur la montmorillonite pour produire un matériau hybride organique-inorganique. Cet hybride a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination des acides anioniques. En plus, ils ont démontré l'influence de la concentration en silane sur les caractéristiques hydrophobes/hydrophiles de l'amino-fonctionnalisè.

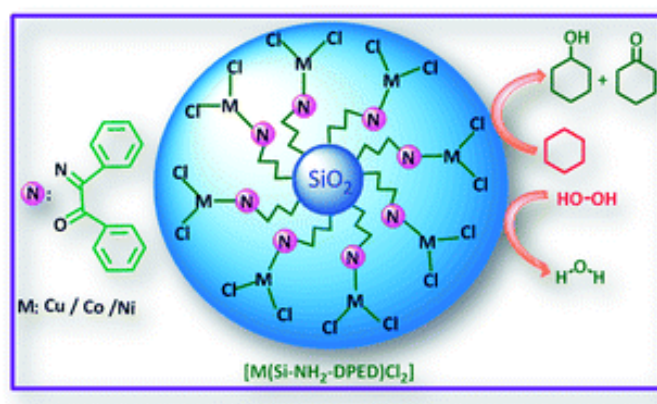
## 🚦 Immobilisation des molécules organiques sur l'APTES :

L'ajout de groupes amines à la surface de l'argile par un greffage de la molécule APTES peut offrir une possibilité d'installer une gamme de groupes fonctionnels, souvent des groupes imines. Dans ce travail on s'intéresse à deux molécules benzyl

(1,2-diphenylethanedione) (DPED) et le salicyaldéhyde(Sc) pour les immobiliser sur l'argile modifier avec l'APTES.

#### ❖ Benzyl (1,2-diphenylethanedione)

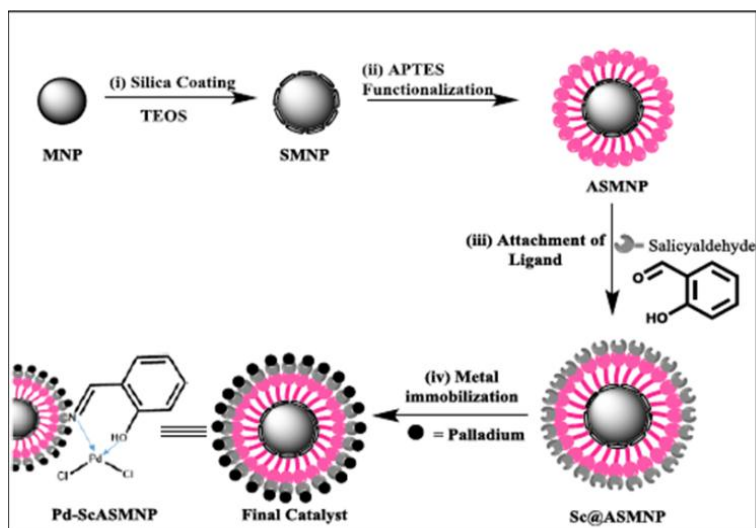
Antony et al.<sup>[29]</sup> ont immobilisé la molécule benzyl (1,2-diphenylethanedione) [Si-NH<sub>2</sub>-DPED] sur SiO<sub>2</sub> modifié par l'APTES pour la synthèse de catalyseurs hybrides [M(Si-NH<sub>2</sub>-DPED)Cl<sub>2</sub>] avec des métaux modèles Cu(II), Co(II) et Ni(II), qui ont été testés dans des réactions d'oxydations du cyclohexane où ils ont trouvé qu'avec le catalyseur au **Cu** il y'a une conversion maximale de **44%** et une sélectivité du produit de **29%**encyclohexanol et **71%** en cyclohexanone.



**Figure I-5** : Illustration schématique de la formation de catalyseur [M (Si-NH<sub>2</sub>-DPED) Cl<sub>2</sub>] appliqué à l'oxydation du cyclohexane<sup>[29]</sup>

#### ❖ Salicyaldéhyde

Sharma et al.<sup>[30]</sup> ont rapporté la synthèse de nanoparticules magnétiques (MNP) par Co-précipitation. En outre, la surface de nanoparticules de silice magnétique (SMNP<sub>s</sub>) était couplée de manière covalente avec du APTES (ASMNP<sub>s</sub>) ensuite elle était mise à réagir avec un ligand, le salicyaldéhyde(Sc) afin de l'immobiliser. Les ASMNP<sub>s</sub>-Sc résultants ont été métallés avec les chlorures du palladium (PdCl<sub>2</sub>) pour obtenir le catalyseur final [Pd-Sc-ASMNP<sub>s</sub>], appliqué au couplage de chlorures d'acyle avec des alcynes avec des rendements élevés. La **Figure I-6** illustre les différentes étapes de synthèse.



**Figure I-6 :** Illustration schématique de la formation du nano-catalyseur [Pd-Sc-ASMNP]<sub>s</sub><sup>[30]</sup>

### V- Conclusion :

Le développement de catalyseurs à base d'argile modifiée par des molécules organiques a été motivé par notre étude bibliographique.

Ce travail concerne la préparation des catalyseurs hybrides à base d'argile modifiée par l'APTES qui subira par la suite un greffage de benzyl et/ou salicyaldéhyde séparément, finalement des ions du fer vont être immobilisés. Les catalyseurs sont testés dans la dégradation d'une molécule modèle, un colorant azoïque le **Rouge Congo** pour les trois procédés, fenton, photo-fenton et photocatalyse sous irradiation UV et solaire.

*Chapitre II*

*Matériels*

*et Méthodes*

## *I-Introduction :*

Dans cette partie nous présentons les différents produits exploités au cours de notre travail, les protocoles de synthèse des catalyseurs à base d'argile et ceux des différents procédés d'oxydation avancée, ainsi, les différentes techniques de caractérisation utilisées.

## *II-Produits utilisés :*

Le **Tableau II-1** récapitule les produits utilisés au cours de ce travail. La majorité de ces produits sont fournis par l'entreprise Sigma Aldrich.

**Tableau II-1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.**

| Produits                          | Caractéristiques                     | Pureté%     |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| <b>K10</b>                        | -                                    | -           |
| <b>APTES</b>                      | M=221,37 g/mol<br>d=0,94 g/mL        | <b>99</b>   |
| <b>Salicyaldéhyde</b>             | M=122,12 g/mol<br>d=1,17 g/mL        | <b>98</b>   |
| <b>FeCl<sub>2</sub></b>           | M=126.75 g/mol<br>d=3,16 g/mL        | <b>98</b>   |
| <b>DPED</b>                       | M=210,22 g/mol<br>d=1,23g/mL, solide | <b>99</b>   |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | M=34,01 g/mol<br>d=1,45 g/mL         | <b>35</b>   |
| <b>Rouge Congo</b>                | M=696,66 g/mol                       | <b>35</b>   |
| <b>Méthyle Orange</b>             | M=327,33 g/mol<br>d=1,28 g/mL        | <b>Pure</b> |
| <b>Bleu Méthylène</b>             | M=319,85 g/mol                       | <b>Pure</b> |

### *III-Synthèse des catalyseurs à base d'argile :*

#### *a)- Fonctionnalisation de la K 10 par APTES:*

Dans notre travail, le greffage de l'APTES sur la K10 est réalisé par voie chimique:

Nous avons ajouté 8g de la montmorillonite K10 à 400 mL d'eau distillée dans un bécher placé dans un bain de sable couplé d'un thermocouple régulateur de température. Le mélange est laissé sous agitation à 60°C pendant une heure. Ensuite, on ajoute 400mL d'éthanol. Après 30 min d'agitation une solution d'APTES (préalablement dissous dans 100 mL d'éthanol) est ajoutée au mélange. Le bécher contenant ce mélange est couvert par un para film pour minimiser l'évaporation d'eau et laissé sous agitation à 60°C toute la nuit.

L'argile modifiée au silane ainsi obtenue est filtrée puis lavée avec l'acétone (2 fois), l'éthanol (2 fois) et l'eau distillée (2 fois) pour éliminer les agents de couplage au silane non désirés et n'ayant pas réagi. L'argile humide a été séchée à 80 ° C pendant une nuit. Enfin, les agrégats de l'argile modifiée ont été broyés à l'aide d'un mortier pour former une poudre fine, l'échantillon ainsi obtenu est **APTES-K10**.

#### *b)-Immobilisation de Sc-APTES-k10 :*

Pour le greffage covalent du ligand sur des APTES –K10, nous avons mis en suspension 5,5 g de montmorillonite modifiée APTES–K10 dans 360 mL d'éthanol pendant une heure ensuite nous avons ajouté 180 mL d'une solution d'éthanol contenant 3,7 mL de salicyaldéhyde (Sc). La suspension a été agitée pendant toute la nuit.

Le solide résultant a été filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'acétone puis avec l'éthanol et finalement avec de l'eau distillée, le produit obtenu est filtré et séché a 80 °C dans l'étuve toute la nuit, c'est le: **Sc-APTES –K10**.

