جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'Ordre : 07/2023

Centre des Etudes Doctorales : *Sciences et Techniques et Sciences Médicales (STSM)*

Formation Doctorale : *Ressources naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)*

Discipline : *Chimie*
Spécialité : *Matériaux et Génie des Procédés*
Laboratoire : *Matériaux, Procédés, Catalyse, et Environnement (LMPCE)*

Thèse pour l'obtention de DOCTORAT

Titre de la thèse : Traitement des polluants organiques en milieu aqueux sur des matériaux Eco-environnement par procédés d'adsorption et d'oxydation catalytique

Préparée par : ***Mlle ASSILA OUISSAL***

Soutenue le 21 / 01 / 2023, à 10 h, devant le jury :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Pr ZERROUQ Farid	PES	Ecole Supérieure de Technologie - Fès	Président
Pr ASSABANE Ali	PES	Faculté des Sciences d'Agadir	Rapporteur
Pr TALEB Abdeslam	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia	Rapporteur
Pr ZAITAN Hicham	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
Pr CORREIA NEVES Isabel	PES	Département de Chimie, Université de Minho-Portugal	Examinateur
Pr PARPOT Pier	PES	Département de Chimie, Université de Minho-Portugal	Examinateur
Pr LAHBABI Noura	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès	Examinateur
Pr KHERBECHE Abdelhak	PES	Ecole Supérieure de Technologie - Fès	Directeur de thèse

Dédicaces

A mes parents bien-aimés

A mes sœurs et mon frère

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Procédés, Catalyse, Matériaux et Environnement (LPCME) de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, sous l'encadrement de Professeur Abdelhak KHERBECHE ; et au Centre de chimie, Département de chimie, Université de Minho, Campus de Gualtar (CQUM), Portugal, dans le cadre d'un stage en mobilité international, Erasmus Plus.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Professeur Abdelhak KHERBECHE, pour leur soutien constant. Il a toujours été présent pour me diriger tout au long de ce parcours de recherche. Il m'a montré le bon chemin lorsque je n'en étais pas sûre. Cela n'aurait pas été possible sans ses conseils et ses encouragements.

Je remercie très chaleureusement les Professeurs Maria ISABEL PONTES, Pier PARPOT et António MAURICIO, professeurs à l'Université de Minho Braga, au Portugal, qui m'ont beaucoup aidée matériellement et scientifiquement ; leur écoute et leurs conseils, ainsi que les discussions menées avec eux au cours de mon stage m'ont permis de voir sous des angles différents le travail effectué.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à Monsieur Farid ZERROUQ pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider ce jury de thèse, et à Messieurs Ali ASSABANE, Abdeslam TALEB et Hicham ZAITAN pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, et pour toutes leurs remarques et leurs précieux conseils dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie Mesdames Noura LAHBABI, Maria ISABEL PONTES et Monsieur Pier PARPOT d'avoir accepté de juger et examiner ce travail.

J'adresse également mes remerciements à tous mes collègues du Laboratoire des Procédés, Catalyse, Matériaux et Environnement (LPCME) et ceux du Laboratoire de chimie (ICN, Portugal) pour leur soutien et motivation durant toutes ces années.

Résumé

Cette étude examine la possibilité d'appliquer un processus d'adsorption et d'oxydation avancée pour la dégradation des polluants organiques des effluents liquides industriels, Nous avons utilisé des adsorbants minéraux naturels M1 et M2, sans prétraitement ni activation, pour traiter des échantillons d'eaux usées textiles réelles, de la ville de Fès - Essabbaghine, au Maroc. En tant qu'alternative intéressante, ces matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques. La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO_5) ont été utilisées en vue d'une caractérisation des eaux usées textiles. De plus, l'influence des conditions opératoires (dose des adsorbants, pH et temps de contact) a été étudiée. Un catalyseur de cuivre imprégné sur un matériau naturel (M2) a été synthétisé par imprégnation pour l'oxydation catalytique par peroxyde d'hydrogène humide pour la dégradation du colorant vert de méthyle (VM), dans un réacteur batch. Trois pourcentages différents de cuivre métallique (2.5 %, 5 % et 7.5 %) ont été déposés sur le support M2. Différentes variables ont été étudiées pour déterminer l'activité catalytique des échantillons obtenus : la concentration initiale de colorant, la teneur en cuivre (Cu), la température et l'effet de H_2O_2, afin d'améliorer la dégradation du VM. Ensuite, nous avons déposé du cuivre et du nickel sur l'argile jaune (YC) par la méthode d'imprégnation humide. Nous l'avons utilisé comme catalyseur hétérogène pour la dégradation de la caféine (Caf). Nous avons également examiné l''optimisation de l'activité catalytique en fonction des différents rapports pondéraux de Cu et Ni, la température et H_2O_2. Nous avons utilisé le Box-Behnken Design (BBD) pour améliorer la conversion de la Caf. Pour évaluer la toxicité des effluents étudiés après traitement, nous avons réalisé le test de germination, basé sur l'utilisation de grains de maïs. Ces tests biologiques ont confirmé la réutilisation possible des eaux usées textiles traitées pour irriguer les jardins urbains. Finalement, nous avons étudié l'effet de différents paramètres, sur la dégradation de la Tartrazine et de la caféine par oxydation de type Fenton, en utilisant le (BBD), par un modèle statistique efficace des données expérimentales pour concevoir les expériences. Concernant les catalyseurs, ils sont au nombre de trois bimétalliques avec de lanthane (La) et de fer (Fe), échangés en ions dans des zéolites (NaY et ZSM5) et une argile naturelle du Maroc, préparés et utilisés pour l'oxydation de type Fenton de polluants organiques. En ce qui concerne l'augmentation de la conversion de la Caf, une électrode zéolitique modifiée a été utilisée pour l'oxydation de type Electro Fenton à température ambiante sans H_2O_2.

Mots clés : Polluants ; Argile ; Zéolite ; Adsorption ; Catalyseurs Hétérogènes ; Oxydation ; Optimisation

Abstract

This study examines the possibility of applying adsorption and advanced oxidation process for the degradation of organic pollutants in industrial effluents. We used the adsorbents natural minerals M1 and M2, without pretreatment or activation, to treat real textile wastewater samples, from the city of Fez - Essabbaghine, Morocco. As an attractive alternative, these materials have been characterized by different analyses. The chemical oxygen demand (COD) and the biological oxygen demand (BOD_5) have been used to complete the characterization of textile wastewater. In addition, the influence of the operating conditions (dosage of adsorbents, pH and time of contact) was assessed. Therefore, a promising catalyst of copper impregnated on a natural material (M2) was synthesized, via the wet impregnation method in order to improve the catalytic oxidation by wet peroxide during the degradation of the dye methyl green (MG), in a batch reactor under mild conditions. Three different percentages of metallic copper (2.5 %, 5 % and 7.5 %) were incorporated into the M2 material. Different variables were examined for the catalytic activity of the samples obtained, such as initial dye concentrations, copper (Cu) loading, temperature, and the effect of H_2O_2, in order to improve MG conversion. Then, copper and nickel were incorporated into the yellow clay (YC) prepared using a method frequently used for the preparation of heterogeneous catalysts, which is the wet impregnation method, and its application as a heterogeneous catalyst for degradation of caffeine (Caf). Optimization of the effects of catalytic activity on different weight ratios of Cu and Ni, temperature and H_2O_2 was also investigated using Box- Behnken Design (BBD) to enhance the Caf conversion. To evaluate the toxicity of the studied effluents after the adsorption and CWPO processes, we carried out the germination test based on the use of corn kernels. These biological tests confirmed the possibility of reusing the treated textile wastewater to irrigate plants in urban gardens. Finally, we studied the effect of different parameters on the degradation of Tartrazine and caffeine by Fenton-like oxidation, using the (BBD), an efficient statistical model of the experimental data to design the experiments. Concerning the catalysts, there are three bimetallic catalysts with lanthanum (La) and iron (Fe), ion-exchanged into zeolites (NaY and ZSM5) and a natural clay from Morocco, prepared and used for Fenton- like the oxidation of organic pollutants in water. Regarding the increase in Caf conversion, a modified zeolite electrode was used for Electro Fenton-like oxidation without H_2O_2 at room temperature.

Key words: Pollutants; Clay; Zeolite; Adsorption; Heterogeneous Catalysts; Oxidation; Optimization

Liste des Figures

Figure 1. Répartition globale de l'eau sur la planète **[8] 17**
Figure 2. Structure d'un colorant azoïque 21
Figure 3. Structure d'un colorant anthraquinonique 22
Figure 4. Structure des colorants triphénylméthanes 22
Figure 5. Structure d'un colorant indigoïde 23
Figure 6. Structure de colorants nitré et nitrosés 23
Figure 7. Structure d'un colorant anionique 24
Figure 8. Structure d'un colorant cationique 24
Figure 9. Principe de l'osmose inverse 30
Figure 10. Principe du coagulation-floculation 31
Figure 11. Schéma des feuillets tétraédriques (T) et octaédriques (O) dans les couches 1:1 et 2:1 présentes dans les minéraux argileux. L'unité structurelle de base est indiquée par la flèche. **..... 40**
Figure 12. Unités de construction primaires et secondaires des zéolithes adoptées [84] 43
Figure 13. Exemple de certaines des SBUs les plus courantes 44
Figure 14. Les objectifs de développement durable des Nations Unies [94] 46
Figure 15. Adsorbants à base de matières premières naturelles M1 (A, B) et M2 (C, D) 58
Figure 16. Synthèse du catalyseur Cu-M2 59
Figure 17. Image de voltampérométrie cyclique (CV) pour étudier L'activité catalytique anodique de l'électrode modifiée 64
Figure 18. Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour f=3 65
Figure 19. Représentation graphique des points expérimentaux du plan central composite à trois facteurs ... 66
Figure 20. Représentation graphique des points expérimentaux du plan Box-Behnken à trois facteurs 67
Figure 21. La turbidité des colorants textiles de la ville de Fès 73
Figure 22. Diffraction des rayons X des adsorbants M1 et M2 74
Figure 23. Spectre infrarouge des deux adsorbants M1 (a) et M2 (b) 75
Figure 24. MEB images des adsorbants M1 et M2 76
Figure 25. Effet de temps sur la cinétique d'adsorption en utilisant M1 et M2 77
Figure 26. Pourcentage d'adsorption des colorants textiles à différentes tailles de particules 78
Figure 27. Effet du pH sur l'adsorption des colorants textiles dans les eaux usées (A), pHpzc des deux adsorbants bruts (B) 79
Figure 28. Adsorption du textile Essabbaghine sur M1 et M2 à différentes dilutions 80
Figure 29. Effet adsorbant de masse pendant le traitement d'adsorption 80
Figure 30. Effet de la température sur l'évolution de l'adsorption des colorants textiles 81
Figure 31. Adsorption dans des conditions optimales **..... 82**
Figure 32. Procédure d'adsorption 83
Figure 33. Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre de l'adsorption 84
Figure 34. Désorption des colorants textiles par M1 et M2 à l'aide de différents éluants 85
Figure 35. Etudes de régénération de M1 (a) et M2 (b) 86
Figure 36. Variation du taux de germination des grains de maïs pendant six jours 88
Figure 37. XRD de matériau naturel (M2) avant et après imprégnation par cuivre 94
Figure 38. Spectres infrarouges des catalyseurs utilisés 95
Figure 39. Images MEB de l'échantillon brut (M2) (a et b) et de catalyseur supporté 7.5 % Cu-M2 (c et d) .. 96
Figure 40. Influence de la teneur en cuivre sur la performance d'oxydation catalytique du M2 avec différentes concentrations initiales de colorant VM 97
Figure 41. Etude de l'effet de la dose du catalyseur 98

Figure 42. Effet de la concentration (a et b) et du volume (c et d) de H_2O_2 sur la dégradation de VM en présence du 2.5% Cu-M2 99
Figure 43. Influence de la température sur l'efficacité de conversion du colorant VM 100
Figure 44. XRD du support brut (a) et des catalyseurs CuNi-YC : catalyseur CuNi 1:0 (b) ; catalyseur CuNi 1:1 (c); Catalyseur CuNi 0:1 (d) 108
Figure 45. Micrographes MEB du support brut (a) et des catalyseurs CuNi-YC : catalyseur CuNi 1:0 (b) ; catalyseur CuNi 1:1 (c) et catalyseur CuNi 0:1(d) 110
Figure 46. Étude graphique des résidus de la réponse (conversion de la Caf) 114
Figure 47. Graphiques 2D et 3D pour l'effet du cuivre imprégné et de la température (A,B), concentration en H_2O_2 et du cuivre imprégné (C,D), température et la concentration en H_2O_2 (E,F) 116
Figure 48. Activité catalytique du CuNi1:0-YC dans l'oxydation de la Caf dans des conditions optimales, $[H_2O_2]$ = 0.15 mg.L^{-1}, m_{cat} = 1 g.L^{-1}, T = 60 °C et [Caf] = 40 mg.L^{-1} 118
Figure 49. Pourcentages de conversion et de minéralisation de la Caf pendant les cycles consécutifs en utilisant le catalyseur CuNi1:0-YC 119
Figure 50. Germination des grains de maïs 120
Figure 51. Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles du modèle pour (a) Tar et (b) Caf 130
Figure 52. Plots de surface de réponse : Effet des trois paramètres étudiés (A, B, C pour la conversion de la Tar) et (D, E, F pour la conversion de la Caf) 132
Figure 53. Images MEB de a) $Argile_M$ (x5.000), b) $LaFeArgile_M$, C) ZSM5zeolite et d) LaFeZSM5 avec la même résolution (x10.000) 134
Figure 54. Spectres EDX de a) LaFeNaY, b) LaFeArgileM et LaFeZSM5 134
Figure 55. Spectres FTIR de a) $Argile_M$ et $LaFeArgile_M$; b) NaY, LaNaY, FeNaY et LaFeNaY et c) ZSM5, LaZSM5, FeZSM5 and LaFeZSM5 138
Figure 56. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196 °C des supports vierges (a) et de ZSM5, LaZSM5, FeZSM5 et LaFeZSM5 (b) 139
Figure 57. Conversion de Tar(a) et Caf(b), en fonction du temps de réaction sur H_2O_2 (courbes rouges), ZSM5 (courbes bleues), LaFeZSM5 (courbes vertes), LaZSM5 + H_2O_2 (courbes orange), FeZSM5 + H_2O_2 (courbes violettes) et LaFeZSM5 + H_2O_2 (courbes noires) 142
Figure 58. Pourcentages de conversion et de COT pendant les cycles consécutifs pour Tar (a) et Caf (b) sur LaFeZSM5 ; FTIR (c) et spectres EDX à la fin du dernier cycle de Caf (d) 143
Figure 59. Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée LaFeZSM5 enregistrés à 100 mV/s en l'absence de Caf (a) et en présence de Caf (100 ppm, b) (A, B) ; la fin de l'électrolyse Caf (100 ppm) sur l'électrode modifiée LaFeZSM5 dans Na_2SO_4 (0.1 M) (C) 145
Figure 60. L'évolution de la concentration de Caf dans l'électrode modifiée LaFeZSM5 146
Figure 61. Chromatogrammes HPLC-ESI/MS des produits de l'électrolyse de la Caf sur LaFeZSM5 148
Figure 62. Proposition de dégradation de type Fenton de la molécule Caf par LaFeZSM5 150