#### *c)-Synthèse du catalyseur final Fe-Sc-APTES-K10 :*

Nous avons mesuré 1,935g de Sc-APTES-K10 séché et 0,1209g du précurseur chlorure du fer ( $\text{FeCl}_2$ ), mélangé le tout dans 250mL d'eau ultra pure et laissé le tout sous agitation pendant une nuit.

Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché dans l'étuve à 80°C pendant une nuit. Le solide homogène obtenu **Fe-Sc-APTES-K10** qui est notre catalyseur optimal.

- Les catalyseurs : Fe-Sc-APTES-Hmont, Fe-DPED-APTES-Hmont et Fe-DPED-APTES-K10 ont été préparés par notre encadreur **Khaldi Khadidja** MRB au centre de recherche CRAPC.

### ***IV-Techniques de caractérisation des matériaux :***

#### ***IV-1-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :***

La spectroscopie infrarouge est une méthode permettant la reconnaissance des molécules existantes dans un échantillon et à quelles concentrations et cela par l'identification des différentes liaisons chimiques présentes dans ce matériau ; c'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est utile.

##### **➤ Principe :**

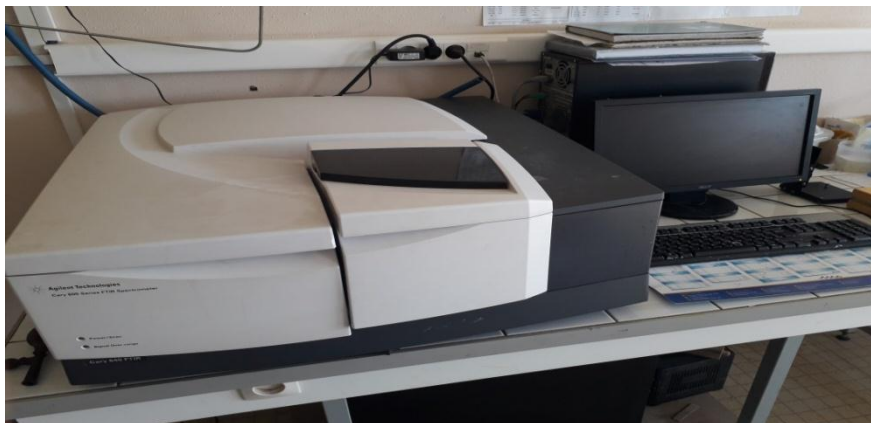
Le principe de l'infrarouge repose sur l'interaction entre des radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Ces derniers possèdent des fréquences de vibration qui leur sont propres et dont l'énergie se situe dans la gamme infrarouge. L'irradiation de ces liaisons par des rayonnements infrarouges dont la longueur d'onde est proche de l'énergie de vibration de cette liaison, celle-ci absorbe ce rayonnement. Dans une molécule on peut avoir différents modes de vibration de liaison (d'élongation, de déformations).

Le secteur IR auquel se situent les énergies de vibrations des liaisons moléculaire est divisé en trois catégories<sup>[31]</sup>:

- Proche infrarouge :  $\lambda=0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$  soit  $\nu=4000$  à  $12500\text{cm}^{-1}$
- Moyen infrarouge :  $\lambda=2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $\nu=400$  à  $4000\text{cm}^{-1}$
- Lointain infrarouge :  $\lambda=25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $\nu=10$  à  $400\text{cm}^{-1}$

##### **➤ Appareillage :**

Dans ce travail, les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Agilent Technologies Cary 600 du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen, exploité dans le mode de transmission KBr, les mesures sont effectuées avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages dans la gamme  $550 - 4000\text{ cm}^{-1}$ . Le logiciel Resolution Pro est utilisé pour les traitements des spectres. Les spectres IRTF sont montrés en transmittance.



**Figure II-1 :** Spectromètre infrarouge Agilent Cary 600 séries.

### ***IV-2- Analyse thermique gravimétrique (ATG) :***

L'analyse thermique désigne toutes techniques de mesure où le changement de propriétés d'un échantillon est lié à une variation de température.

#### **➤ Principe :**

Le principe de cette analyse est basé sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de la température sous atmosphère contrôlée. Pour cela, l'appareil doit se disposer d'une balance de grande précision.

L'échantillon de quelques milligrammes est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.)

L'analyse thermogravimétrique(ATG) permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, etc. Elle permet également de qualifier la stabilité thermique des composés, et aussi de déterminer les températures aux quelles ont lieu des réactions chimiques.

Les analyses sont faites avec un appareil LINSEIS.STA.PT1600 dans le domaine de température compris entre 25°C et 800°C avec un pas de 5°.

Une ATG été réalisée sur l'échantillon APTES-K10 pour obtenir une estimation du rendement de greffage de l'APTES dans une argile vierge.

### IV-3- Adsorption / désorption d'azote :

#### Mesure de la surface spécifique :

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température de l'azote liquide (77K) et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) en appliquant la relation suivante <sup>[32]</sup>:

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S^*}{V_M \cdot m} \quad (\text{II-1})$$

Avec : S : la surface spécifique (m<sup>2</sup>/g).

V<sub>m</sub> : le volume de gaz absorbé sur une monocouche (m<sup>3</sup>).

N<sub>A</sub> : nombre d'Avogadro (N<sub>A</sub> = 6.023.10<sup>23</sup> mol).

S\* : la surface occupée par une molécule de gaz ( S\*(N<sub>2</sub>)=16.2.10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>).

V<sub>M</sub> : le volume molaire d'azote (m<sup>3</sup>/mol).

m : masse de l'échantillon(g).

#### ➤ Principe de la méthode :

Il est fondé sur l'adsorption physique de gaz à basse température par le matériau, phénomène de surface qui permet en principe de rendre compte de la totalité de la surface des particules. La méthode consiste à faire adsorber à différentes pressions, un gaz neutre (en général l'azote) qui recouvrirait complètement l'échantillon en une couche mono moléculaire.

En traçant l'isotherme d'adsorption, soit le volume adsorbé en fonction des pressions relatives dans l'intervalle (0,01 < P/P<sub>0</sub> < 0,35), on pourra calculer l'aide de la théorie BET l'aire massique de l'échantillon.

En fait, deux méthodes peuvent être pratiquées :

- Une méthode volumétrique par laquelle on trace une isotherme d'adsorption.
- Une méthode dynamique au cours de laquelle le gaz à adsorber circule sur l'échantillon et on mesure la concentration en sortie, ce qui par comparaison avec la concentration d'entrée permet de calculer la quantité adsorbée.

### **Mesure du volume poreux :**

La méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda) détermine le volume total des pores, et la distribution de taille des pores qui sont calculés selon les données des isothermes d'adsorption-désorption.

Dans notre travail la surface spécifique, le volume poreux ainsi que les distributions des tailles des pores ont été déterminés par la technique d'adsorption- désorption d'azote à 77 K sur un appareil Quantachrome Nova 1000 facilité avec logiciel nova win. Les échantillons ont été préalablement dégazés à 80 °C pendant 2heure. La surface spécifique a été calculée en utilisant l'équation BET, alors que les volumes et les tailles des pores et leur distribution ont été obtenus en appliquant la relation de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) à la branche d'adsorption de l'isotherme.

### **IV-4- Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés.

#### ➤ **Principe :**

Un faisceau de rayons X monochromatique diffusé par une source fixe est expédié sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un port-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support. Ce rayon incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (\text{II-2})$$

Tel que : n : un nombre entier présente l'ordre de réflexion.

$\lambda$  (nm) : la longueur d'onde des rayons X.

d (nm) : la distance inter- réticulaire du plan (hkl).

$\Theta$  (°) : l'angle d'incidence des rayons X.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et les intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification du (ou des) composé (s) en présence.

Le catalyseur optimal que nous avons synthétisé a été caractérisé avec un diffractomètre Rigaku Mini Flex 600. Les diffractogrammes sont enregistrés à température

ambiante dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $2,5^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 1s.

### ***IV-5- Microanalyse X couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) :***

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

#### **➤ Principe :**

La microscopie électronique à balayage est basée sur les électrons secondaires qui sont produits suite au passage du faisceau d'électrons incident très près des atomes de l'échantillon. Ainsi, les atomes de l'échantillon sont ionisés et les électrons quittent leurs atomes avec une très faible énergie cinétique.

La production des électrons secondaires donne une image correspondant point par point à l'échantillon, elle est très reliée à la topographie et la morphologie des grains de l'échantillon.

En outre, lors de la production des électrons secondaires, l'atome se trouve dans un état excité. Pour retourner à son état d'énergie le plus stable un électron d'une couche plus externe va occuper le trou le plus profond (réorganisation interne des électrons) en libérant la différence d'énergie entre la couche de départ et d'arrivée de l'électron sous forme de rayonnement électromagnétique de haute énergie. Cette désexcitation s'accompagne de l'émission d'un photon X.