Liste des tableaux

Tableau 1. Structures et propriétés des polluants étudiés 28
Tableau 2. Quelques propriétés des minéraux argileux 41
Tableau 3. Caractéristiques physicochimiques des eaux usées textiles 73
Tableau 4. Composition chimique des argiles tamisées (<80 µm) par XRF (%) 75
Tableau 5. Paramètres de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption des eaux usées textiles sur les deux surfaces d'adsorbants M1 et M2 83
Tableau 6. Constantes isothermes d'adsorption pour l'adsorption des colorants textiles sur les adsorbants ... 84
Tableau 7. Comparaison des paramètres des eaux usées avant et après traitement 86
Tableau 8. Nombre de grains de maïs germés et taux de germination (trois répétitions pour chaque étude) .. 87
Tableau 9. Comparaison de l'efficacité du traitement avec les études de la littérature 89
Tableau 10. Efficacités de conversion des polluants à l'aide de cuivre supporté sur des matériaux naturels obtenues par des études rapportées 101
Tableau 11. Composition chimique de l'argile jaune brute (YC) 107
Tableau 12. Constantes de Langmuir pour l'adsorption du colorant (BM) sur les catalyseurs et l'ICP 109
Tableau 13. Facteurs et niveaux utilisés pour la conception de Box-Behnken pour la dégradation de la Caf 111
Tableau 14. Conception expérimentale et résultats des réponses de la conversion de la Caf 112
Tableau 15. Analyse de la variance pour les modèles de régression de la conversion de la Caf 113
Tableau 16. Valeur estimée des coefficients de régression et leur signification dans le modèle quadratique pour la conversion de la Caf 113
Tableau 17. Valeurs prédites et expérimentales de la conversion de la Caf dans des conditions optimales 117
Tableau 18. Facteurs indépendants et niveaux utilisés pour la conception de Box-Behnken pour la dégradation de Tar et de Caf 127
Tableau 19. Plan de Box-Behnken pour les trois variables indépendantes avec la conversion (%) des composés. 128
Tableau 20. Analyse de variance (ANOVA) pour la conversion des polluants Tar et Caf 129
Tableau 21. Valeurs prédites et expérimentales de la conversion de la Tar et de la Caf dans des conditions optimales. 133
Tableau 22. Analyse ICP-AES des zéolithes vierges et des catalyseurs hétérogènes 136
Tableau 23. Analyse ICP-AES de ArgileM and LaArgile$_M$ 136
Tableau 24. Propriétés physico-chimiques des supports vierges et des échantillons 140
Tableau 25. Résumé des composés identifiés déterminés par analyse HPLC-ESI/MS lors de la dégradation de Caf 149

Liste des abréviations

Symbole	Signification
a.u.	Unité Arbitraire
pH	Potentiel d'Hydrogène
BET	Brunauer, Emmett et Teller
VM	Vert de Méthyle ($C_{27}H_{35}BrClN_3$, $ZnCl_2$)
Tar	Tartrazine ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$)
Caf	Caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
pH_{PZC}	pH au point de zéro charge
S_{BET}	Surface spécifique BET
TOC ou COT	Carbone organique total
ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Plasma à Couplage Inductif
UV	Ultraviolet
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
P.a.F	Perte au feu
OVHC ou CWPO	Oxydation catalytique du peroxyde par voie humide
$OH^{\cdot}$	Radicale d'hydroxyle
R^2	Coefficient de corrélation
OVH	Oxydation catalytique par voie Humide
HPLC	Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance
CV	Voltampérométrie Cyclique
YC	Argile Jaune Marocaine
BBD	Box-Behnken Design
OMS	Organisation mondiale de la santé
MTH	Maladies à transmission hydrique

MES	Matières en suspension
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO_5	Demande biochimique en oxygène
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption
q_e	Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant en équilibre
q_t	Quantité adsorbée au temps t
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
K^2	Constante de vitesse de la réaction de second ordre d'adsorption.
EC_{50}	Concentration efficace médiane

Sommaire

DEDICACES 1

REMERCIEMENTS 2

RESUME 3

ABSTRACT 4

LISTE DES FIGURES 5

LISTE DES TABLEAUX 7

LISTE DES ABREVIATIONS 8

SOMMAIRE 10

INTRODUCTION GENERALE 13

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 16

I. POLLUANTS ORGANIQUES EMERGENTS EN MILIEU AQUEUX 17

1. PRINCIPAUX PARAMETRES DE LA POLLUTION 18
2. REJETS GENERES PAR LES EFFLUENTS LIQUIDES DE L'INDUSTRIE 20
1.1 Vert de Méthylène *25*
1.2 Tartrazine *25*
1.3 Caféine *26*

II. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES 29

1. ADSORPTION 31
2. PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE 34
2.1 Procédés d'Oxydation catalytique par Voie Humide *35*
2.2 Procédés Fenton (H_2O_2/Fe) *36*
2.3 Procédés Electro-Fenton *37*

III. MATERIAUX ALUMINOSILICATES 38

1. ARGILES 38
1.1 Classification et propriétés des minéraux argileux *39*
2. ZEOLITHES 42

IV. OBJECTIFS DE DEVELOPPEMENT DURABLE 44

RÉFÉRENCES 47

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ANALYSES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 53

I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX CATALYTIQUES 54

1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 54
2. FLUORESCENCE X (FRX) 54
4. SURFACES SPECIFIQUES DES MATERIAUX 55
5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 55
6. REDUCTION PROGRAMMEE DE LA TEMPERATURE (TPR) 56
7. SPECTROMETRIE D'EMISSION PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES) 56

8. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE 56

II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 57

1. PREPARATION DES ADSORBANTS ARGILEUX M1 ET M2 57
2. PREPARATION DU CATALYSEUR CU-M2 58
3. PREPARATION DU CATALYSEUR CUNI-YC 59
4. PREPARATION DU CATALYSEUR LAFE-CATALYSEURS 59

III. CONDITIONS EXPERIMENTALES 60

1. EXPERIENCES D'ADSORPTION DES POLLUANTS REEL SUR M1 ET M2 60
2. EXPERIENCES D'OXYDATION CATALYTIQUE DU COLORANT VERT DE METHYLE (VM) PAR CU-M2 61
3. EXPERIENCES D'OXYDATION CATALYTIQUE DE LA CAFEINE PAR CUNI-YC 61
4. TESTS CATALYTIQUES POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES TARTRAZINE ET CAFEINE 62
   4.1 Réaction de type Fenton 62
   4.2 Réaction de type Électro-Fenton 63

IV. METHODOLOGIE DU PLAN D'EXPERIENCE 64

1. PLAN FACTORIEL 65
2. PLAN COMPOSITE CENTRE (PCC) 66
3. PLAN DE BOX-BEHNKEN (PBB) 66
4. ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS 67
   4.1 Analyse de la variation (ANOVA) et coefficients de détermination 67
   4.2 Validation du modèle 68

RÉFÉRENCES 69

CHAPITRE III : ÉTUDES D'ADSORPTION POUR L'ELIMINATION D'UN EFFLUENT TEXTILE SUR DEUX ADSORBANTS NATURELS 71

I. INTRODUCTION 72

II. CARACTÉRISTIQUES DE L'EFFLUENT 72

III. CARACTÉRISATION DES ADSORBANTS 74

IV. ETUDE D'ADSORPTION DE L'EFFLUENT REEL 76

V. ÉTUDE CINÉTIQUE 83

VI. DESORPTION ET REGENERATION DES ADSORBANTS 85

VII. CARACTERISTIQUES DE L'EFFLUENT REEL TRAITE 86
VIII. TEST DE TOXICITE DE POLLUANTS 87
IX. COMPARAISON DES PERFORMANCES AVEC LA LITTERATURE 88

CONCLUSION 89

REFERENCES 90

CHAPITRE IV : CUIVRE IMPREGNE SUR UN MATERIAU NATUREL EN TANT QUE CATALYSEUR PROMETTEUR POUR L'OXYDATION CATALYTIQUE HUMIDE DU VERT DE METHYLE PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE 92

I. INTRODUCTION 93

II. CARACTÉRISATION DE CU-M2 93

1. EFFET DE LA TENEUR EN CUIVRE ET DE LA CONCENTRATION INITIALE DE COLORANT 96

2. EFFET DE LA DOSE DU CATALYSEUR 97
3. EFFET DU H_2O_2 (DOSE ET VOLUME) 98
4. EFFET DE LA TEMPÉRATURE 99
5. COMPARAISON DE L'EFFICACITE DU TRAITEMENT AVEC LES ETUDES DE LA LITTERATURE 100

CONCLUSION 102

RÉFÉRENCES 102

CHAPITRE V : CO-IMPREGNATION DU CUIVRE-NICKEL SUR UNE ARGILE JAUNE MAROCAINE COMME CATALYSEUR PROMETTEUR POUR L'OXYDATION CATALYTIQUE DU PEROXYDE HUMIDE DE CAFEINE 105

I. INTRODUCTION 106

II. RESULTATS DE CARACTERISATION 107

III. OPTIMISATION DE DEGRADATION CATALYTIQUE DU COLORANT CAFEINE 110

1. PLAN EXPERIMENTAL 110
2. ANALYSE STATISTIQUE 111
3. REPRESENTATION GRAPHIQUE : SURFACE DE REPONSE 114
4. CONVERSION DE LA CAFEINE AUX CONDITIONS OPTIMUMS 117

IV. CYCLES CONSÉCUTIFS DE DÉGRADATION CATALYTIQUE 118

V. ÉVALUATION DE LA TOXICITE DE LA DEGRADATION DE LA CAF 119

CONCLUSION 120

RÉFÉRENCES 121

CHAPITRE VI : DEGRADATION DES POLLUANTS DANS L'EAU PAR L'OXYDATION DE TYPE FENTON AVEC *LAFE*-CATALYSEUR : OPTIMISATION PAR PLAN D'EXPERIENCE 124

I. INTRODUCTION 125

II. OPTIMISATION DE DEGRADATION CATALYTIQUE DES POLLUANTS ORGANIQUES 127

1. PLAN EXPERIMENTAL 127
2. ANALYSE STATISTIQUE 127
3. REPRESENTATION GRAPHIQUE : SURFACE DE REPONSE 131
4. DEGRADATION DES POLLUANTS PAR OXYDATION DE TYPE FENTON AVEC LAFEZSM5 140

III. DEGRADATION CATALYTIQUE DE LA CAFEINE PAR OXYDATION DE TYPE ELECTRO-FENTON 144

CONCLUSION 151

RÉFÉRENCES 151

CONCLUSION GENERALE 154

Introduction générale

Au cours des dernières années, l'ampleur des ennuis concernant la santé humaine dus à la pollution des eaux et la conscience environnementale, a conduit à une attention accrue sur le nombre croissant de différents effluents présents dans les eaux usées suite aux diverses activités humaines : industrielles, urbaines, minières ou agricoles. Pour cette raison, le développement de nouvelles méthodes de traitement est nécessaire afin de trouver une solution permettant d'équilibrer la consommation d'énergie, la préservation de l'environnement et l'utilisation de produits naturels [1], afin de réduire les coûts de traitement.

Dès que les substances toxiques, nocives et persistantes polluent l'eau, il est impératif qu'elles soient traitées convenablement pour protéger l'environnement. Beaucoup d'études ont confirmé l'insuffisance des procédés classiques d'élimination des pollutions organiques comme les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, adsorption des polluants sur le charbon actif, précipitation), l'incinération, la voie biologique ou encore la filtration [2,3]. Ces techniques demeurent incapables devant l'ampleur de la pollution, à cause de leur coût excessif, ou bien car ils produisent des polluants secondaires (formation de boues). Du fait, les traitements physicochimiques nécessitent des quantités élevées d'agents oxydants (coûteux) et mènent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. Le procédé d'adsorption est la technique la plus utilisée dans le traitement des eaux polluées par les matières organiques dont le charbon actif et par des argiles naturel ou modifie, s'utilisent comme les plus efficaces adsorbants. Le traitement indispensable pour dégrader un polluant doit être efficace et économique. Dès lors, une nouvelle classe de procédés d'oxydation nommée les procédés d'oxydation avancée (POA) a fait objet d'étude de plusieurs chercheurs scientifiques [4].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) par exemple, l'oxydation catalytique par voie humide (OVHC), utilisant des catalyseurs hétérogènes de type Fenton et de type Electro-Fenton, sont basés sur la production de radicaux hydroxyles et perhydroxyles respectivement ($HO^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}_2$) [5], qui sont des espèces très réactives, responsables de la conversion de la substance organique difficilement biodégradable en intermédiaires moins toxiques et CO_2 et H_2O. L'oxydation à l'aide de catalyseurs hétérogènes de type Fenton et l'oxydation par voie humide a fait l'objet d'une grande

attention en raison de son faible coût, de son éco-compatibilité, de ses conditions opératoires (20-50 ºC et pression atmosphérique) et de sa grande efficacité.

Dans le présent travail, nous allons donner un aperçu général sur la pollution des eaux, les procédés de traitement tels que l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée. La méthode convenable fréquemment utilisée est l'oxydation catalytique avec du peroxyde d'hydrogène CWPO (Catalytic Wet Peroxid Oxidation), en raison de sa simplicité, son coût bas et son aptitude à résoudre les problèmes environnementaux. Des catalyseurs hétérogènes de type Fenton basés sur l'incorporation de fer par échange d'ions, sur les surfaces de différents supports naturels, ont été développés et utilisés [6]. Des efforts de recherche importants ont donc été menés pour le développement de nouveaux catalyseurs, pour la dégradation des colorants organiques des eaux usées. Il est également bien connu que les catalyseurs solides sont avantageux par rapport aux catalyseurs homogènes en raison de leur séparation facile et leur aspect recyclable. Le catalyseur décompose H_2O_2 en des radicaux hydroxyles très réactifs, qui peuvent dégrader les colorants synthétiques. Aussi, le H_2O_2 est un oxydant bénin pour l'environnement par rapport à d'autres oxydants.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à l'étude bibliographique et aux connaissances nécessaires pour sa compréhension, il sera donné et expliqué quelques généralités sur la pollution de l'eau par les colorants chimiques organiques et leur impact sur l'environnement et comment les procédés d'oxydation avancée peuvent être appliqués sur les produits organiques pour les éliminer complètement de l'eau, utilisant différents minéraux aluminosilicates tel que les argiles et les zéolites.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les méthodes analytiques utilisées pour déterminer la composition des principaux constituants de la matrice argileuse, des zéolithes et des catalyseurs préparés (caractérisation structurale de ces matériaux), et ensuite, nous avons décrit les modes opératoires des essais catalytiques réalisés.