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX des produits obtenus ont été enregistrées par un scanner S-3200N, avec un courant d'accélération de  $80\text{ }\mu\text{A}$  et une tension de 20 kV.

### ***IV-6- Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :***

La Spectroscopie d' Absorption Atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative basée sur le phénomène d'absorption du rayonnement

électromagnétique UV-Visible par les vapeurs atomique dans un domaine énergétique de l'ordre de transition électronique.

### ➤ **Principe :**

Cette méthode repose sur la mesure d'un analyte changé à l'état d'atomes libres. Pour cette raison, l'échantillon à analyser en solution, est aspiré, fragmenté en fines gouttelettes par un nébuliseur pneumatique. L'aérosol formé arrive dans une chambre de la nébulisation où les gouttelettes les plus grosses sont éliminées. La flamme ensuite atomise les composants contenus dans l'aérosol, et est traversée par un faisceau lumineux comportant les longueurs d'ondes typiques adsorbables par l'élément à étudier.

L'intensité de l'absorption dépend du nombre de particules absorbant la lumière. Elle suit la loi de Beer- Lambert :

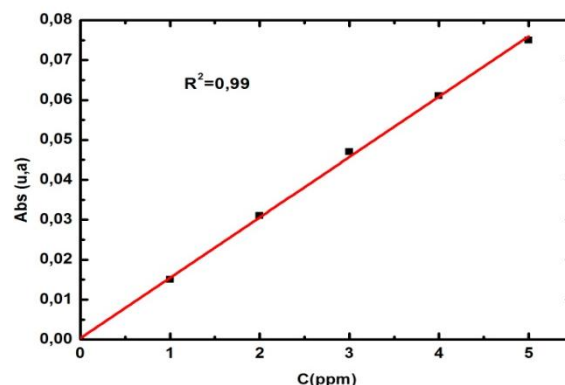
$$A = \log \frac{I_0}{I} = k.L.C \quad (\text{II-3})$$

Où :  $I_0$  : Intensité de la radiation incidente.

$I$  : Intensité de la radiation transmise.

Le fer contenu dans les échantillons est dosé avec un instrument d'absorption atomique type Perkin Elmer AAnalyste300 (LCSCO Tlemcen).

Pour cela nous avons dissout une masse de 0,016g du matériau Fe-Sc-APTES-K10 dans 2 mL d'eau régale et laissé sous agitation pendant la nuit, après nous avons dilué le mélange avec l'eau. Pour déterminer la concentration du fer (Fe), nous avons utilisé la longueur d'onde 248 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 1 à 5 ppm. Nous avons préparé cinq solutions étalons : 1, 2, 3, 4 et 5 ppm voir la **Figure II-2** :



**Figure II-2** : Courbe d'étalonnage.



**Figure II-3 :** Appareil d'absorption atomique Perkin Elmer AAnalyst 300

#### ***IV-7-Analyse par spectroscopie UV-Visible solution :***

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique qui permet d'identifier l'espèce chimique en solution et de déterminer la concentration d'espèce absorbant dans ce domaine spectral.

Un spectrophotomètre est un appareil qui comporte :

- ✓ Une source de radiations polychromatique.
- ✓ Un monochromateur capable d'extraire une radiation monochromatique.
- ✓ L'échantillon à tester.
- ✓ Un photon détecteur permettant la mesure de l'intensité de radiation.

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 400 à 700 nm. Les photons issus de rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, ainsi une partie de rayonnement incident est absorbée. Ceci est basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II-4})$$

Où : A : l'absorbance de la solution considérée.

$\epsilon$  : Le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

L : La longueur de la cuve (cm).

C : La concentration de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans notre travail est un dispositif de type SPECORD 200 PLUS équipé d'un programme Win ASPECT PLUS.

Le spectre UV-Visible de la solution du Rouge Congo (la molécule du colorant model dans cette étude) comporte une longueur d'onde maximale autour de 497 nm pour laquelle l'absorbance est maximale. La bande caractéristique baisse progressivement selon le temps d'oxydation jusqu'à la disparition. Cette diminution constitue un indice de la destruction de la fonction azoïque ( $N=N$ ).

### **V- Tests catalytiques :**

- Modes opératoires :

#### **Fenton :**

Dans un bécher, on introduit 0,033g de catalyseur dans 50mL de solution de Rouge Congo de concentration  $3,44 \times 10^{-5}$  M et on met le tout sous agitation à température ambiante durant 30 min. Après, on ajoute 0,026mL de  $H_2O_2$  et on fait un prélèvement.

Pour le suivi cinétique de la dégradation, des prélèvements de 4mL ont été réalisés dans des intervalles de 15min pendant deux heures.

La filtration des solutions a été effectuée par des micros filtres de  $0,45\mu m$  pour être analysées par UV-Visible.

#### **Photocatalyse :**

On prend un ballon tri-col dans lequel on introduit 0,066g de catalyseur dans 100mL de solution du Rouge Congo ( $3,44 \times 10^{-5}$  M). On place la lampe UV dans un tube protecteur en quartz émergé lui-même dans le ballon à l'abri de la lumière. Après 30 minutes, on prélève 4 mL du mélange et on allume la lampe UV de longueur d'onde  $\lambda=254nm$  et on procède à des prélèvements après chaque 10min pendant 90 min.

#### **photon- Fenton (hybride) :**

Dans un ballon tri col, on introduit 0,066g de catalyseur dans 100mL de solution de Rouge Congo ( $3,44 \times 10^{-5}$  M) et on procède de la même manière que dans la photocatalyse, seulement qu'avant d'activer la lampe UV il faut ajouter un volume de 0,052mL de  $H_2O_2$  pour une minéralisation complète du colorant.

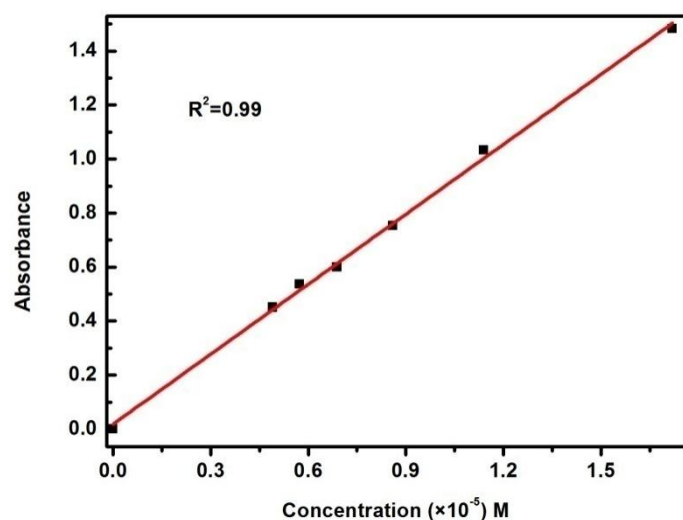
Le suivi de ces procédés a été effectué par un spectromètre UV-Visible à une longueur d'onde de 497 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. Le pourcentage de dégradation du colorant a été calculé en se servant de la relation suivante :

$$R \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (\text{II-5})$$

Avec :  $C_0$  : la concentration initiale du colorant.

$C$  : la concentration après dégradation du colorant.

Une courbe d'étalonnage (**figure II-4**) a été établie et employée pour évaluer la concentration du colorant resté dans la solution après adsorption.



**Figure II-4** : Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge Congo.

Pour mieux comprendre les phénomènes ayant lieu lors du déroulement des réactions et pour une meilleure optimisation des paramètres pouvant influencer ces réactions. Un plan d'expérience factoriel complet à 16 réactions ( $2^4$ ) a été établi en utilisant le meilleur catalyseur. Les facteurs étudiés sont : la masse du catalyseur, le pH, le volume d'oxydant et le temps de réaction.