Le troisième chapitre présente la modélisation et l'étude cinétique de l'adsorption d'un effluent réel (les eaux usées textiles de Fès, Essabbaghine) sur deux argiles brutes différentes (collectés dans deux régions marocaines M1 de Berrechid et M2 de Tiflet), une présentation suivie d'une étude de toxicité et les études de désorption pour évaluer l'efficacité de ce matériau pour

éliminer ces colorants. L'étude portera sur l'utilisation des matériaux sans prétraitement ou activation pour révéler leur rentabilité par rapport aux autres adsorbants traités dans la littérature et prouver leurs procédés respectueux de l'environnement. En tant qu'alternative rentable, ces matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses. La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO_5) ont été utilisées pour caractériser les eaux usées textiles.

L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée dans le quatrième chapitre pour l'oxydation catalytique par voie humide de colorant Vert de Méthyle en milieu aqueux, tels que : l'effet de la dose du catalyseur ($g.L^{-1}$), la concentration de l'échantillon coloré ($g.L^{-1}$), la concentration et le volume peroxyde d'hydrogène ($mmol.L^{-1}$) et de la température (°C) utilisant le support argileux (M2) imprégné par le cuivre. Trois pourcentages différents de cuivre métallique (2.5, 5 et 7.5 %) ont été incorporés dans le matériau M2, comme suit : 2.5 % Cu-M2, 5 % Cu-M2 et 7.5 % Cu-M2. La composition chimique, la morphologie et la structure du M2 brut et de tous les catalyseurs préparés, ont été étudiées par différentes méthodes d'analyses.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'activité catalytique des catalyseurs préparés, à base de cuivre et de nickel supportés sur argile (YC, l'argile a été prélevée dans un bassin naturel du massif de Tidiennit au Nord du Maroc) dans l'oxydation catalytique, par voie humide de la caféine utilisant le peroxyde d'hydrogène. En outre, les catalyseurs CuNi-YC ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (XRD), la fluorescence des rayons X (XRF), l'aire de surface de Langmuir, Brunauer Emmett Teller (BET), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES), afin de mieux comprendre le comportement de l'activité catalytique des catalyseurs CuNi-YC. Le plan d'expériences (Box Behnken) a été élaboré pour optimiser les réactions d'oxydation et conserver de bonnes propriétés statistiques.

Le sixième chapitre présente la dégradation de deux polluants persistant par oxydation catalytique de type Fenton dans un premier temps avec l'utilisation de plan d'expériences, et ensuite, par l'oxydation catalytique de type Electro-Fenton. L'objectif de ce travail est de choisir le meilleur catalyseur hétérogène basé sur deux structures zéolitiques, MFI et FAU, et une argile naturelle du Maroc ($Argile_M$, a été obtenue dans la région du Moyen Atlas) avec Lanthane (La) et Fer (Fe) pour la conversion des polluants Tartrazine (Tar) et Caféine (Caf) en milieu aqueux.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Polluants organiques émergents en milieu aqueux

L'un des plus grands défis du XXIe siècle est l'approvisionnement en eau potable pour les milliards de personnes dans le monde. L'amélioration de l'accès à l'eau potable est les soucis de tous. Tout devrait être mis en œuvre pour que la qualité de l'eau potable soit aussi sûre que possible [7]. Dans les rapports de l'OMS, il est écrit que plus de 65 % des maladies dans le monde, sont d'origine hydrique (MTH). La molécule d'eau est la plus répandue dans le milieu naturel. Elle forme les océans, les mers, les lacs, les rivières et les eaux souterraines dans les couches supérieures de la croûte terrestre. On estime que l'hydrosphère terrestre contient une énorme quantité d'eau d'environ 1386 millions de Km^3. Cependant, 97.5 % de cette quantité est de l'eau salée et seulement 2.5 % est de l'eau douce. La plus grande quantité de l'eau douce avec un pourcentage de 68.7 % se présente sous forme de glace et de couverture de neige permanente dans l'Antarctique, l'Arctique et les régions montagneuses. Ensuite, 30.1 % sont des eaux souterraines douces. Seulement 0.26 % de la globalité d'eau douce sur terre est concentrée dans les lacs, les nappes et les systèmes fluviaux (figure 1) [8].

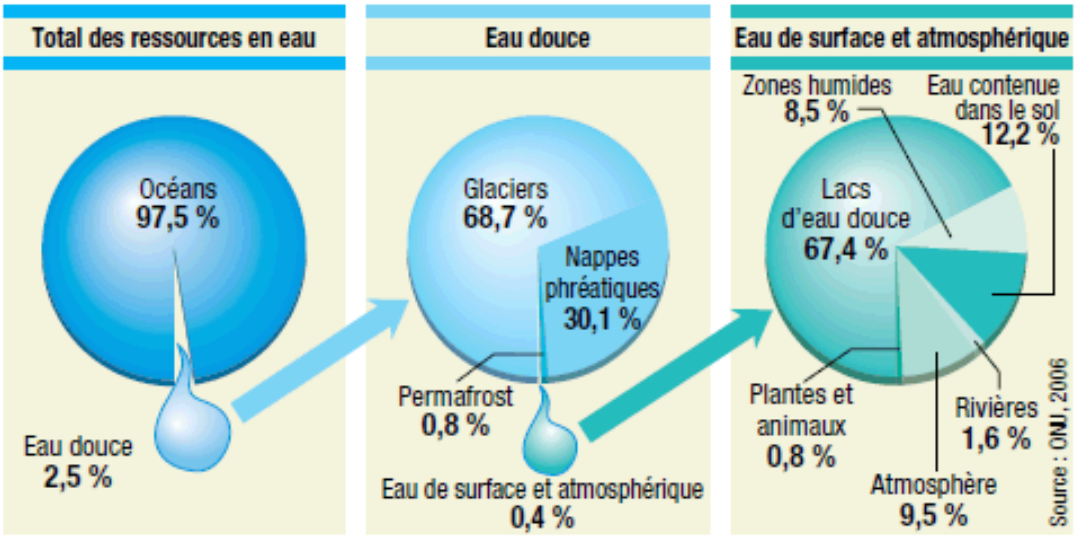


Figure 1. *Répartition globale de l'eau sur la planète* [8]

Le problème de l'humanité n'est donc pas la disponibilité des ressources en eau, mais plutôt, celui du coût du dessalement, et celui de la pollution des eaux par les effluents liquides industriels, minières, agricoles et urbains. Une grande attention est donc accordée au traitement des eaux usées en raison de leur potentiel de pollution croissant résultant de l'industrialisation rapide et des

multiples activités anthropiques. Les rejets non contrôlé d'eaux usées dans l'environnement est la forme de pollution la plus destructrice sur les écosystèmes [9]. Ces rejets contiennent des concentrations colorées importantes, des matières en suspension, des métaux lourds, matière organique, des bactéries pathogènes, etc., qui peuvent être d'origines domestique, agricole ou industrielle, ce qui entraine une détérioration de la qualité des eaux dans les milieux récepteurs (les nappes phréatiques, les mers, les rivières, les barrages et les lacs) et aura des effets néfastes sur la santé humaine, les animaux, les sols et les plantes.

1. Principaux paramètres de la pollution

- La Température se définie comme un facteur environnemental d'une grande importance dans les milieux aquatiques. Elle s'associe aux variations de la température ambiante, à celles saisonnières ou journalières. Et aux rejets des activités humaines telle l'eau de refroidissement. De sa part, la perturbation est susceptible d'attaquer la vie aquatique (pollution thermique). Elle jouisse d'un rôle fondamental au cours du processus bactérien tel que la nitrification et la dénitrification biologique [10]. Plusieurs paramètres dépendent de la température de l'eau comme l'oxygène dissous.
- Le pH est un facteur qui a un rôle très important dans le développement de la vie aquatique. De même, le comportement de certains éléments tels que les métaux est affecté par le pH, ils peuvent réduire ou augmenter la solution et en conséquent la toxicité rend les métaux disponibles. Les valeurs de pH de l'eau naturelle varient généralement de 6 à 8.5 [11].
- La Turbidité désigne la réduction de la limpidité de l'eau, elle est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau. Ceci est dû à la présence de la matière en suspension (MES) non dissous en provenance de l'érosion ou de particules issus de la dégradation des matières animales et végétales [12].
- Les Matières en suspension (MES) sont des particules d'origine organique et minérale non dissoute dans l'eau, elles se caractérisent par une petite taille et/ou une densité, qui leur permettent de se déplacer dans les cours d'eau sans toucher le fond [12]. Les effets d'échange d'ions ou d'adsorption sont les moyens d'intervention des matières en suspension dans la composition d'eau, soit sur des éléments chimiques ou bien sur des microorganismes. Elles sont responsables d'ensablement et de baisse de pénétration de la lumière dans l'eau, ce qui mène vers une diminution de l'activité photosynthétique et de la productivité du phytoplancton.

- La Demande biologique en oxygène (DBO_5) est un paramètre global exprimant la quantité d'oxygène consommée par la biomasse épuratrice afin de décomposer la matière organique présente dans les déchets liquides. La (DBO_5) constitue donc la somme de la matière organique biodégradable. Elle est généralement mesurée en 5 jours (DBO_5) [13].
- La Demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre qui indique les quantités de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. La DCO est ainsi une méthode permettant la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation des matières organiques y compris les matières biodégradables et non biodégradables chimiquement. La DBO_5 et la DCO sont deux manières d'évaluation de la teneur en matières organiques oxydables. La dégradation de celles-ci en milieu naturel s'associe à la consommation d'oxygène et peut mener à une diminution excessive de la concentration en oxygène dissous [13].
- La Biodégradabilité est l'un des facteurs les plus importants afin d'une description de l'impact environnemental d'un produit organique. Ce qui dépend de la capacité à se décomposer, mais aussi de la vitesse à laquelle le produit est digéré dans le milieu biologique [12].

  Le rapport DCO/DBO_5 permet une première estimation de la biodégradation de la matière organique d'un effluent. Qui est exprimée par un coefficient K. Si $K<1.5$, ce qui signifie que les matières oxydables sont constituées en grande partie de matière fortement biodégradables ; le coefficient $1.5<K<2.5$ signifie que les matières oxydables sont moyennement biodégradables ; $2.5<K<3$ est signe que les matières oxydables sont peu biodégradables ; $K>3$ est une signification que les matières oxydables sont non biodégradables.
- L'Oxygène dissous est un composé fondamental de l'eau représentant la quantité d'oxygène dans une solution dans l'eau à une température donnée. Il permet la vie des organismes vivants hétérotrophes et conditionne les réactions biologiques qui se produisent dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau est dépendante de nombreux facteurs tels que la température de l'eau, le taux d'éléments dissous, ainsi que la pression partielle d'oxygène [14]. Or, la présence de grandes quantités de matière organique dans l'eau, souvent d'origine anthropique, demeure susceptible d'entraîner la dissolution de l'oxygène dissous dans le milieu aquatique. Ceci est lié à la consommation d'oxygène dans l'environnement par les micro-organismes qui dégradent les matières organiques.
- Les Microorganismes qui sont nuisibles à la santé et causant des maladies d'origines virale et bactérienne, sont des effluents dans le milieu naturel qui doivent être traités avant leur rejet

pour protéger l'environnement. Ceux urbains de types domestiques contiennent des eaux grises et des eaux noires. Ces dernières contiennent des micro-organismes qui sont contenus dans les eaux résiduaires urbaines doivent être analysées dans les cas de rejet de l'effluent dans des zones dites sensibles, ou dans le cas de réutilisation. En général, les analyses se réalisent dans le cadre de la recherche d'une contamination bactériologique, on y rencontre des bactéries de types Escherichia-coli, entérocoques et salmonelles, mais aussi des virus et des parasites [15].

Malgré des progrès dans certains domaines, des rapports récents montrent que la pollution (minérale, microbiologique, thermique, toxique et organique) reste une préoccupation majeure. La pollution organique est souvent majoritaire, d'autant plus qu'elle est considérablement acceptée. Ce type de pollution peut être considéré comme le résultat de différentes activités, chaque activité libère des substances spécifiques ou dégradables. Parmi ces substances chimiques on trouve : les substances pesticides, pharmaceutiques et cosmétiques [16]. Cependant, nous allons nous intéresser au rejet généré par certaines industries, en particulier à celui causé par les matières organiques et des composés phénoliques.

2. Rejets générés par les effluents liquides de l'industrie

Les êtres humains ont depuis toujours utilisé les colorants, appliqués dans presque toutes les sphères de la vie quotidienne, telles que les vêtements, les aliments, les produits cosmétiques et pharmaceutiques, etc. Ces colorants utilisés étaient jusqu'à la fin du 19éme siècle, d'origine naturelle ou synthétique capable de colorer une matière ou un support d'une manière durable. Les colorants naturels sont tous des composés aromatiques qui proviennent principalement des plantes ou des animaux ; et par conséquent, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [17]. Un colorant possède des groupements responsables de la coloration appelés groupements chromophores (groupe aromatique système π) et des groupements auxochromes (groupe tinctoriale) pour assumer la solubilité du colorant dans l'eau, ou pour établir des liaisons efficaces avec les groupes aromatiques de la matière à teinter [18]. Les colorants se divisent en deux types : les pigments, majoritaires, sont des colorants azoïques ou dérivés de phthalocyanine, certains pigments sont solubles hydrophiles, tandis que le reste est insoluble. C'est dans un liant organique qu'ils sont mis en suspension. La caractéristique principale des colorants et des composés aromatiques est l'absorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [19].

Les colorants synthétiques sont des composés organiques utilisés dans de divers secteurs industriels par exemple, la coloration des peintures, le textile et cuir [20], le papier, les domaines de ciment, de bois, des enduits. On les utilise aussi dans l'industrie alimentaire. De plus, ils peuvent servir au domaine de la recherche. Par conséquent, les colorants synthétiques doivent satisfaire aux critères permettant de prolonger la durée de vie des produits tinctoriales sur lesquels sont utilisés, à titre d'exemples la stabilité photolytique, les attaques microbiennes et la résistance à l'abrasion et à l'oxydation chimique. Les colorants synthétiques se répartissent à une catégorie acide ou basique, solubles dans l'eau dont les caractéristiques accroissent leur persistance dans l'environnement et leur rend peu biodégradables [21].

En plus des problèmes susmentionnés, l'industrie textile et alimentaire consomme de grandes quantités d'eaux potables évacuées, et produit par la suite des polluants, ces eaux usées contenant des colorants, 10 000 colorants synthétiques chimiquement différents avec une production mondiale estimée à 7.10^5 tonnes/an, 10 à 25 % des colorants textiles durant le processus de teinture et 2 à 20 % sont directement rejetées, sans traitement préalable, dans différents composants de l'environnement [19].

La pollution des ressources en eau par des polluants tels que les colorants azoïques (figure 2) constituent une menace pour la pratique de la vie moderne. Ils contiennent une liaison azoïque (–N=N–) et appartiennent à la classe des composés hétérocycliques et aromatiques, ils ont été signalés comme composés cancérigènes [22].

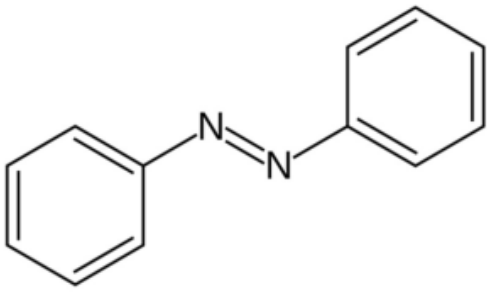


Figure 2. *Structure d'un colorant azoïque*

D'un point de vue commercial, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azotiques (15% des colorants synthétiques). Leur molécule de base est l'anthraquinone, qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique qui est le

chromogène (figure 3) [23]. Ils s'utilisent pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

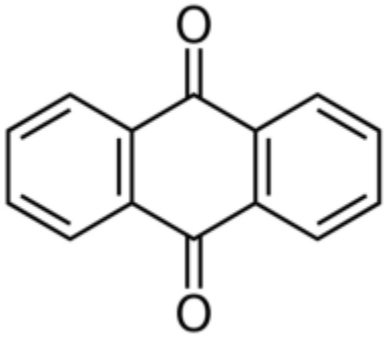


Figure 3. *Structure d'un colorant anthraquinonique*

Les triphénylméthanes constituant les hydrocarbures fondamentaux [24], sont des dérivés du triphénylméthane. Ils ont conservé une certaine valeur commerciale, même s'ils sont actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La structure d'un colorant triphénylméthane est représentée dans la figure 4.

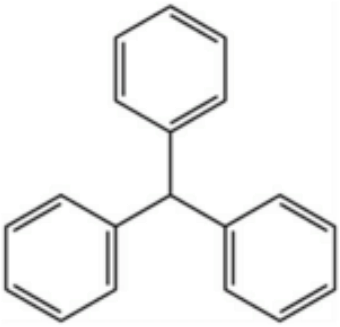


Figure 4. *Structure des colorants triphénylméthanes*

Les colorants indigoïdes dont l'étymologie dérive de l'indigo. Sont généralement utilisés en textile, en pharmacie, en confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux. [25]. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo produisent d'importants effets hypochromes avec des coloris qui peuvent aller de l'orange au turquoise. La figure 5 donne la structure d'un colorant indigoïde.

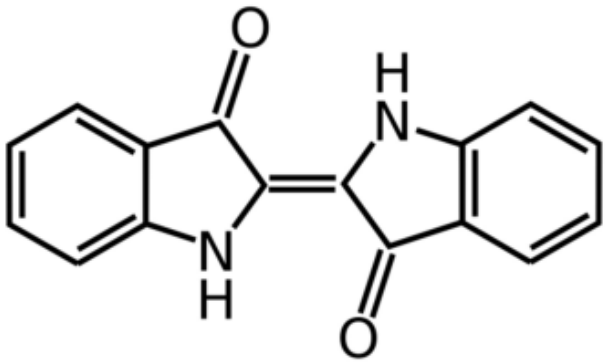


Figure 5. *Structure d'un colorant indigoïde*

Les colorants nitrés et nitrosés sont encore utilisés, même qu'ils sont d'une classe de colorants relativement ancienne et très limitée en nombre Ceci est justifié par leur prix très modéré dû à la simplicité dont jouisse leur structure moléculaire se caractérisant par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [23]. La structure des colorants nitrés et nitrosés est exposée dans la figure 6.

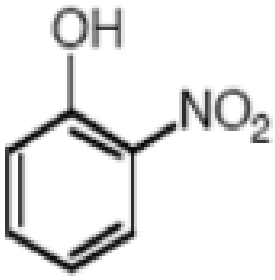


Figure 6. *Structure de colorants nitré et nitrosés*

Les colorants acides ou anioniques représentés dans la figure 7 sont des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, leur dénomination est dûe à leur capacité de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [26].

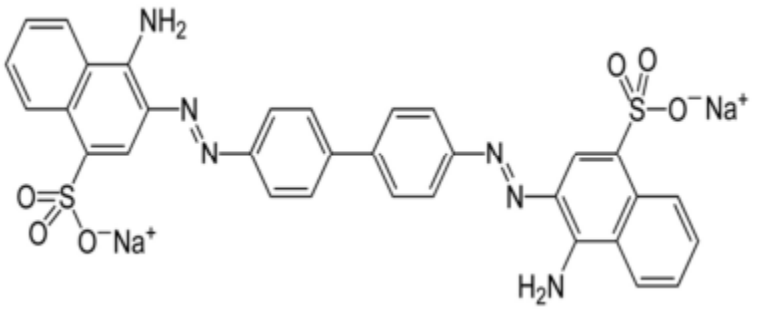


Figure 7. *Structure d'un colorant anionique*

Les colorants cationiques ou basiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui explique leur bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont regagné d'intérêt davantage suite à l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [26]. Or, Ils sont en phase de disparaitre en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie. La figure 8 donne la structure d'un colorant cationique ou basique.

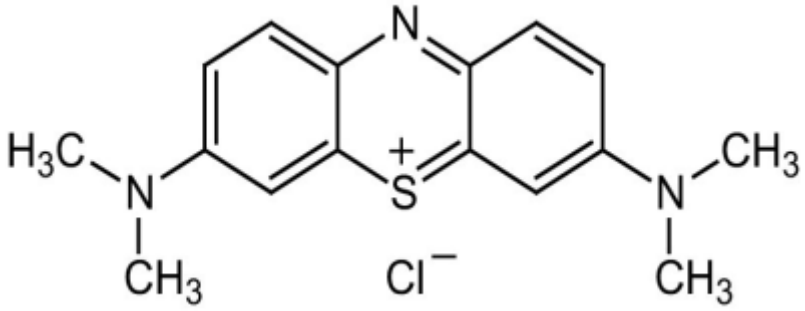


Figure 8. *Structure d'un colorant cationique*

Ces colorants sont enregistrés pour des applications industrielles telles que les aliments, les cosmétiques et les médicaments avec des concentrations plus élevées. Les colorants azoïques forment un rapport de 60 % par rapport à tous les autres types de colorants [27], ils sont stables à la lumière et résistants à la dégradation microbienne ou à la décoloration due au lavage. Par conséquent, les colorants azoïques ne sont pas facilement éliminés des eaux usées par les procédés classiques de traitement. On estime qu'à peu près 10 % des colorants utilisés dans le processus de teinture des textiles ne se lient pas aux fibres et sont donc rejetés dans l'environnement. Ils posent problème du fait que leur toxicité et de leur caractère récalcitrant, se concentreront progressivement

dans la chaîne alimentaire, ce qui causera certains dommages à l'environnement écologique naturel et à la santé humaine [28]. Parmi les colorants azoïques on choisit : Verts de méthylène, Tartrazine et Caféine.

1.1 Vert de Méthylène

Il existe différentes approches pour les classifications des colorants. Ils peuvent être divisés en termes de composition, de couleur et de moyens d'application. Les colorants triphénylméthanes sont largement utilisés dans l'industrie textile pour la coloration du nylon, de la laine, du coton et de la soie, ainsi que pour la coloration de l'huile, des graisses, des cires, des vernis et des plastiques. Les industries du papier, du cuir, des cosmétiques et de l'alimentation consomment une grande quantité de divers types de colorants à base de triphénylméthane [29]. Les colorants cationiques triphénylméthanes sont largement utilisés comme colorants et agents antimicrobiens dans différentes industries. Vert de méthyle (VM) [$C_{27}H_{35}BrClN_3$. $ZnCl_2$] représentée dans le tableau 1 [30] est un colorant dicationique de base et de type triphénylméthane extrêmement peu coûteux. Couramment utilisé pour changer les couleurs des solutions en biologie et en médecine, il est également utilisé comme photo-chromophore pour exciter les films coagulés. Constituant l'une des plus anciennes classes de colorants synthétiques utilisés comme colorants histologiques avec une affinité spécifique pour l'ADN [31], ils sont également utilisés comme colorants indicateurs en raison de leur sensibilité au pH. Le Vert de méthyle contient un groupe d'amines secondaires et sa couleur passe du jaune au vert dans la plage de pH (0.13 à 0.5) et du vert au bleu dans la plage de pH (2.0 à 3.0). Au-dessus de pH 3, la solubilité du VM est essentiellement inchangée [32]. Il est très toxique et contient un composé aromatique hétérocyclique en raison de sa nature cationique, le groupe fonctionnel triphényl méthylène prétend constituer un danger en tant que polluant pour les ressources en eau [33], il s'agit d'un contaminant difficile à dégrader. L'élimination de cette molécule a fait l'objet de plusieurs études, telles que l'élimination par Photolyse UV [34], la décolonisation photo-catalytique, l'électrochimique et l'adsorption sur charbon actif, feuille de graphène et bentonite activée [35].

1.2 Tartrazine

Les additifs alimentaires sont importants dans notre vie quotidienne. Ils nous permettent de profiter d'une variété d'aliments, délicieux et salubres. Il est difficile d'imaginer les aliments sans additifs. Parmi les additifs alimentaires, les pigments représentent une grande portion. Les pigments ne sont

présents qu'avec une petite proportion dans les aliments. Cependant, les pigments artificiels sont faciles à obtenir, notamment la Curcumine, Indigotine et Tartrazine. Nous devrions nous en préoccuper, car ils peuvent causer des dommages potentiels à notre corps. Présente dans la plupart des pigments, en raison de la belle couleur jaune, simple synthétisée, la Tartrazine (E102) qui est un colorant anionique, de formule moléculaire $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ (trisodium-(4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophenyl)-4-[(4-sulfonatophenyl) hydrazono]-3- pyrazolecarboxylate, Tar), pKa = 9.4 et de poids moléculaire 534.4 $g.mol^{-1}$ [36], est dérivée du goudron de houille utilisé pour colorer les textiles, les aliments, les cosmétiques et des produits détergents [37]. Ce composé se trouve dans certaines marques de courge aux fruits, de boissons gazeuses des produits à base de glycérine, de citron et de miel. Il s'agit d'un colorant azoïque jaune est moins cher que le bêta-carotène et donc utilisé comme alternative pour obtenir une couleur similaire, de plus il est utilisé dans les produits médicamenteux, en particulier les enveloppes de gélules médicinales, les sirops et les cosmétiques [38]. Tartrazine est une menace jaune, dont la large utilisation est dans l'industrie, sa nature soluble dans l'eau due à la présence des groupes $–SO_3Na$ (tableau 1) maximise ses chances d'être trouvé comme contaminant dans les effluents industriels [39].

Des études récentes ont indiqué que la Tartrazine peut causer des effets sur les êtres humains, être responsable de la plupart des réactions allergiques ou d'intolérance, ses facteurs de risque sont multiples et redoutables pour causer de l'asthme, la dépression, la migraine, les troubles de la vision et du sommeil, une hypersensibilité, des effets mutagènes et cancérogènes, de l'eczéma cutané et des effets immunosuppresseurs, etc. Par conséquent, il est obligatoire de traiter les eaux usées contenant de la Tartrazine, parce qu'il forme un risque potentiel pour la vie aquatique lorsqu'il est rejeté dans l'environnement. Plusieurs méthodes ont été rapportées pour la dégradation des polluants de Tartrazine, telles que le traitement biologique, la floculation, la précipitation, l'adsorption utilisant divers adsorbants tels que des hydroxydes doubles couches (hydrotalcites et phosphates de zirconium), les zéolites, le charbon actif [38,40], et les photocatalyses, parmi d'autres processus d'oxydation.

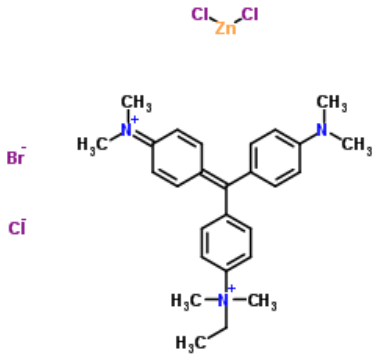
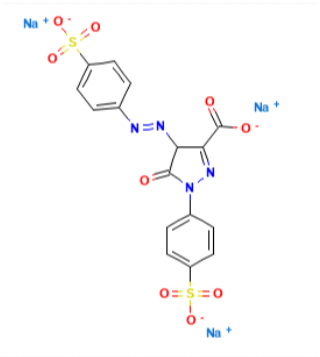
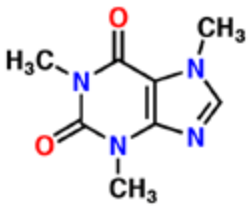
1.3 Caféine

Les alcaloïdes sont une large catégorie de métabolites organiques contenant de l'azote. Produites par les plantes ; ces alcaloïdes rendent leurs feuilles peu attrayantes pour les insectes et les animaux supérieurs [41]. Les composés toxiques terriblement connus que sont la morphine, la quinine, la

cocaïne et la codéine appartiennent à ce groupe de composés. La caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$, Caf) aussi désignée sous les noms 3,7-dihydro-1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione, 1,3,7-triméthylxanthine et 1,3,7-triméthyl-2,6dioxopurine est une substance aux propriétés psychoactives et l'un des alcaloïdes naturels largement présents dans les produits végétaux et les boissons [42]. La caféine est un stimulant naturel contenu dans de nombreuses sources en concentrations élevées comme le café, le thé, les graines de cacao (chocolat), les boissons gazeuses, les produits alimentaires consommés et les comprimés pour le traitement de nombreuses maladies telles que l'asthme, la congestion nasale et les maux de tête et même pour améliorer l'endurance sportive et faciliter la perte de poids [41]. Et ceci est dû à sa grande solubilité dans l'eau (21.6 ± 1.01 g.L^{-1}) et à son faible coefficient de partage octanol-eau (log kow) [43] tableau 1. De nombreux consommateurs de caféine obtiennent de la caféine de plusieurs sources, dont la teneur en caféine varie selon le type de source et sa quantité.