# *Chapitre III*

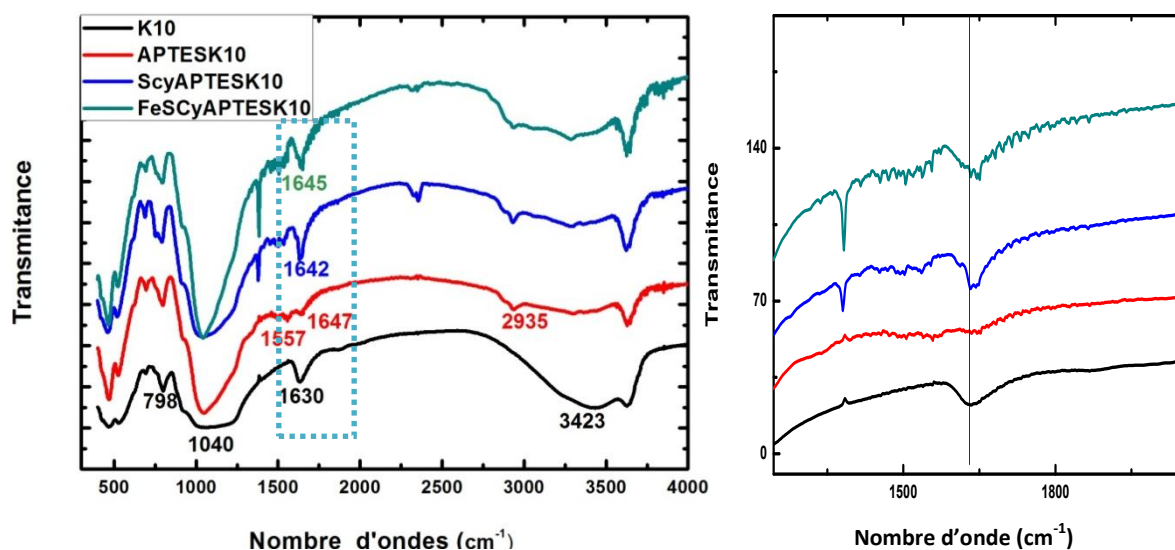
## *Résultats et discussions*

***I-Caractérisations des matériaux argileux :***

L'évolution de la texture et celle de la structure de catalyseur à base d'argile sont analysées par différentes techniques (IRTF, ATG, BET, DRX, MEB-EDX et SAA).

***I-1-Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IRTF) :***

La **Figure III-1** présente les spectres Infrarouges des échantillons préparés à base d'argile K10.



**Figure III-1 :** Spectre IRTF de chaque étape de synthèse

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier nous permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans un matériau par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

La spectroscopie infrarouge (IRTF) a été effectuée pour confirmer la réussite de chaque étape de synthèse du catalyseur. La **Figure III-1** présente les spectres IRTF de chaque étape de synthèse : l'argile vierge (K10), l'argile silanisée avec le (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES-K10), l'argile modifiée avec le Salicyaldéhyde (Sc-APTES-K10) et finalement le fer immobilisé sur l'argile modifiée (Fe-Sc-APTES-K10).

Le spectre K10 de la **Figure III-1** exhibe toutes les bandes caractéristiques de la montmorillonite à savoir : la large bande d'absorption entre 1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  due aux modes de vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si<sup>[28]</sup> le mode d'élongation asymétrique de cette bande est aussi visible à 470  $\text{cm}^{-1}$  alors que le mode de vibration de déformation de la liaison de Al-O-Si a été observé à 524  $\text{cm}^{-1}<sup>[28]</sup>. Les bandes à 1630 et 3426$

$\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation O-H des molécules d'eau adsorbées, respectivement<sup>[33]</sup>.

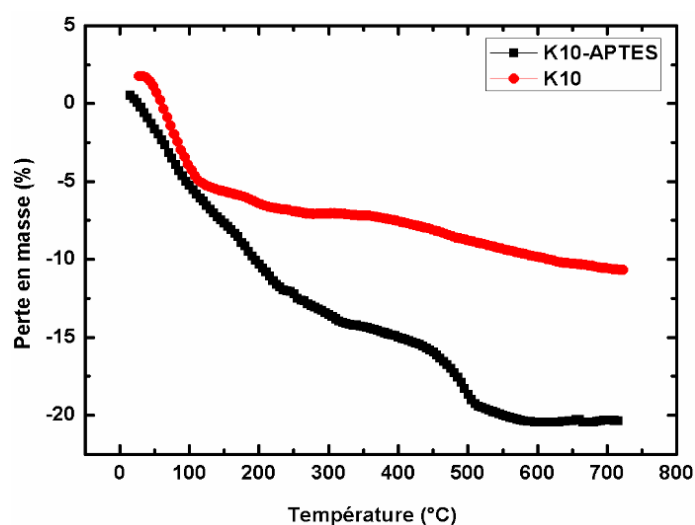
La fonctionnalisation de l'argile K10 par APTES est confirmée par l'apparition de diverses nouvelles bandes associées aux vibrations des différentes liaisons du groupement  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$  (spectre APTES K10), les faibles bandes d'absorption à  $1543$  et  $1634 \text{ cm}^{-1}$  sont désignés en tant que mode de déformation de  $-\text{NH}_2$  et  $-\text{NH}^3+$ <sup>[30]</sup>. La région spectrale  $\sim 1000$ - $1250 \text{ cm}^{-1}$  implique une combinaison de modes de vibration des liaisons Si-O-Si y compris ceux qui sont formés par attachement d'APTES à la surface de l'argile. Les pics situés à  $2877$  et  $2935 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements  $\text{CH}_2$ <sup>[26]</sup>.

Après le greffage du ligand Salicyaldéhyde nous constatons qu'un pic intense à  $1642 \text{ cm}^{-1}$  est apparu qui est attribué au mode vibration d'élongation de la double liaison C=N, la complexation du  $\text{FeCl}_2$  avec le Salicyaldéhyde a provoqué un léger décalage de pic  $1642$  à  $1645 \text{ cm}^{-1}$ , peut être indique une interaction métal ligand<sup>[30]</sup>.

### *I-2- Caractérisation par thermogravimétrie (ATG) :*

Les résultats de la thermogravimétrie peuvent fournir des informations qualitatives et quantitatives de chaînes des silanes greffés sur des couches de la montmorillonite.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur la K10 avant et après la modification au silane (**Figure III-2**)



**Figure III-2 :** Courbes ATG de K10 pur et fonctionnalisé au silane.

Le thermogramme de K10 a montré qu'il y'a deux étapes de dégradation. En général, le pic de dégradation en dessous de 150°C avec une perte de masse (7,5%) est attribué à l'évaporation de molécules d'eau disponible dans la couche interfoliaire de la K10. Ces molécules d'eau se sont liées de manière fragile aux cristaux. La perte de masse (5%) majeure au-dessus de 600°C pour la K10 vierge est dû à la déshydroxylation de groupes de l'aluminosilicate existant dans la structure argileuse [17, 34].

Le thermogramme obtenu du matériau K10-APTES est divisé en deux parties :

- La perte de masse entre 0°C et 320°C (1,37mg, 15%) : correspond à l'évaporation des molécules d'eau et des molécules de solvant piégées.
- La perte de masse entre 320°C et 600°C (0,6mg, 6,4%) : correspond à l'élimination des silanes adsorbés physiquement, intercalés et chimiquement greffés.

La quantité greffée a été évaluée à **1,4 mmol/g K10** en utilisant l'équation (III-1)<sup>[27]</sup> de la perte de masse entre 320°C et 600°C :

$$\text{La quantité greffée (mmol /g argiles)} = \frac{(m_{320} - m_{600}) \times 1000}{m_{600} \times M} \quad \text{(III-1)}$$

M : est la masse molaire de molécules de silane (221,3 g/mol).

Dans cette équation, la quantité de greffage indique la quantité de molécules de silane attachées à la fois physiquement et chimiquement sur les nanocouches de la K10.

Le rendement de greffage qui présente le rendement de molécules de silane ayant participé à le processus de greffage, a été calculé à l'aide de l'équation III-2<sup>[27]</sup>:

$$\text{Rendement du greffage (\%)} = \frac{\text{Quantité greffée} \times 100}{[\text{Silane}]_0} \quad \text{(III-2)}$$

[Silane]<sub>0</sub> : est la concentration initiale de silane ajouté à la réaction.

Par conséquent, le rendement de greffage d'APTES dans l'argile est de **33%**.

### ***I-3- Caractérisation par adsorption d'azote :***

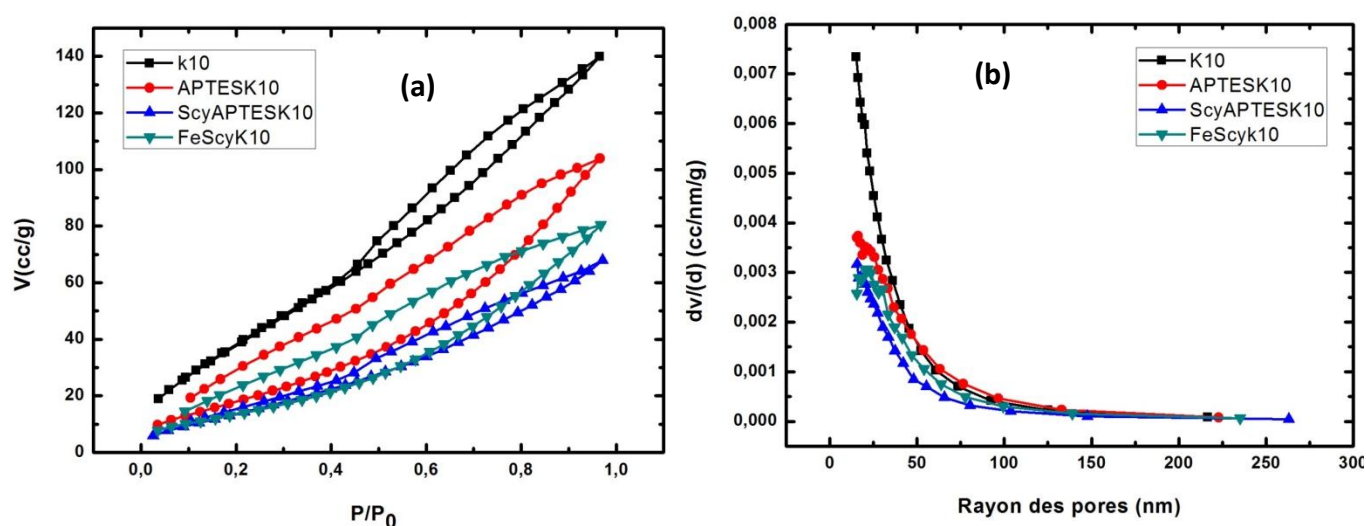
La **Figure III-3** montre les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons préparés, nous remarquons que les isothermes des quatre matériaux possèdent la forme typique de matériaux mésoporeux et appartiennent au type IV selon la classification IUPAC<sup>[35]</sup> avec une boucle d'hystérésis H4 pour les isothermes de l'échantillon K10 et l'échantillon Fe-Sc-APTES-K10 ce qui indique la présence des pores en fentes de tailles

uniformes et cela peut être due à la distribution homogène des ions de fer, une boucle d'hystérésis H3 est observée pour les échantillons APTES-K10 et Sc-APTES-K10 qui désigne la présence des pores en fentes de tailles non uniformes et cela est probablement dû au greffage non uniforme des molécules organiques.

La surface spécifique a été calculée en appliquant la relation de BET lorsque la pression relative ( $P/P_0$ ) est comprise entre 0,05 et 0,35. De même, on calcule le volume total des pores selon la méthode de BJH<sup>[36]</sup>.

**Tableau III-1 :** Caractéristiques texturales du matériau à base d'argile K10 modifiée.

| Matériaux       | $S_{BET}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | $V_t$<br>( $mL \cdot g^{-1}$ ) | Rayon des pores<br>( $\text{\AA}$ ) |
|-----------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| K10             | 162                                 | 0,22                           | 15,27                               |
| APTES-K10       | 77                                  | 0,16                           | 16,32                               |
| Sc-APTES-K10    | 61                                  | 0,11                           | 15,59                               |
| Fe-Sc-APTES-K10 | 56                                  | 0,12                           | 21,80                               |



**Figure III-3:** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (a), la distribution poreuse par la méthode BJH (b) de la k10, APTES-K10, Sc-APTES-K10, Fe-Sc-APTES-K10.

L'argile K10 présente une surface spécifique de  $162\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Lors de greffage avec le (3-Aminopropyl) triéthoxysilane, cette surface a diminué jusqu' à  $77\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , ceci était une preuve possible que les molécules APTES avaient été intercalées dans la couche interfoliaire de la K10<sup>[37]</sup>, entraînant ainsi la diminution de la quantité de l'azote dans ce espace. D'autre part, après l'immobilisation du ligand salicylaldehyde et la complexation de fer la diminution de la surface spécifique n'a pas été assez importante ( $61$  et  $56\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  respectivement).

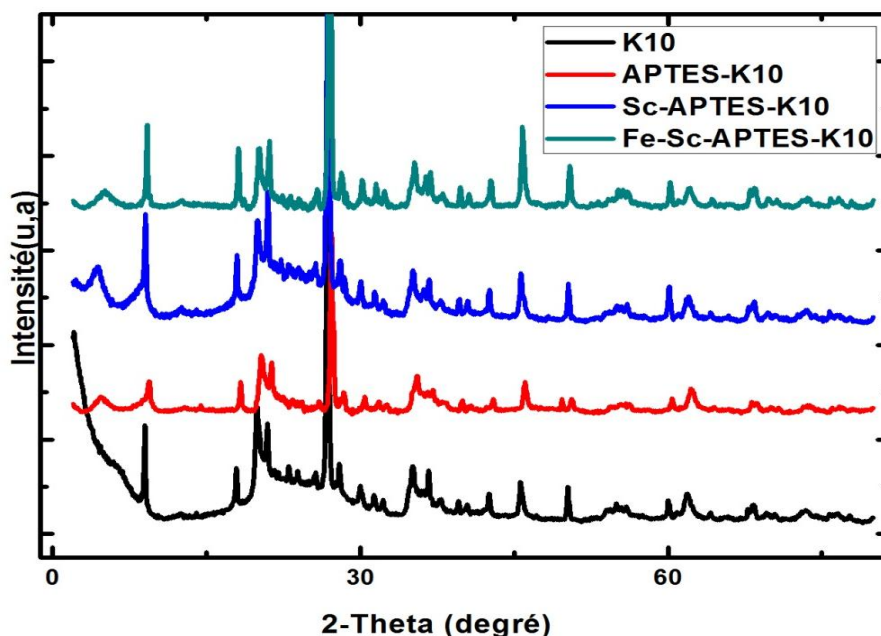
Nous remarquons que, d'après les résultats du **Tableau III-1**, il y'a une diminution régulière du volume total des pores après greffage du silane et du ligand.

La **Figure III-3- b** présente que la distribution de la taille des mésopores BJH de tous les échantillons montre un pic étroit, centré à environ  $36\text{ Å}$ .

Pour la K10 et Fe-Sc-APTES-K10 la distribution des pores révèlent que les micropores sont dominants par rapport aux APTES-K10 et Sc-APTES-K10 où les mésopores sont les plus dominants.

#### *I-4- Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :*

La **Figure III-4** montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons à base de la montmorillonite K10 :



**Figure III-4 :** Diffractogrammes des échantillons

TableauIII-2 : Espaces basales des matériaux argileux.

| Matériaux           | Espace basal ( $d_{001}$ ) (Å) |
|---------------------|--------------------------------|
| <b>K10</b>          | 14                             |
| <b>APTES-K10</b>    | 19                             |
| <b>Sc-APTES-K10</b> | 20                             |
| <b>Fe-Sc-K10</b>    | 17                             |

Les pics de diffraction caractéristiques de la montmorillonite K10 à  $2\Theta$  ( $=19,7^\circ$  ;  $35,55^\circ$  ;  $54,08^\circ$  et  $64^\circ$ ) sont essentiellement observés <sup>[32]</sup>.

L'analyse de diffraction des rayons X des matériaux la montmorillonite K10 présente un pic de diffraction à  $2\Theta = 6,48^\circ$  qui correspond à l'espace basal  $d_{001} = 14$  Å (calculé selon l'équation de Bragg), incluant l'espace interfoliaire et l'épaisseur du feuillet.

La montmorillonite fonctionnalisée avec le silane APTES a montré un déplacement de pic de diffraction vers un angle inférieur ( $2\Theta = 4,68^\circ$ ), c'est-à-dire un espacement  $d$  plus grand ( $d = 19$  Å) ceci indique que les espèces d'aminosilane ont été greffés dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite <sup>[28]</sup>.

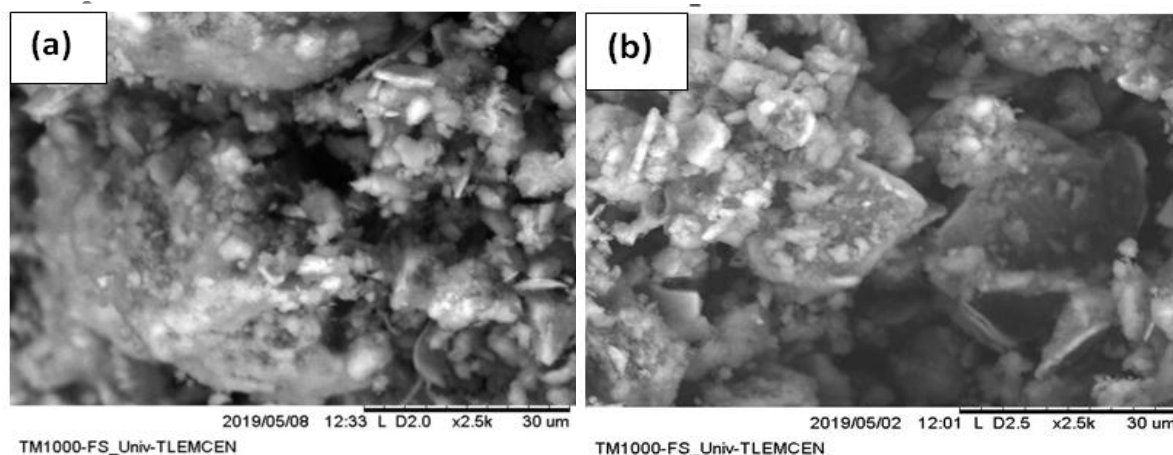
Cependant, l'immobilisation du ligand salicyaldéhyde avec APTES-K10 marque un léger déplacement du pic basale vers les valeurs des angles inférieurs ( $2\Theta = 4,38^\circ$ ) qui correspond à un espace basal  $d_{001} = 20$  Å.