De plus, elle a également été utilisée comme marqueur chimique de composé émergent toxique et de la pollution des eaux de surface causée par les eaux usées domestiques, puisque l'espèce humaine le consomme presque exclusivement et l'excrète régulièrement. Par conséquent, la caféine n'est pas seulement détectée fréquemment dans les effluents des opérations de traitement des eaux usées, mais aussi dans le sol, les eaux souterraines et les systèmes d'eau douce [43]. Dernièrement, la présence de la caféine dans l'environnement aquatique a été une grave préoccupation environnementale et publique, en raison de ses effets toxiques sur les organismes aquatiques et de la menace potentielle sur la santé humaine comme l'hyperactivité, les maladies cardiovasculaires, la stimulation du système nerveux central, la diurèse, la sécrétion d'acide gastrique et l'augmentation de la pression artérielle [44]. L'étude de la dégradation de la caféine dans les environnements aquatiques est importante en raison de sa large distribution, de sa forte concentration et de sa persistance. Ces dernières années, la dégradation de la caféine a été étudiée par divers procédés d'oxydation avancés (AOP), tels que l'ozonation, UV/H_2O_2, UV/TiO_2, etc. [45].

Tableau 1. *Structures et propriétés des polluants étudiés*

Composé	Structures	Propriétés
Vert de Méthylène (VM)		Mm = 653.24 g mol^{-1} Mv = 398.77 A° pH = 5.6 pKa = 4 Log Kow = 0.3649 Solubilité = 70 g L^{-1}
Tartrazine (Tar)		Mm = 534.363 g mol^{-1} pH = 6.13 pKa = 9.43 log Kow = -1.572 Solubilité = 38 g L^{-1} EC_{50} (D. Magna) = 125 mg L^{-1}
Caféine (Caf)		Mm = 194.2 g mol^{-1} pH = 6.9 pKa = 14 log Kow = -0.79 Solubilité = 21.6 g L^{-1} EC_{50} (D. Magna) = 182 mg L^{-1}

Même avec des faibles concentrations de polluants, ces polluants organiques réfractaires peuvent être extrêmement nocives pour les écosystèmes aquatiques, ils sont difficiles à décomposer par métabolisme biologique dans des conditions naturelles et sans traitement adéquat, ces polluants

peuvent persister dans l'environnement durant une longue période [46]. Par conséquent, de nombreuses recherches se sont récemment concentrées sur la découverte d'un processus efficace qui contrôlent le rejet et/ou la présence des molécules toxiques dans les systèmes d'approvisionnement en eau.

II. Techniques de traitement des polluants organiques

Les polluants émergents sont des substances actuellement non incluses dans les programmes de suivi et qui sont susceptibles d'être futurement focalisées en raison de leurs effets ou de leur persistance. Certains polluants émergents peuvent être dégradés en des molécules encore plus toxiques que la molécule mère. Les technologies conventionnelles, y compris les traitements biologiques, thermiques et physicochimiques, ont traditionnellement été utilisées pour éliminer les contaminants aqueux. D'autres techniques comme la floculation, la précipitation, l'adsorption, l'extraction et l'osmose inverse ont nécessité des post-traitements pour éliminer les contaminants séparés. En fonction de la concentration de colorants dans l'effluent et du coût du procédé, différentes méthodes peuvent être choisies [47]. Les procédés biologiques, filtration des particules, coagulation/floculation et sédimentation sont les plus utilisés dans les stations d'épuration conventionnelles pour éliminer les polluants colloïdaux de l'eau.

Les procédés physiques, tels que l'adsorption, l'échange d'ions, l'irradiation et la filtration sont les méthodes les plus applicables dans le traitement des eaux usées.

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique qui utilise une ou plusieurs membranes de nature organique ou inorganique comme structure poreuse, se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques [48]. L'osmose inverse dont le principe est à la base d'une pression élevée appliquée à une solution aqueuse au contact d'une membrane semi-perméable (figure 9) [49], demeure le plus répandu de ces procédés généralement limités dans leurs applications, et nécessitant des investissements importants. Le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel.

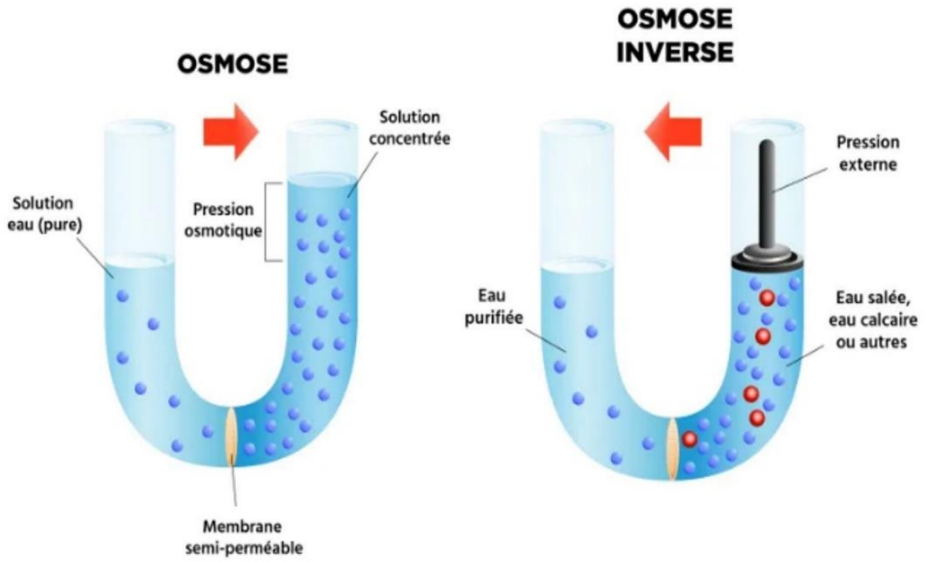


Figure 9. *Principe de l'osmose inverse*

- L'échange d'ions a d'énormes limites en termes d'élimination des colorants. Il est très spécifique dans la nature pour les matières organiques et les autres impuretés présentes dans les eaux usées, ce qui réduit la capacité des processus [50].
- Le processus d'irradiation est plus approprié pour la décoloration à faible volume avec une large gamme, mais l'oxygène dissous est très élevé pour la dégradation des matières organiques.

Les procédés chimiques, tels que la floculation et la technique de coagulation sont couramment utilisées pour éliminer les polluants organiques. Le principe de la floculation est de favoriser les contacts entre les particules déstabilisées, à l'aide d'un mélange lent. Les flocs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués (figure 10). La technique de coagulation est très efficace pour dégrader les colorants insolubles, mais pas aussi bien pour les colorants solubles dans les effluents textiles [51]. Les méthodes chimiques ont leurs propres inconvénients, mais ils sont couramment utilisés pour leur facilité et leurs avantages de coût.

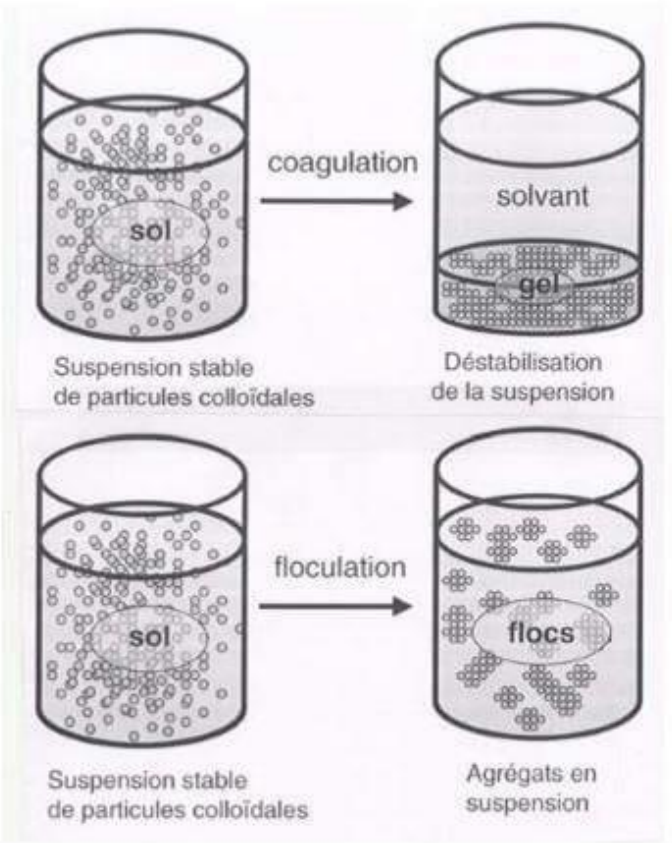


***Figure 10**. Principe du coagulation-floculation*

Le traitement par les boues activées, les filtres bactériens biologiques (biofilms), les zones humides aménagées (lagunes) et les réservoirs de digestion, demeurent des procédés biologiques plus adaptés pour la matière organique dégradable. Ils sont les plus souvent utilisés dans les stations d'épuration conventionnelles en tant que traitement secondaire parce qu'ils permettent le traitement de grands débits d'effluents, mais l'efficacité de ces méthodes en mesure d'élimination des composés réfractaires est négligeable, car la toxicité élevée de nombreux contaminants empêche l'application de ces procédés dans les effluents à forte concentration de polluants [52]. L'élimination des polluants organiques peut être attribuée non seulement à la biodégradation, mais aussi à l'adsorption sur des surfaces solides.

1. Adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement à l'interface ; elle est essentiellement utilisée pour éliminer les différents composés toxiques dans l'environnement (traitement de l'eau et de l'air). Ce phénomène d'adsorption représente la propriété physico-chimique de certains matériaux (appelé

adsorbants ou substrat) de fixer à leur surface des molécules adsorbat (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [53].

Les interactions entre adsorbants et les molécules adsorbées peuvent être de nature électrostatique, ces dernières permettent de distinguer deux types d'adsorption : (i) physisorption est une adsorption de type physique parfaitement réversible, elle se produit rapidement à des températures moindres c'est-à-dire pas d'énergie d'activation requise et sans modification de la structure moléculaire. Les interactions entre les molécules adsorbées forment l'adsorbat et la surface du support solide (adsorbant), elles sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, interactions intermoléculaires, liaison hydrogène ou Van der Waals. Par opposition à la chimisorption (ii) qui est un phénomène généralement irréversible qui a pour but de fixer les molécules organiques à l'adsorbant, via des liaisons ioniques ou covalentes avec l'énergie d'activation élevée [54].

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres (adsorbat, adsorbant, solution) qui peuvent influencer l'équilibre thermodynamique (exothermique ou endothermique) entre les deux phases solide-liquide qui expriment la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la concurrence entre les différents adsorbats. Parmi les facteurs les plus affectants, on trouve la nature d'adsorbant, la concentration du polluant en solution, le pH de la solution, la force ionique, le temps de contact et la température ou encore les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange, notamment la vitesse d'agitation [55].

Les phénomènes d'adsorption sont généralement abordés par leur comportement isotherme. Ils sont décrites par des isothermes d'adsorption, qui représentent la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre (Ce) du composé adsorbable, à une température donnée [56]. Plusieurs lois ont été données pour décrire les courbes isothermes d'adsorption. Elles formulent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température constante, tel que les équations de Langmuir et Freundlich qui ont le l'atout d'être simples et souvent adaptées à la modélisation des cinétiques d'adsorption en solution aqueuse [57].

Isotherme de Langmuir : est le modèle le plus couramment utilisé pour adsorber des composés organiques dans une solution aqueuse (solide/liquide) et des molécules gazeuses sur des surfaces solides (solide/gaz), ainsi que pour analyser les résultats d'adsorption. Son équation ci-dessous ($C_e/q_e = f(C_e)$) est applicable à l'adsorption monocouche sans interaction entre les molécules

adsorbées, sur une surface ayant un nombre fini de sites d'adsorption, possédant la même énergie [56].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad \textbf{(Eq. 1)}$$

Avec $R_L = \frac{1}{1+K_1 C_0}$ **(Eq. 2)**

C_e c'est la concentration du soluté à l'équilibre ($mg.L^{-1}$), q_e la quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant ($mg.g^{-1}$), q_{max} la capacité maximale d'adsorption théorique ($mg.g^{-1}$) et K_L la constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ($L.mg^{-1}$). Une adsorption a une viabilité susceptible d'être définie à partir du facteur de séparation adimensionnel (R_L), qui permet de déterminer si le système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable" : lorsque R_L = 1 les conditions de l'adsorption sont linéaires ; R_L >1 les conditions de l'adsorption sont défavorables R_L <1 elles sont favorables et quand R_L = 0 l'adsorption est irréversible [58].

Isotherme de Freundlich : C'est une équation empirique largement utilisée en modélisation des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes ayant un nombre de sites d'adsorption inégaux (elle ne repose sur aucune base théorique) [57]. L'équation ci-dessous représente le modèle de Freundlich, avec (K_f et n_f) des constantes Freundlich, K_f c'est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, tandis que n_f indique le type de l'adsorption (Si n_f <1 l'adsorption est chimique, si n_f =1 l'adsorption est linéaire et si n_f >1 adsorption est physique) [58].

$$\textbf{Log } q_e = \textbf{Log } K_f + \frac{1}{n_f} \textbf{Log } C_e \quad \textbf{(Eq. 3)}$$

$$q_e = K_f C_e^{\,1/n_f} \quad \textbf{(Eq. 4)}$$

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des indications relatives au mécanisme d'adsorption, précise le temps nécessaire (la vitesse de l'adsorption) pour atteindre l'état d'équilibre entre deux phases (solide/liquide) ainsi que les constantes d'équilibre d'adsorption. A l'instar des équilibres d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques d'adsorption selon la nature et de la complexité du support adsorbant sont rapportés dans la littérature [59].

Modèle de pseudo-premier-ordre : Dans ce modèle, la vitesse de l'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et à cet instant t (q_t) avec

K_1 la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}) pour le premier ordre. L'équation de Lagergren ci-dessous représente ce modèle :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \textbf{(Eq. 5)}$$

$$Ln(q_e - q_t) = Ln(q_e) - K_1 t \quad \textbf{(Eq. 6)}$$

Modèle de pseudo-second-ordre : L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée pour caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant compte la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant, c'est-à-dire le cas d'une fixation rapide des polluants sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/qt en fonction de temps de contact.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \textbf{(Eq. 7)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \textbf{(Eq. 8)}$$

Ces limitations des méthodes conventionnelles ont constitué une incitation à développer des systèmes plus efficaces. Certains polluants présents dans les effluents industriels n'étant pas biodégradables, les procédés de traitement conventionnels ne leur sont pas suffisants, ce qui met face aux contraints d'adopter des systèmes de traitement non conventionnels et technologiquement avancés pour réduire les composés organiques réfractaires [60].

2. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée peuvent produire une minéralisation totale, transformant des composés récalcitrants en substances inorganiques (CO_2 et H_2O), ou une minéralisation partielle, les transformant en substances plus biodégradables. Par conséquent, trois niveaux de dégradation peuvent être définis [52] :

- Dégradation primaire, qui provoque un changement structurel dans le composé, lui permettant d'être plus facilement éliminé par d'autres processus (par exemple, traitement biologique, adsorption, etc.) ;
- Dégradation acceptable, qui implique la décomposition des composés, réduisant leur toxicité ;

- Dégradation finale, la minéralisation du composé organique.

Les procédés d'oxydation avancée sont des systèmes puissants capables de transformer des polluants en substances inoffensives en peu de temps de réaction et peuvent être utilisés pour traiter les effluents des industries non biodégradables , alimentaires, chimiques, pétrochimiques, textiles, etc. [61]. Ils sont un groupe de processus chimiques tous caractérisés par la capacité d'exploiter la haute réactivité des radicaux libres ($HO_2^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$) en provoquant des réactions d'oxydation qui peuvent permettre l'assainissement des polluants et la minéralisation des matières organiques. Les radicaux $HO^{\bullet}$ sont également caractérisés par une faible sélectivité de l'attaque et par leur potentiel standard fort ($E°HO^{\bullet}/H_2O$ = 2.8 V/ESH) qui ont favorisé la souplesse de tels processus permettant le traitement de plusieurs polluants [62]. Pour produire ces radicaux il existe plusieurs procédés de traitement tel que la photocatalyse et la photodégradation, l'ozonation, les ultrasons (US), l'oxydation par voie humide, le procédé de Fenton, l'oxydation électrochimique (EO), etc.,

2.1 Procédés d'Oxydation catalytique par Voie Humide

Les procédés d'oxydation catalytique par voie humide (OVH) utilisant l'oxygène moléculaire (oxydation voie humide thermique), l'ozone (oxydation voie humide supercritique) ou le peroxyde d'hydrogène (oxydation voie humide catalysée), activés ou non, permettent de répondre aux problèmes posés par une large variété d'effluents toxiques et peu/non biodégradables, qui ne peuvent pas être traités par voie biologique et qui sont trop dilués pour être incinérés. L'oxydation consécutive de divers composés organiques en milieu aqueux et l'activation du peroxyde d'hydrogène par catalyse hétérogène en présence de catalyseurs solides (zéolites, argiles, charbon actif,..), représente une solution attractive et efficace pour le traitement avancé des eaux usées dans des conditions de température inférieure à 100 °C, et une pression atmosphérique [63]. Il existe plusieurs paramètres qui jouent un rôle important dans la performance générale du processus catalytique, par exemple la température, le temps de réaction, la dose d'agent oxydant, la charge et le type de catalyseur solide, la nature, le pH de la solution, la concentration des substrats organiques à dégrader, leur présence en solution en tant qu'espèces ioniques ou neutres (c'est-à-dire leurs valeurs pKa), ou l'affinité chimique entre les substrats et la surface du catalyseur [64]. De nombreux travaux récents ont été consacrés à l'optimisation des paramètres de réaction dans le traitement de divers systèmes polluants par procédés (OVH). Parmi ceux-ci, l'influence la plus forte est probablement exercée par la charge du catalyseur, le dosage du peroxyde d'hydrogène, le

pH de la réaction et la concentration initiale des composés organiques dissous. Ainsi, les réactions permettraient, en effet de limiter les coûts opératoires souvent élevés pour les procédés (O_3, H_2O_2) et (H_2O_2, UV). Utiles dans le traitement d'une grande variété d'effluents contaminants, ils permettent d'éviter les inconvénients liés à l'introduction d'espèces actives homogènes, dont le recyclage est nécessaire [65].

2.2 Procédés Fenton (H_2O_2/Fe)

Le réactif de Fenton a été développé en 1890 par Henry John Horstman Fenton et se compose d'une solution homogène de H_2O_2 et d'un sel de fer en présence de milieu acide (H^+) [66] qui est nécesspaire pour la génération des radicaux hydroxyles, et le pH 3 est généralement considéré comme la condition optimale pour la réaction d'oxydation de Fenton. La formation d'une grande quantité de précipitation d'hydroxyde ferrique est observée au-dessus du pH 4, ce qui rend le processus de conversion des polluants organiques moins efficace et suppose une séparation supplémentaire [67]. En général, le processus d'oxydation du fenton commence par la génération d'un radical hydroxyle libre ($HO^{\bullet}$) qui est capable d'attaquer n'importe quel composé organique ou organométallique. Le mécanisme de production des radicaux hydroxyles libres dans les processus de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) et de type Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2) est très complexe et on pense qu'il se produit aux étapes suivantes [68] :

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^-} \qquad \textbf{(Eq. 9)}$$

$$\mathbf{Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\text{-}OOH^{2+} + H^+} \qquad \textbf{(Eq. 10)}$$

$$\mathbf{Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet}_2} \qquad \textbf{(Eq. 11)}$$

$$\mathbf{Fe^{3+} + HO^{\bullet}_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+} \qquad \textbf{(Eq. 12)}$$

$$\mathbf{Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-} \qquad \textbf{(Eq. 13)}$$

$$\mathbf{H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO^{\bullet}_2} \qquad \textbf{(Eq. 14)}$$

$$\mathbf{\text{Organique polluants (toxique)} + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O\ \text{(Produits dégradés)}} \qquad \textbf{(Eq. 15)}$$

Le radical hydroxyle réagit rapidement avec la majorité des composés organiques durant la réaction d'oxydation de Fenton par abstraction d'hydrogène liée au carbone et par addition à double liaison,

il déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder les polluants organiques, ce qui peut conduire à la minéralisation du CO_2, H_2O et à la production d'acides carboxyliques. Par conséquent, ces réactions se produisent également avec des ions de métaux de transition (M= fer, cobalt, manganèse, cuivre, etc.,) et sont connues sous le nom de réactions de type Fenton [65] comme suit :

$$\mathbf{M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)+} + HO^{\bullet} + OH^-} \qquad \textbf{(Eq. 16)}$$

Réaction de Fenton peut être classée en deux catégories de processus homogènes et hétérogènes. Dans les procédés homogènes, les espèces de fer sont dans la même phase que les réactifs et il n'y a pas de limitation pour le transfert de masse. En catalyse hétérogène, le fer est maintenu dans la structure catalytique et peut stimuler efficacement la dégradation des matériaux récalcitrants sans formation de boues d'hydroxyde ferrique [69]. Différents types de procédés Fenton sont accessibles à l'utilisation tels que les procédés photo-Fenton, sono-Fenton, sono-photo Fenton, sono-électro Fenton, photo-électro Fenton et électro-Fenton.

2.3 Procédés Electro-Fenton

Des combinaisons d'un procédé électrochimique avec le procédé Fenton, appelées méthode électro-Fenton, ont été développées pour améliorer l'oxydation des composés organiques [70], qui permet de réaliser facilement les réactions entre les radicaux hydroxyles et les colorants synthétiques. De nombreux articles sont disponibles dans la littérature qui donne un aperçu détaillé du procédé électro-Fenton pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées. L'électrochimie présente des avantages notables, notamment l'efficacité énergétique, la polyvalence et l'adéquation environnementale que les réactifs d'électron et de courant principal sont propres (absence de formation de boues et d'ajout). Ainsi, en couplant l'électrochimie avec le procédé Fenton, l'efficacité de l'oxydation peut être considérablement améliorée et avec un coût relativement moindre de produire un radical hydroxyle in situ ($HO^{\bullet}$) sans ajout de réactifs chimiques supplémentaires ou de grandes quantités de catalyseur [70,71].

Le procédé d'oxydation électro-Fenton, procédé d'oxydation avancée électrochimique indirecte, consiste soit à ajouter Fe^{2+} ou à réduire Fe^{3+} électrochimiquement avec la production simultanée de peroxyde d'hydrogène à partir de la réduction à deux électrons d'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, nappe de mercure ou carbone vitreux réticulé [71]. Le principal avantage de

ce processus est le taux de conversion plus élevé des polluants organiques dû à la transformation continue du Fe^{3+} en Fe^{2+} à la cathode selon les équations suivantes [72] :

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(Eq. 17)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^- \quad \textbf{(Eq. 18)}$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \textbf{(Eq. 19)}$$

Réactions cathodiques

$$O_2 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow H_2O + HO^{\bullet} \quad \textbf{(Eq. 20)}$$

Réaction globale

Dans le compartiment anodique, la réaction qui se produit est simplement l'oxydation de l'eau en oxygène (75 % d'O_2), selon l'équation (Eq. 21) [73].

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \textbf{(Eq. 21)}$$

Réaction anodique

Généralement, les procédés électro-Fenton fonctionnent dans les conditions ambiantes dès lors l'environnement leur devient compatible ; ils peuvent être automatisés grâce à leur flexibilité. Les paramètres influençant la réaction d'oxydation électro-Fenton sont le pH, le rapport ion ferreux/H_2O_2, l'intensité du courant, la nature de l'électrode (Al, feuille de platine, titane/platine..) et la stabilité du processus sont facilement obtenue en manipulant le courant électrique [74].

III. Matériaux aluminosilicates

1. Argiles

Le terme argile a été attribué très tôt aux matériaux à grains fins des formations géologiques par Agricola en 1956 ou aux sols par De Serres en 1600 [75]. L'argile étant un matériau universel, elle ne peut être limitée à une définition particulière. L'argile est un dépôt sédimentaire ou résiduel à texture fine. Elle est constituée de silicate d'aluminium hydraté mélangé à diverses impuretés. L'argile est un sol épais et lourd, mou lorsqu'il est humide et dur lorsqu'il est sec ou cuit, utilisé pour fabriquer des briques et des récipients [76].

Les géologues considèrent l'argile comme un produit géologique d'occurrence généralisée et de granularité fine qui se trouve à la surface ou à côté de la surface de la Terre, et qui se forme aux interfaces entre la croûte terrestre et l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère à la suite de

l'altération mécanique et/ou chimique des roches [77]. Les particules d'argile sont définies comme étant plus fines que 2 µm de diamètre. Il y a quelques exceptions à cette affirmation, car certaines particules d'argile ont un diamètre supérieur à 2 µm.

Les minéralogistes considèrent que l'argile est un agrégat ou un mélange de minéraux de granularité fine, constitué principalement de minéraux argileux, qui sont des phyllosilicates hydratés à base de Si, O, OH, H_2O, et que des éléments tels que Al, Mg, Fe, K, Ca et Mg peuvent participer à leur composition [77].

1.1 Classification et propriétés des minéraux argileux

La recherche sur les minéraux argileux a débuté dans les années trente, les matériaux argileux sont essentiellement composés de petites substances cristallines d'un ou plusieurs membres, d'un petit groupe de minéraux communément appelés minéraux argileux. Chimiquement, ces minéraux sont des silicates d'alumine hydratés avec d'autres ions métalliques. Leurs particules sont de très petite taille, de forme très floconneuse et présentent donc une surface considérable. Elles ne peuvent être examinées qu'à l'aide d'un microscope électronique [76].

De nombreuses propriétés des minéraux argileux peuvent être déduites de leur structure cristalline et de leur chimie cristalline. Leur structure est constituée de feuilles octaédriques (O) ou tétraédriques (T) disposées de façon régulière en couches structurelles. La charge négative résultante des couches provient des substitutions de cations métalliques dans les octaèdres et les tétraèdres, qui est changée par des cations dans l'espace intercouche. La structure et la composition d'un minéral argileux particulier désignent ses propriétés physiques et chimiques. Les minéraux argileux sont caractérisés par certaines propriétés [78] : (i) Une structure en couches avec une dimension de l'ordre du nanomètre ; l'épaisseur de la couche 1:1 (T-O) est d'environ 0.7 nm et la couche 2:1 (T-O-T) est d'environ 1 nm (Figure 11).(ii) Les surfaces externes basales (planes) et de bord, ainsi que les surfaces internes (inter-couches). (iii) Durcissement au séchage ou à la cuisson, (mais pas tous) les minéraux argileux. (iv) Modification des surfaces extérieures et intérieures. Et (v) La plasticité.

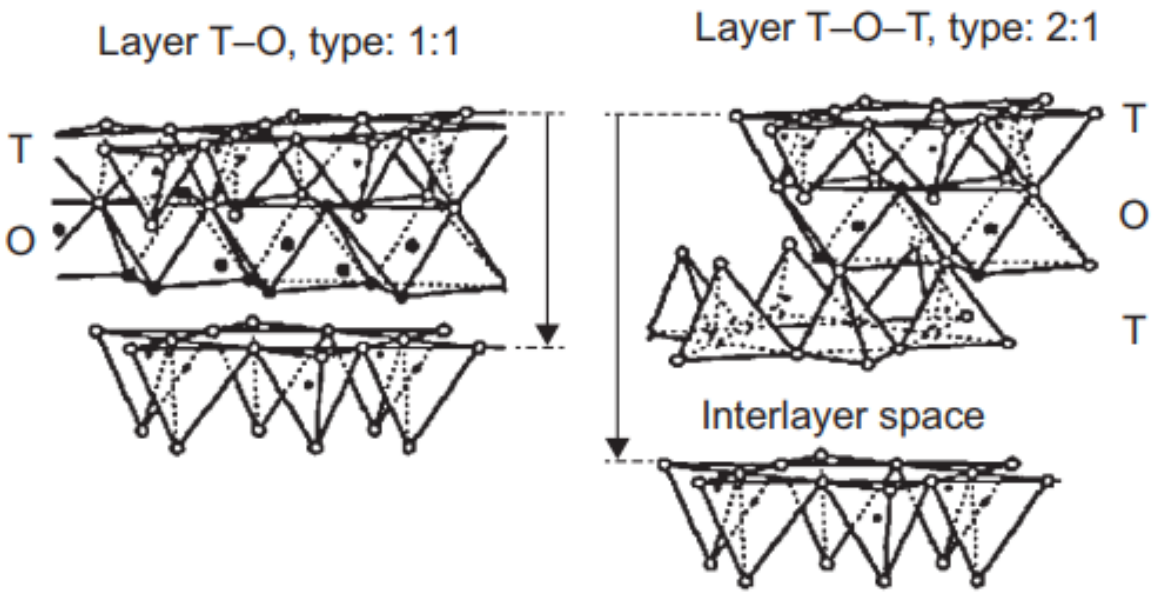


Figure 11. *Schéma des feuillets tétraédriques (T) et octaédriques (O) dans les couches 1:1 et 2:1 présentes dans les minéraux argileux. L'unité structurelle de base est indiquée par la flèche.*

La classification des minéraux argileux a été proposée par Grim [79], qui constitue une base pour exposer la nomenclature et les différences entre les divers minéraux argileux. Les minéraux argileux se réfèrent généralement à trois types, à savoir les kaolinites, l'illite et la smectite (montmorillonite). Bien qu'ils aient des comportements et des caractéristiques différents, ces trois minéraux argileux ont tous une structure lamellaire avec des plans de clivage bien définis.