De plus, le dépôt du fer provoque un déplacement du pic basale vers les angles plus grands ( $2\Theta = 5,08^\circ$ ) ce qui va entraîner une diminution de l'espace  $d$  ( $d_{001} = 17$  Å). Cette diminution indique que il y'a une distribution aléatoire des ions du fer sur la surface.

#### ***I-5-Caractésiation par microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB/EDX) :***

La morphologie de surface des catalyseurs synthétisés a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les **FiguresIII-4 (a, b)** montrent qu'il existe des différences substantielles entre la morphologie de surface de l'argile K10 et le catalyseur Fe-Sc-APTES-K10. Le degré d'agréation de K10 semblait être légèrement supérieur à celui de la Fe-Sc-APTES-K10, ce dernier (**Figure III-4-b**) a montré des grandes feuilles généralement tassées.

Ceci était probablement dû au rinçage excessif par sédimentation des échantillons à chaque étape de synthèse qui peut être la cause d'une perte des petits agrégats de la K10.



**Figure III-5 :** Images au MEB de la montmorillonite K10 (a) et de Fe-Sc-APTES-K10 (b).

L'analyse EDX permet de mettre en évidence la présence des éléments de Si, Al, K et Fe. Le **Tableau III-3** récapitule les résultats obtenus en pourcentage massique des éléments suivants :

**Tableau III-3 :** Pourcentages massiques des éléments des deux matériaux K10 et Fe-Sc-APTES-K10.

| Echantillon            | Élément    | Pourcentage massique(%) |
|------------------------|------------|-------------------------|
| <b>K10</b>             | Aluminium  | 8,5                     |
|                        | Silicium   | 59,1                    |
|                        | Potassium  | 2,8                     |
|                        | <b>Fer</b> | <b>29,5</b>             |
| <b>Fe-Sc-APTES-K10</b> | Aluminium  | 6,2                     |
|                        | Silicium   | 36                      |
|                        | Potassium  | 4,7                     |
|                        | <b>Fer</b> | <b>53,1</b>             |

Nous observons un pourcentage massique élevé du fer dans le matériau Fe-Sc-APTES-K10 (53,1%) par rapport au matériau K10 (25,5%), cela mis en évidence la réussite

de l'étape de la complexation du fer avec le salicyaldéhyde, de plus nous observons une diminution dans le pourcentage massique de Silicium et d'Aluminium et une légère augmentation dans le pourcentage massique du potassium.

Pour mieux déterminer la quantité du fer existe dans notre catalyseur Fe-Sc-APTES-K10, nous avons effectué une analyse avec la spectroscopie d'absorption atomique (voir chapitre II section IV-6). Nous avons trouvé que le taux réel du fer dans notre catalyseur est : 0,6%.

### *II- Etude de la dégradation du Rouge Congo par POA<sub>s</sub>:*

#### *II-1 – Résultats des tests catalytiques :*

Cette partie concerne la mise en œuvre des catalyseurs à base d'argile dans la dégradation du Rouge Congo comme molécule modèle.

Les trois procédés d'oxydation (fenton, photocatalyse, photo-fenton (hybride)) et l'adsorption employés sous les paramètres suivants :

**Tableau III-4 :** Les conditions opératoires de différents procédés.

|                      | <b>[CR]</b><br><b>(mol/L)</b> | <b>V<sub>CR</sub></b><br><b>(mL)</b> | <b>m<sub>catalyseur</sub></b><br><b>(g)</b> | <b>V<sub>H2O2</sub></b><br><b>(mL)</b> | <b>Temps</b><br><b>(min)</b> |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|
| <b>Adsorption</b>    | $3,44 \times 10^{-5}$         | 50                                   | 0,033                                       | -                                      | 90                           |
| <b>Fenton</b>        | $3,44 \times 10^{-5}$         | 50                                   | 0,033                                       | 0,026                                  | 90                           |
| <b>Photocatalyse</b> | $3,44 \times 10^{-5}$         | 100                                  | 0,066                                       | -                                      | 90                           |
| <b>Hybride</b>       | $3,44 \times 10^{-5}$         | 100                                  | 0,066                                       | 0,052                                  | 90                           |

Les rendements (%) obtenus sont notés dans le **Tableau III-5** :

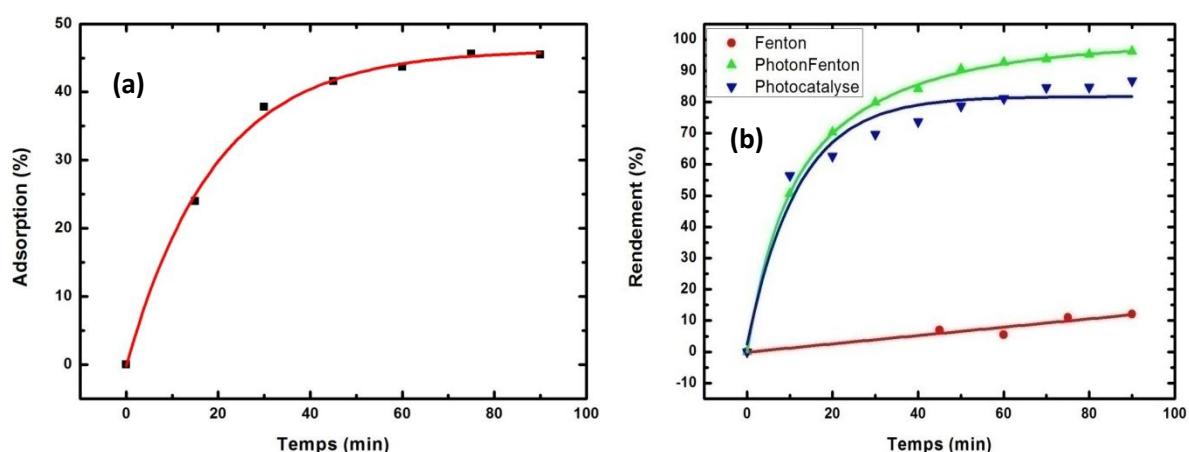
**Tableau III-5** : Rendements obtenus avec les différents catalyseurs lors de l'application des procédés d'oxydation avancés

| Catalyseurs          | Taux d'adsorption (%) | R <sub>Fenton</sub> (%) | R <sub>Photocatalyse</sub> (%) | R <sub>Hybride</sub> (%) |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Fe-APTES-DPED-H-mont | 37                    | 6                       | 45                             | 93                       |
| Fe-APTES-Sc-H-mont   | 78                    | 15                      | 25                             | 62                       |
| Fe-APTES-DPED-K10    | 27                    | 12                      | 50                             | 89                       |
| Fe-APTES-Sc-K10      | 45                    | 12                      | 86                             | 96                       |

La comparaison des résultats des différents catalyseurs dans ces procédés montre que le taux de dégradation du colorant est plus rapide concernant le procédé hybride. Ce qui peut être expliqué par un effet de synergie entre les deux procédés (Fenton et photocatalyse) d'où la présence simultanée des rayons UV, de l'oxydant et du catalyseur.

D'après le **Tableau III-5**, on constate que le catalyseur hétérogène à base d'argile modifiée Fe-Sc-APTES-K10 s'avère être le meilleur en procédé photo-Fenton.

La cinétique de dégradation et d'adsorption du Rouge Congo sur le Fe-Sc-APTES-K10 est donnée par la **Figure III-6** :



**Figure III-6** : (a)- Cinétique d'adsorption, (b)- Performance catalytique du Fe-Sc-APTES-K10

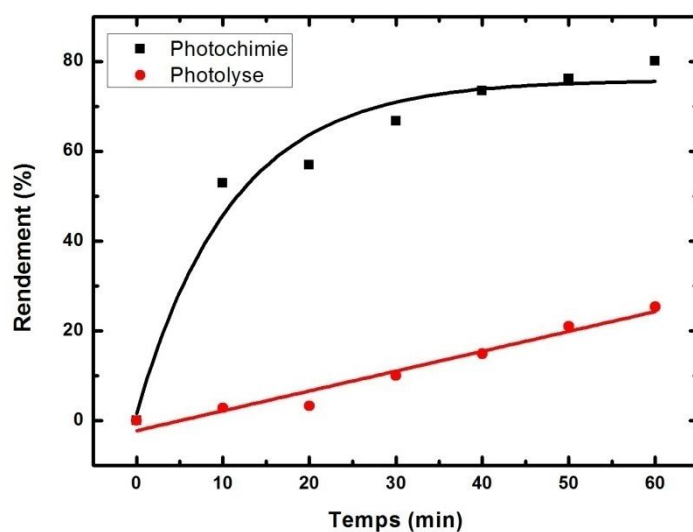
D'après la **Figure III-6 (a)** on remarque une augmentation rapide de l'adsorption du Rouge Congo mais au bout de 30 minutes la courbe se stabilise, d'où on conclue que le système a abouti l'état d'équilibre adsorption/désorption, et c'est pour cela qu'on a choisi de suivre les réactions à partir de ce dernier.

Il ressort de la **Figure III-6 (b)** que la réaction de Fenton hétérogène n'est pas efficace pour la dégradation du Rouge Congo. Nous notons qu'après 60min de réaction il nous reste 88% du colorant non dégradé. Une augmentation de la performance d'élimination du Rouge Congo s'est produite avec la réaction de photocatalyse et le procédé hybride. En effet, la réaction de photocatalyse en absence de  $H_2O_2$  apparaît moins efficace que la combinaison du rayonnement UV et l'oxydant  $H_2O_2$  où l'élimination passe de 86% à 96%.

#### **La dégradation du Rouge Congo par réactions photochimie et photolyse :**

Afin de mieux évaluer l'effet du catalyseur, une réaction photolyse et autre photochimie ont été effectuées. La photochimie a eu lieu en présence du Rouge Congo, l'oxydant  $H_2O_2$  et les rayonnements UV, d'autre part, la photolyse se passe uniquement en présence du colorant et du rayonnement UV.

D'après la **Figure III-7**, on remarque que la réaction photochimique (75%) est meilleure que la réaction photolyse (25%) du fait de la présence du rayonnement UV et de l'oxydant, ce qui permet la génération des radicaux hydroxyles, à l'inverse de la photolyse se repose uniquement sur la dégradation directe par rayonnement UV<sup>[38]</sup>.



**Figure III-7 :** Dégradation du Rouge Congo par réactions photochimie et photolyse.

Une fois, en présence du catalyseur Fe-Sc-APTES-K10 dans la réaction photo Fenton (**Figure III-6-b**) le taux de dégradation du Rouge Congo s'accroît à 96%. Cependant le taux d'augmentation dans la photocatalyse était nettement plus important ( de 25% à 86% ). Cette augmentation est dû à la quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  impliqués dans ce procédé ce qui provoque une augmentation du nombre des radicaux<sup>[39]</sup>.

### *II-2-Optimisation de la photo-dégradation du Rouge Congo par un plan factoriel complet :*

Le but de cette partie d'étude est de chercher les conditions optimales de la dégradation du Rouge Congo par procédé photo-Fenton, en se servant d'un modèle expérimental suivie d'une estimation de l'effet de chaque facteur sur la réponse.

Pour cela, quatre facteurs ont été sélectionnés pour assembler un plan factoriel complet à deux niveaux noté  $2^4$  (16 essais). Le **Tableau III-6** dévoile le domaine expérimental retenu pour cette étude.

**Tableau III-6 : Facteurs et leurs domaines d'étude.**

| Variables | Facteurs                           | Niveaux  |            |           |
|-----------|------------------------------------|----------|------------|-----------|
|           |                                    | Bas (-1) | Centre (0) | Haut (+1) |
| $X_1$     | Masse catalyseur (g)               | 0,033    | 0,049      | 0,066     |
| $X_2$     | Volume $\text{H}_2\text{O}_2$ (mL) | 0,017    | 0,052      | 0,087     |
| $X_3$     | pH                                 | 3        | 6,5        | 10        |
| $X_4$     | Temps (min)                        | 30       | 45         | 60        |

Les essais sont réalisés en accord avec le plan d'expérience et les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau III-7** :

**Tableau III-7** : Plan factoriel  $2^4$  et réponses (Rendements %)

| Essai n° | m <sub>catalyseur</sub> (g) | V <sub>H2O2</sub> (mL) | pH | Temps (min) | R (%) |
|----------|-----------------------------|------------------------|----|-------------|-------|
| 1        | -                           | -                      | -  | -           | 35    |
| 2        | +                           | -                      | -  | -           | 49    |
| 3        | -                           | +                      | -  | -           | 92    |
| 4        | +                           | +                      | -  | -           | 93    |
| 5        | -                           | -                      | +  | -           | 46    |
| 6        | +                           | -                      | +  | -           | 52    |
| 7        | -                           | +                      | +  | -           | 76    |
| 8        | +                           | +                      | +  | -           | 79    |
| 9        | -                           | -                      | -  | +           | 55    |
| 10       | +                           | -                      | -  | +           | 58    |
| 11       | -                           | +                      | -  | +           | 90    |
| 12       | +                           | +                      | -  | +           | 97    |
| 13       | -                           | -                      | +  | +           | 65    |
| 14       | +                           | -                      | +  | +           | 76    |
| 15       | -                           | +                      | +  | +           | 94    |
| 16       | +                           | +                      | +  | +           | 96    |

- Notons le taux de lixiviation de fer des 16 essais de plan d'expérience n'a pas dépassé le 5%.

L'équation polynomiale fondée sur le modèle mathématique avec quatre facteurs et leurs interactions peuvent être donnés sous l'expression suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1 X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$$

Le tableau suivant récapitule l'effet moyen et les effets principaux et d'interaction calculés par le logiciel Design – Expert :

**Tableau III-8 :** Quantification des effets et leurs interactions significatives.

| Effet moyen   | Effets principaux                                                  | Effets d'interaction                                                             |
|---------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $b_0 = 72,06$ | $b_1 = + 2,94$<br>$b_2 = +17,56$<br>$b_3 = +0,94$<br>$b_4 = +6,81$ | $b_{12} = - 1,31$<br>$b_{23} = - 4,31$<br>$b_{24} = - 2,19$<br>$b_{34} = + 2,94$ |

Les résultats du **Tableau III-8** vérifient l'équation qui donne la réponse Y (Rendement) en fonction des variables  $X_i$  :

$$Y = 72,06 + 2,94 X_1 + 17,56 X_2 + 0,94 X_3 + 6,81 X_4 - 1,31 X_1X_2 - 4,31 X_2X_3 - 2,19 X_2X_4 + 2,94 X_3X_4$$

Les effets les plus influençant par rapport à leurs valeurs prises en valeurs absolus sont :  $V_{H_2O_2} > \text{temps} > \text{masse de catalyseur} > \text{pH}$ . Pour les interactions binaires, nous remarquons quatre effets dont les trois premiers ont une influence négative sur le taux de dégradation du polluant :

- La masse de catalyseur a un effet avec le volume de  $H_2O_2$ .
- Le volume de  $H_2O_2$  a un effet avec le pH de la solution.
- Le volume de  $H_2O_2$  a un effet avec le temps de réaction.
- Le pH de la solution a un effet avec le temps de réaction.

Ces effets ont été calculés par logiciel Design – Expert avec les coefficients( $R^2$ ) suivants :

|                            |             |
|----------------------------|-------------|
| Coefficient de corrélation | <b>0,99</b> |
| Coefficient ajusté         | <b>0,98</b> |
| Coefficient prédite        | <b>0,94</b> |

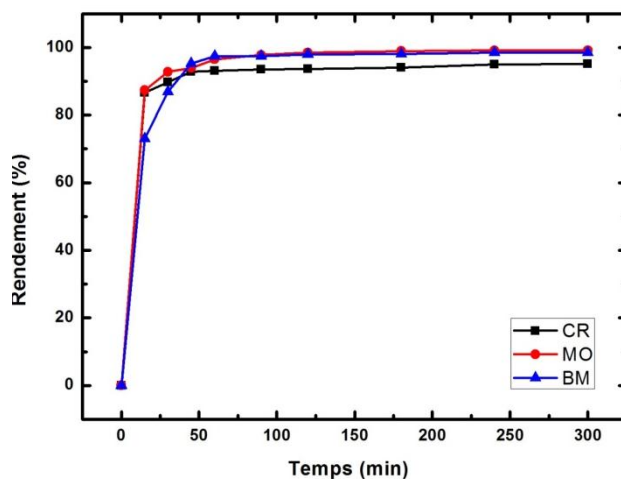
✚ Optimisation de minéralisation du Rouge Congo :

| Rendement (%) | Masse catalyseur (g) | V <sub>H2O2</sub> (mL) | pH | Temps (min) |
|---------------|----------------------|------------------------|----|-------------|
| 97            | + 1                  | + 1                    | -1 | + 1         |

- Les résultats obtenus de l'optimisation de dégradation du Rouge Congo sont identiques aux conditions de l'essai **n°12** dans notre plan d'expérience (Voir **Tableau III-7**).

## II-3-Test solaire :

En date du 29 avril 2019, la dégradation des colorants (Rouge Congo, Méthyle Orange et le Bleu Méthylène) sous rayonnement solaire avec une concentration initiale (les condition de la réaction optimale essai **12**) de 0,07 g/L, une masse de catalyseur de 0,066g et une quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,087 mL a été étudiée. Le pH a été ajusté à **3** par addition d'acide chlorhydrique HCl (1mol.L<sup>-1</sup>). La **Figure III-8** présente les résultats obtenus.