La kaolinite diffère de l'illite et de la montmorillonite car elle est un phyllosilicate 1:1 (T-O). Ses liaisons minéralogiques sont empilées par groupes de deux : un feuillet octaédrique d'aluminium (ou de gibbsite) combiné à un tétraédrique de silice. L'espacement basal du minéral est de 0.72 nm. Dans la kaolinite, les liens sont liés par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes fortes et la composition chimique de la kaolinite en approchant d'oxydes elle est comme suit : Al_2O_3=39.50 %, SiO_2=46.54 % et H_2O=13.96 %.

L'illite est un phyllosilicate minéral 2:1 (T-O-T) composé d'un feuillet de gibbsite - tétraèdre de silice - feuillet de gibbsite. L'espacement basal de l'illite est de 1 nm. L'Illite possède également de fortes liaisons entre les couches grâce aux liaisons cationiques fournies par les ions potassium présents entre chaque couche. En raison des fortes liaisons entre les couches successives de la

kaolinite et de l'illite, l'espacement entre les couches de ces minéraux reste relativement inchangé pendant l'hydratation.

La montmorillonite est également un phyllosilicate 2:1 (T-O-T), avec les mêmes trois blocs de construction que l'illite. Dans la structure de la montmorillonite, quatre atomes d'oxygène entourent chaque atome de silicium, dont trois, appelés oxygènes basaux, sont liés entre eux et forment le feuillet tétraédrique, tandis que le dernier, appelé oxygène apical, forme avec les groupes hydroxyle le feuillet octaédrique. L'espacement basal de la montmorillonite n'a pas une valeur fixe puisqu'il varie de 0.9 à 2 nm. La montmorillonite se caractérise par des liaisons intercouches extrêmement faibles, seules des forces de Van der Waals sont présentes entre chaque couche. L'absence de force de liaison et le niveau élevé de substitution isomorphe de la montmorillonite facilite la pénétration de l'eau et des autres cations intercouches et la modification de l'espacement entre les couches de la montmorillonite [80].

Les propriétés des trois minéraux sont présentées dans le tableau 2 [76].

Tableau 2. *Quelques propriétés des minéraux argileux*

Kaolinite	**Illite**	**Montmorillonite**
Couche 1:1	Couche 2:1	Couche 2:1
Flocons hexagonaux	Allongé	Flocons fins
Faible capacité d'échange de base	Capacité d'échange de base modérée	Capacité d'échange de base élevée
Charge minimale de la couche	Charge de couche modérée	Charge de couche élevée
Faible surface spécifique	Surface spécifique élevée	Surface spécifique très élevée
Grain le plus gros	Taille de grain intermédiaire	Plus petite taille de grain
Résistance à la sécheresse la plus faible	Résistance à sec intermédiaire	Résistance à sec la plus élevée
Comportement de gonflement et de rétrécissement le plus faible	Comportement intermédiaire de gonflement et de rétrécissement	Comportement de gonflement et de rétrécissement le plus important

2. Zéolithes

La grande étape de la science des zéolithes s'est produite au milieu des années 1950 avec la découverte de la voie synthétique pour la production de zéolithes. Le nom "zéolite" provient des mots grecs "zeo" (bouillir) et "litos" (une pierre) [81]. Barrer et Milton sont considérés comme les "pères fondateurs" de la synthèse des zéolithes en raison de leur découverte des premières zéolithes entièrement synthétiques dont les structures étaient inconnues des minéraux naturels [82]. La nomenclature et la classification actuelles des matériaux zéolitiques ont été fournies par la Commission de la structure de l'Association Internationale des zéolithes (IZA) qui identifie chaque matériau en fonction de sa structure avec un code mnémonique à trois lettres ; par exemple, FAU pour les zéolithes de type faujasite (zéolithes Y et X), les zéolithes de type mordénite sont désignées par MOR, LTA pour la zéolithe de type A de Linde ou MFI pour la zéolithe ZSM5. Les zéolites A, X et Y sont constituées d'une structure cubo-octaédrique (cages p) comportant des tétraèdres de SiO^{4-} et d'AlO^{4-} à chaque coin de la structure [83]. Les zéolites X et Y sont bien connues pour leur remarquable stabilité et leur structure rigide connecté par des larges cavités [84]. L'autre zéolithe familière est la zéolithe A, qui est synthétisée à partir d'aluminosilicate de sodium, généralement appelée NaA ou 4A, représentée par la formule Na_{12} $(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$-$27H_2O$ [83]. Les zéolithes peuvent être classées en deux grands groupes, à savoir les naturelles et les synthétiques. Les zéolithes naturelles sont principalement formées à partir de roches volcaniques et sédimentaires, comme la chabazite, la clinoptilolite et la mordénite. Par contre, les zéolithes synthétiques sont préparées par des matériaux avec la silice et de l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants [83].

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés constitués d'alumine $(AlO_4)^{5-}$ et de silice $(SiO_4)^{4-}$ tétraédriques par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène liés entre eux. Les zéolithes sont composées d'atomes centraux (Al ou Si) et d'un atome d'oxygène terminal dans une structure tétraédrique pour former des blocs de construction primaires; elles peuvent également former des blocs de construction secondaires en établissant des ponts entre les atomes d'oxygène pour former des anneaux, des prismes et des blocs de tailles diverses (figure 12) [84].

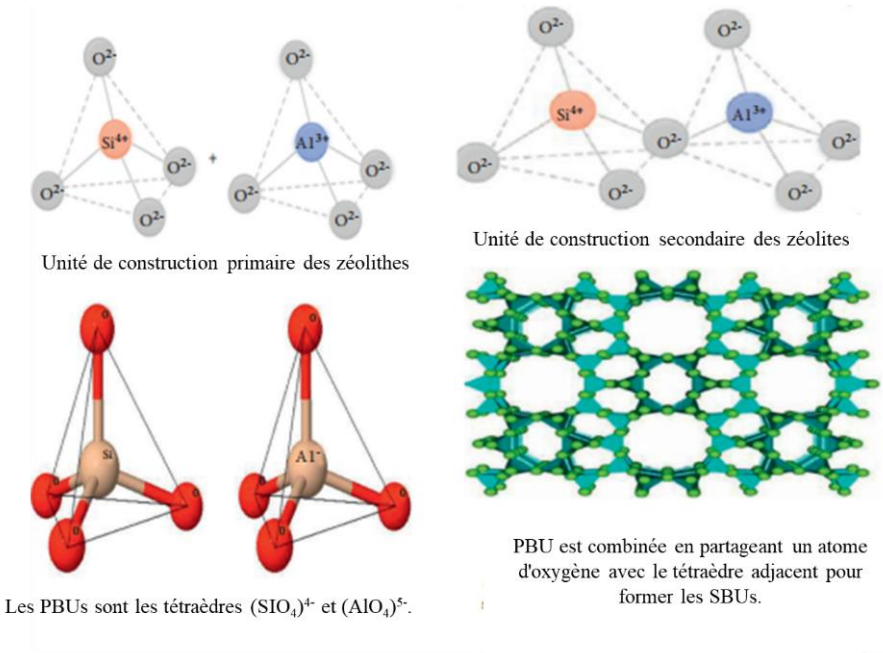


Figure 12. *Unités de construction primaires et secondaires des zéolithes adoptées [84]*

Les zéolites sont composées d'une structure élémentaire d'un cadre d'aluminosilicate, qui comprend un arrangement tétraédrique d'ion silicium (Si^{4+}) et d'ion aluminium (Al^{3+}) entourés de quatre anions oxygène (O^{2-}) [85]. Chaque ion oxygène au sein des liaisons Si-O et Al-O est relié à deux cations qui sont partagés entre deux structures tétraédriques [84]. Principalement, les zéolites peuvent être représentées par la formule générale suivante.

$$\mathbf{M_{y/q}(H_2O)_z[Al_ySi_xO_{2(x+y)}]} \quad \textbf{avec } \mathbf{x/y \geq 1} \qquad \textbf{(Eq. 22)}$$

Où :

M : désigne un cation échangeable de valence q (égale à 1 ou 2),

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, responsable du nombre de cations M ;

y : est le nombre d'atomes de silicium ;

x + y : représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire ;

y/x : représente le rapport Si/Al ;

z : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide

Actuellement, cette explication a été élargie à tout matériau microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium et dont une part des atomes de silicium a été changée par des atomes d'éléments

trivalents (Fe, Al, B, Ga...), tétravalents (Ti, Zr, Ge...) voire pentavalent (P, As). Ces matériaux sont donc nommés "zéotypes" [86]. Si l'élément constitutif de base des zéolithes est le tétraèdre TO_4, plusieurs structures communes plus complexes sont bien connues. La figure 13 présente un aperçu des unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU) les plus courantes [87].

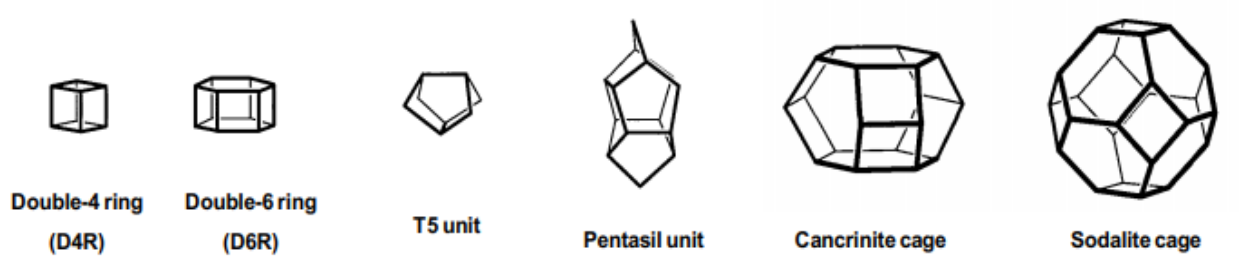


Figure 13. *Exemple de certaines des SBUs les plus courantes*

Les zéolithes sont largement utilisées dans plusieurs utilisations industrielle, par exemple, comme détergents, catalyseurs dans la pétrochimiques, traitements de l'eau, comme source d'impulsion et de tamisage sous-nucléaire, pour l'élimination des toxines radioactives, pour les utilisations biomédicales et dans la biotechnologie [88].

IV. Objectifs de développement durable

Les produits chimiques ont amélioré l'espérance de vie, la santé humaine et le niveau de vie matériel, même si beaucoup sont toxiques et s'accumulent dans l'environnement. S'appuyant sur ce rôle unique dans la société, les chimistes actuels sont confrontés à une question pressante : comment pouvons-nous préserver et accroître le rythme de l'innovation qui est fondamentalement soutenu et amélioré par les sciences chimiques sans nuire à la santé humaine et à l'environnement ? Une si grande attention est accordée à la soi-disant "Technologies vertes ou Chimie durable" [89].

La chimie verte vise à exposer la population humaine et l'environnement à des produits chimiques efficaces de manière sûre et équitable, en tenant compte des besoins des générations actuelles et futures [90]. La chimie verte est un programme de conception, de développement et d'application de produits et de procédés chimiques qui diminuent ou éliminent l'utilisation voire la production de substances toxiques pour la santé humaine et l'environnement [89]. Elle repose sur 12 principes qui peuvent être utilisés pour créer ou recréer des molécules, des matériaux, des réactions et des

processus qui sont moins dangereux ; ils ont été développés par Paul Anastas et John Warner de l'EPA, qui dans leur livre (Green Chemistry Theory and Practice, 1998), ont expliqué leur signification dans la pratique [91]. Les processus de la chimie verte qui ont été développés à ce jour comprennent presque tous les domaines de la chimie, y compris organique, inorganique, biochimie, polymère, toxicologie, environnementale, physique, technologique, etc. Les principaux objectifs du programme vert peuvent être résumés comme suit :

- Recherche dans le domaine des réactions catalytiques et biocatalytiques afin d'obtenir des composés purs hautement sélectifs sans la formation de sous-produits toxiques ;
- Recherche de nouvelles matières premières, inoffensives et renouvelables, comme la biomasse ;
- Concevoir des produits chimiques éco-compatibles moins toxiques ;
- Trouver et tester de nouveaux supports de réaction alternatifs, non toxiques et renouvelables tels que l'eau, les liquides ioniques et les fluides supercritiques ;
- Exploration de voies alternatives pour la purification de l'air et de l'eau empoisonnés afin d'améliorer leur qualité, telles que les réactions photocatalytiques, Fenton, etc. [1];

Le Programme de développement durable à l'horizon 2030 vise à mettre fin à la pauvreté, à conserver la biodiversité, à lutter contre le changement atmosphérique et à améliorer les méthodes de subsistance de tous, partout [92]. Alors que nous nous penchons sur le rôle futur de la chimie dans la conception d'une voie vers un avenir durable, il est raisonnable de se demander quelles sont les principales techniques au moyen desquelles la chimie peut contribuer à la réalisation des objectifs de développement durable des Nations Unies ? [93]. Il existe 17 objectifs universels pour 2030 (figure 14) [94], ils sont destinés à stimuler la collaboration et à provoquer un changement systémique dans le monde.



Figure 14. *Les objectifs de développement durable des Nations Unies [94]*

Ces objectifs couvrent un éventail d'ambitions, y compris la pauvreté, l'éducation, la sécurité sanitaire, la production alimentaire, l'autonomisation des femmes, l'accès à l'eau, et au-delà. Peut-être il vaut la peine de considérer certaines des façons dont la chimie pourrait être cruciale pour faire des progrès dans ces domaines [95].