**Figure III-8:** Performance catalytique du Fe-Sc-APTES-K10 sous irradiation solaire avec différents colorants

Les courbes de la **Figure III-8** prouvent que la dégradation se produit en deux étapes ; une première rapide et une seconde plus lente. Pendant les quarante premières minutes, plus de 90% du taux de dégradation du Rouge Congo est atteint.

On remarque que la dégradation est presque la même malgré l'utilisation des colorants avec différentes structures chimiques : Rouge Congo et Méthyle Orange sont des colorants azoïques contrairement au Bleu Méthylène.

### ***III-Conclusion :***

Dans cette étude, des efforts importants ont été déployés pour développer des catalyseurs à base d'argile immobilisée avec le fer, qui ont été préparés selon une méthode simple à plusieurs étapes. Le succès de chaque étape de synthèse était prouvé par les différentes méthodes de caractérisations effectuées. Les produits finaux ont été examinés dans la dégradation du colorant azoïque Rouge Congo. Les résultats UV observés du catalyseur Fe-Sc-APTES-K10 ont montré une excellente activité photocatalytique (dans la réaction photo Fenton) pour la dégradation de colorant azoïque Rouge Congo. Les principaux paramètres d'influence et les interactions entre les différents facteurs ont été mis en évidence grâce à un plan factoriel complet.

***Conclusion***

***Générale***

### *Conclusion générale*

Les études réalisées au cours de ce travail sont partagées en deux volets; le premier consiste à la synthèse des catalyseurs, pour cela, deux types d'argile ont été utilisés comme supports de catalyseurs, l'argile naturelle acidifiée (H-mont) et la montmorillonite synthétique (K10). Chaque type d'argile a été modifié par l'immobilisation du ligand Benzyl (1,2-diphenylethanedione) (DPED) ou Salicyaldéhyde (Sc) et la fixation de site actif du fer. Chaque étape de synthèse a été vérifiée par les techniques d'analyses (IRTF, ATG, BET, DRX, MEB, SAA). Ces catalyseurs ont été utilisés dans les applications de procédés d'oxydation avancée «POA<sub>S</sub>».

Les résultats obtenus prouvent que le catalyseur à base de montmorillonite K10 modifié « Fe-Sc-APTES-K10 » est le plus efficace dans la dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton (hybride). Nous obtenons un taux de dégradation de 96 % après 90 min de réaction ce qui indique l'effet synergique en présence des radiations UV (photocatalyse) et des espèces du fer et d'oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Fenton). On peut alors déduire que la combinaison entre ces deux procédés augmente le taux de radicaux libres en motivant la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> ce qui fait progresser d'avantage la dégradation.

Un plan factoriel complet de l'ordre de 2<sup>4</sup> a été mis en place afin d'obtenir une vision globale des phénomènes qui se produisent pendant la réaction. L'influence de la proportion du catalyseur, du pH, du volume d'oxydant et du temps de réaction ont été étudiés sur la réaction modèle de dégradation du Rouge Congo.

Grâce au plan factoriel établi, il a été possible de mettre en évidence les principaux paramètres influençant et les interactions entre les différents facteurs. Nous observons que les conditions optimales pour la dégradation du colorant « Rouge Congo » avec un rendement maximum de 97 % sont ceux-ci :

$$m_{\text{catalyseur}} = 0,066\text{g} ; V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,087\text{ mL} ; \text{pH} = 3 ; t_{\text{réaction}} = 60\text{ min.}$$

Enfin, il a été démontré que le catalyseur Fe-Sc-APTES-K10 présente une activité catalytique élevée pour la dégradation de plusieurs colorants (Rouge Congo, Méthyle Orange, Bleu Méthylène) sous irradiation solaire.

# *Références bibliographiques*

### Références bibliographiques

- [1] L. Xu and J. Wang, *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 186, 256-264.
- [2] K. Vikrant, B. S. Giri, N. Raza, K. Roy, K.-H. Kim, B. N. Rai and R. S. Singh, *Bioresource Technology* **2018**, 253, 355-367.
- [3] S. Natarajan, H. C. Bajaj and R. J. Tayade, *Journal of Environmental Sciences* **2018**, 65, 201-222.
- [4] B. A. Marinho, R. Djellabi, R. O. Cristóvão, J. M. Loureiro, R. A. R. Boaventura, M. M. Dias, J. C. B. Lopes and V. J. P. Vilar, *Chemical Engineering Journal* **2017**, 318, 76-88.
- [5] C. Bauer, P. Jacques and A. Kalt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, 140, 87-92.
- [6] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, S. Ueno, N. Susa, K. Ishida, N. Kawamura, K. Sekihashi and Y. F. Sasaki, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **2000**, 465, 11-26.
- [7] A. Ammuri, S. Hejiouej, K. Ziat and M. Saidi, *Material Environemental Science* **2014**, 5, 2066-2072.
- [8] S. Baig and P. Mouchet, *Techniques de l'ingénieur W* **2010**, 2702.
- [9] A. Imamura and K. Hirao, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1979**, 52, 287-292.
- [10] M. A. De León, M. Sergio, J. Bussi, G. B. O. de la Plata, A. E. Cassano and O. M. Alfano, *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22, 864-869.
- [11] H. Fida, G. Zhang, S. Guo and A. Naeem, *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 490, 859-868.
- [12] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier and J.-F. Blais, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **2009**, 22, 535-564.
- [13] J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99, 461-468.
- [14] G. Vincent and O. Zahraa, *arXiv preprint arXiv:0904.1196* **2009**.
- [15] J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* **1999**, 53, 115-129.
- [16] a) M. Soumia, *Mémoire de Master, Université de Tlemcen* **2012**; b) P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 1047-1057.
- [17] M. Asgari, A. Abouelmagd and U. Sundararaj, *Applied Clay Science* **2017**, 146, 439-448.
- [18] L. Bouna, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*. **2012**.
- [19] N. Belaidi, *Mémoire de Magister, Université de Tlemcen* **2010**.
- [20] W. Jaynes and S. Boyd, *Soil Science Society of America Journal* **1991**, 55, 43-48.

## Références Bibliographiques

- [21] M. Kowalska, H. Güler and D. L. Cocke, *Science of The Total Environment* **1994**, 141, 223-240.
- [22] K. S. Katti, D. Sikdar, D. R. Katti, P. Ghosh and D. Verma, *Polymer* **2006**, 47, 403-414.
- [23] A. De Mello Ferreira Guimarães, V. S. T. Ciminelli and W. L. Vasconcelos, *Applied Clay Science* **2009**, 42, 410-414.
- [24] C.-W. Chiu, T.-K. Huang, Y.-C. Wang, B. G. Alamani and J.-J. Lin, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 443-485.
- [25] P. Wu, Y. Dai, H. Long, N. Zhu, P. Li, J. Wu and Z. Dang, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 191, 288-296.
- [26] Z. Huang, P. Wu, B. Gong, Y. Dai, P.-C. Chiang, X. Lai and G. Yu, *PloS one* **2016**, 11, e0159802.
- [27] M. Asgari and U. Sundararaj, *Applied Clay Science* **2018**, 153, 228-238.
- [28] P. S. Thue, A. C. Sophia, E. C. Lima, A. G. N. Wamba, W. S. de Alencar, G. S. dos Reis, F. S. Rodembusch and S. L. P. Dias, *Journal of Cleaner Production* **2018**, 171, 30-44.
- [29] R. Antony, S. T. D. Manickam, K. Karuppasamy, P. Kollu, P. Chandrasekar and S. Balakumar, *RSC Advances* **2014**, 4, 42816-42824.
- [30] R. K. Sharma, M. Yadav, R. Gaur, R. Gupta, A. Adholeya and M. B. Gawande, *ChemPlusChem* **2016**, 81, 1312-1319.
- [31] A. Hakkoum, *Mémoire de Magister, Université de Tlemcen* **2010**.
- [32] F. Guitoni, *Mémoire de Master, Université de Tlemcen* **2017**.
- [33] O. Zabihi, H. Khayyam, B. L. Fox and M. Naebe, *New Journal of Chemistry* **2015**, 39, 2269-2278.
- [34] F. Piscitelli, P. Posocco, R. Toth, M. Fermeglia, S. Pricl, G. Mensitieri and M. Lavorgna, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 351, 108-115.
- [35] a) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603-619; b) G. Fagerlund, *Matériaux et Construction* **1973**, 6, 239-245.
- [36] L. D. Gelb and K. E. Gubbins, *Langmuir* **1999**, 15, 305-308.
- [37] P. Wu, Y. Dai, H. Long, N. Zhu, P. Li, J. Wu and Z. Dang, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 191, 288-296.
- [38] O. Legrini, E. Oliveros and A. M. Braun, *Chemical Reviews* **1993**, 93, 671-698.
- [39] Y. M. Li, Y. Q. Lu and X. L. Zhu, *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 132, 196-201.