Nous vivons sur une « planète de l'eau », mais seul un infime pourcentage de l'eau est accessible et buvable. Cela laisse une fraction importante de la population assoiffée d'eau potable. Bien que les chimistes et les ingénieurs aient mis au point de nombreuses techniques pour purifier et désinfecter l'eau, de nombreuses méthodes conventionnelles telles qu'osmose inverse, membranes et distillation, restent limitées aux pays en développement en raison des exigences énergétiques, chimiques et techniques. Grâce au développement de nouveaux catalyseurs d'oxydation et de matériaux membranaires, la pertinence et l'applicabilité des approches de traitement de l'eau peuvent être améliorées favorablement. Les chimistes peuvent contribuer de manière significative à obtenir l'efficacité nécessaire du traitement de l'eau à un coût faible, en mettant l'accent sur la recherche sur l'eau afin de régler un problème majeur de durabilité [89].

L'efficacité de la production alimentaire s'est clairement renforcée ces dernières décennies. Malgré cela, le prix environnemental de cette productivité est attribuable à l'application d'énormes quantités de divers pesticides, colorants alimentaires et engrais, qui peuvent être toxiques, bioaccumulables et persistants. Le ruissellement des exploitations agricoles a entraîné la

contamination des lacs, des rivières et des océans qui ont un impact profond sur la faune par l'eutrophisation. Les chimistes peuvent relever le défi de concevoir des moyens de fournir le service de fertilisation et de lutte contre les ravageurs sans les quantités de masse énergivores et les caractéristiques indésirables des produits agrochimiques traditionnels [95].

Afin d'aider l'environnement, le principe de catalyse favorise l'utilisation de catalyseurs biodégradables, qui impliquent moins d'utilisation d'énergie, évitent l'utilisation de composés organochlorés et réduisent l'utilisation d'eau ou d'eaux usées [1].

Références

[1] A. Ivanković, A. Dronjić, A.M. Bevanda, S. Talić, Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice, Int. J. Sustain. Green Energy. 6 (2017) 39–48. https://doi.org/10.11648/j.ijrse.20170603.12.

[2] A. Henri, L.B. Colette, D. Graziella, Le traitement des eaux usées, 2004.

[3] M.A. Oturan, N. Oturan, J.J. Aaron, Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, Actual. Chim. (2004) 57–64.

[4] Y. Chen, N. Li, Y. Zhang, L. Zhang, Novel low-cost Fenton-like layered Fe-titanate catalyst: Preparation, characterization and application for degradation of organic colorants, J. Colloid Interface Sci. 422 (2014) 9–15. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.01.013.

[5] M.L. Rache, A.R. García, H.R. Zea, A.M.T. Silva, L.M. Madeira, J.H. Ramírez, Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-Kinetics with a model based on the Fermi's equation, Appl. Catal. B Environ. 146 (2014) 192–200. https://doi.org/0.1016/j.apcatb.2013.04.028.

[6] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem, Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst, J. Colloid Interface Sci. 490 (2017) 859–868. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.085.

[7] 2008 WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 2008.

[8] D. Finger, G. Heinrich, A. Gobiet, A. Bauder, Projections of future water resources and their uncertainty in a glacierized catchment in the Swiss Alps and the subsequent effects on hydropower production during the 21st century, Water Resour. Res. 48 (2012) 1–20. https://doi.org/10.1029/2011WR010733.

[9] J. Mo, Q. Yang, N. Zhang, W. Zhang, Y. Zheng, Z. Zhang, A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment, J. Environ. Manage. 227 (2018) 395–405. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.069.

[10] F. Dimane, K. Haboubi, I. Hanafi, A. El Himri, K. Andaloussi, Impact Des Facteurs De Pollution Sur La Qualite Des Eaux De La Zone Aval De La Vallee De L'oued Nekor (Al-Hoceima, Maroc), Eur. Sci. J. 13 (2017) 43–60. https://doi.org/10.19044/esj.2016.v13n3p43.

[11] D. E, B. L., Z. A, S. O, B. D, Caracterisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut sebou en aval de sa confluence avec oued fes, Larhyss J. (2010) 101–112.

[12] H. Hayzoun, Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou, 2014. http://www.theses.fr.

[13] A. GAID, Traitment des eaux usées urbaines, 2008.
[14] N. Nehme, Évaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière du Litani , Liban : approche environnementale, 2014.
[15] R. Bourrier, M. Satin, B. Selmi, Guide technique de l'assainissement Collecte - Épuration - Conception - Exploitation, 2017.
[16] A. Feraudet, E. Trouv, D. Lando, Biotechnologies et Eau Détection des polluants émergents dans dans l'eau : état des lieux, 2009.
[17] H. Abdelkader, Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO3)par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, 2015.
[18] H. Djelal, M. Rigail, L. Boyer, Les effluents industriels et leur traitement, Manag. Avenir. 20 (2008) 275. https://doi.org/10.3917/mav.020.0275.
[19] Z. Carmen, S. Daniel, Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, Org. Pollut. Ten Years After Stock. Conv. - Environ. Anal. Updat. 2741 (2012). https://doi.org/10.5772/32373.
[20] S. Belemkar, Ramachandran M, Recent Trends in Indian Textile Industry-Exploring Novel Natural Dye Products and Resources, Int. J. Text. Eng. Process. 1 (2015).
[21] M. Hamdaoui, A. Lanouar, S. Halaoua, Study of fluorescent dyeing process and influence of mixture dyes on high-visibility, J. Eng. Fiber. Fabr. 10 (2015) 89–96. https://doi.org/10.1177/155892501501000109.
[22] S.K. Sen, S. Raut, P. Bandyopadhyay, S. Raut, Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review, Fungal Biol. Rev. 30 (2016) 112–133. https://doi.org/10.1016/j.fbr.2016.06.003.
[23] B. Nabila, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme, 2016. https://dl.ummto.dz/bitstream/handle/ummto/1422/Thèse Boucherit N.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
[24] S. HAMMAMI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, 2008.
[25] W. Nowik, S. Héron, L. Raffaëlly-veslin, A. Tchapla, Stratégie analytique de l'identification des colorants naturels dans les objets du patrimoine, Actual. Chim. (2008) 35–39.
[26] L.N. Imane, K. Oukebdane, M.A. Didi, Élimination du colorant anionique " rouge de bemacide" d'une solution aqueuse par l'argile montmorillonite naturelle, Toxico MED. (2021).
[27] D. Iark, A.J. dos R. Buzzo, J.A.A. Garcia, V.G. Côrrea, C.V. Helm, R.C.G. Corrêa, R.A. Peralta, R. de F. Peralta Muniz Moreira, A. Bracht, R.M. Peralta, Enzymatic degradation and detoxification of azo dye Congo red by a new laccase from Oudemansiella canarii, Bioresour. Technol. 289 (2019) 121655. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121655.
[28] K.T. Chung, Azo dyes and human health: A review, J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 34 (2016) 233–261. https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602.
[29] A. Nezamzadeh-Ejhieh, E. Shahriari, Photocatalytic decolorization of methyl green using Fe(II)-o-phenanthroline as supported onto zeolite Y, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2719–2726. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.060.
[30] S. Mohsen Alardhi, J.M. Alrubaye, T.M. Albayati, Removal of Methyl Green Dye from simulated waste water using Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 928 (2020). https://doi.org/10.1088/1757-899X/928/5/052020.

[31] P. Murgai, P. Sharma, M.U.S. Sachdeva, P.L. Bose, M. Gupta, R. Das, N. Varma, A flow cytometric cell-cycle assay using methyl green: Methyl green-based cell-cycle analysis, Anal. Biochem. 601 (2020) 113782. https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113782.
[32] M. Abbas, Adsorption of methyl green (MG) in aqueous solution by titanium dioxide (TiO2): kinetics and thermodynamic study, Nanotechnol. Environ. Eng. 7 (2022). https://doi.org/10.1007/s41204-021-00178-1.
[33] Y. Junejo, S. Sirajuddin, A. Baykal, M. Safdar, A. Balouch, A novel green synthesis and characterization of Ag NPs with its ultra-rapid catalytic reduction of methyl green dye, Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 499–503. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.106.
[34] I. Bousnoubra, K. Djebbar, A. Abdessemed, T. Sehili, Decolorization of methyl green and bromocresol purple in mono and binary systems by photochemical processes: direct UV photolysis, Acetone/UV and H2O2/UV. A comparative study, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 27710–27725. https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1174741.
[35] A. Maghni, M. Ghelamallah, A. Benghalem, Sorptive removal of methyl green from aqueous solutions using activated bentonite, Acta Phys. Pol. A. 132 (2017) 448–450. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.448.
[36] G.L. Dotto, M.L.G. Vieira, V.M. Esquerdo, L.A.A. Pinto, Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto Spirulina platensis, Brazilian J. Chem. Eng. 30 (2013) 13–21. https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000100003.
[37] H. Ouassif, E.M. Moujahid, R. Lahkale, R. Sadik, F.Z. Bouragba, E. mouloudi Sabbar, M. Diouri, Zinc-Aluminum layered double hydroxide: High efficient removal by adsorption of tartrazine dye from aqueous solution, Surfaces and Interfaces. 18 (2020) 100401. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100401.
[38] A. Alcantara-Cobos, E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Amaya-Chávez, D.A. Solís-Casados, Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles, Microporous Mesoporous Mater. 302 (2020) 110212. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110212.
[39] N. Arabzadeh, A. Khosravi, A. Mohammadi, N.M. Mahmoodi, Enhanced photodegradation of hazardous tartrazine by composite of nanomolecularly imprinted polymer-nanophotocatalyst with high efficiency, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 3142–3151. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.989414.
[40] S. Fiorito, F. Epifano, L. Palumbo, C. Collevecchio, M. Bastianini, F. Cardellini, R. Spogli, S. Genovese, Efficient removal of tartrazine from aqueous solutions by solid sorbents, Sep. Purif. Technol. 290 (2022) 120910. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120910.
[41] O. Cauli, M. Morelli, Caffeine and the dopaminergic system, Behav. Pharmacol. 16 (2005) 63–77. https://doi.org/10.1097/00008877-200503000-00001.
[42] F. Alasmari, Caffeine induces neurobehavioral effects through modulating neurotransmitters, Saudi Pharm. J. 28 (2020) 445–451. https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.02.005.
[43] A. Ziylan-Yavas, N.H. Ince, E. Ozon, E. Arslan, V. Aviyente, B. Savun-Hekimoğlu, A. Erdincler, Oxidative decomposition and mineralization of caffeine by advanced oxidation processes: The effect of hybridization, Ultrason. Sonochem. 76 (2021) 105635. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105635.
[44] E. Murugan, A. Poongan, Electrochemical Determination of Caffeine Content in Ethiopian Coffee Samples Using Lignin Modified Glassy Carbon Electrode, J. Hindawi. 2017 (2021) 8. https://doi.org/10.1155/2017/3979068.
[45] F.S. Souza, L.A. Féris, Degradation of caffeine by advanced oxidative processes: O3 and

O3/UV, Ozone Sci. Eng. 37 (2015) 379–384. https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1016572.
[46] Weilu Yang, Electrochemical advanced oxidation processes for emerging organic contaminants removal with graphene-based modified carbon felt electrode, 2020.
[47] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 2304–2347. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
[48] J.-M. Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Doc. Tech. FNDAE. 4 (2002) 1–71. https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/37/185566/185566_doc.pdf.
[49] P. Bacchin, P. Bacchin, P. De, Principes de base des Technologies à Membranes, HAL Open Sci. (2008).
[50] K. Dajka, E. Takács, D. Solpan, L. Wojnárovits, O. Güven, High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of C.I. Reactive Black 5 azo dye: Pulse radiolysis experiments, Radiat. Phys. Chem. 67 (2003) 535–538. https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00101-4.
[51] S.F. Kang, C.H. Liao, S.T. Po, Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, Chemosphere. 41 (2000) 1287–1294. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00524-X.
[52] L. G. Covinich, D. I. Bengoechea, R. J. Fenoglio, M. C. Area, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review, Am. J. Environ. Eng. 4 (2014) 56–70. https://doi.org/10.5923/j.ajee.20140403.03.
[53] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, 2013.
[54] R. Huchon, Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote, 2007.
[55] V. Dulman, S.M. Cucu-Man, Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1457–1464. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.046.
[56] B. Sancey, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, 2014.
[57] B. Sancey, G. Trunfio, J. Charles, J.F. Minary, S. Gavoille, P.M. Badot, G. Crini, Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity, J. Environ. Manage. 92 (2011) 765–772. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.033.
[58] C. Theivarasu, S. Mylsamy, Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (Theobroma cacao) s hell as a new adsorbent, Int. J. Eng. Sci. Technol. 2 (2010) 6284–6292.
[59] J. Osnick, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, 2009. http://sakura.cpe.fr/ED206.
[60] K.H. Kim, S.K. Ihm, Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 16–34. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.011.
[61] B.H. Diya'Uddeen, W.M.A.W. Daud, A.R. Abdul Aziz, Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, Process Saf. Environ. Prot. 89 (2011) 95–105. https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.11.003.
[62] F. Audino, Advanced Oxidation Process Models for Optimisation and Decision Making Support in Water Management, 2019.

[63] S. Zhou, C. Zhang, X. Hu, Y. Wang, R. Xu, C. Xia, H. Zhang, Z. Song, Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism, Appl. Clay Sci. 95 (2014) 275–283. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.024.
[64] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, Appl. Catal. B Environ. 99 (2010) 1–26. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.006.
[65] L.A. Galeano, M.Á. Vicente, A. Gil, Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous streams by mixed Al/M-pillared clays (M = Fe, Cu, Mn), Catal. Rev. - Sci. Eng. 56 (2014) 239–287. https://doi.org/10.1080/01614940.2014.904182.
[66] N.R. Sanabria, R. Molina, S. Moreno, Development of pillared clays for wet hydrogen peroxide oxidation of phenol and its application in the posttreatment of coffee wastewater, Int. J. Photoenergy. 2012 (2012) 17. https://doi.org/10.1155/2012/864104.
[67] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, Sep. Purif. Technol. 61 (2008) 103–108. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.017.
[68] R. Javaid, U.Y. Qazi, Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview, Int. J. Environ. Res. Public Health. 16 (2019) 1–27. https://doi.org/10.3390/ijerph16112066.
[69] A.I. Zárate-Guzmán, L. V. González-Gutiérrez, L.A. Godínez, A. Medel-Reyes, F. Carrasco-Marín, L.A. Romero-Cano, Towards understanding of heterogeneous Fenton reaction using carbon-Fe catalysts coupled to in-situ H2O2 electro-generation as clean technology for wastewater treatment, Chemosphere. 224 (2019) 698–706. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.101.
[70] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, Desalination. 299 (2012) 1–15. https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011.
[71] H. He, Z. Zhou, Electro-fenton process for water and wastewater treatment, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 47 (2017) 2100–2131. https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673.
[72] D. hyo Kim, D. Lee, D. Monllor-Satoca, K. Kim, W. Lee, W. Choi, Homogeneous photocatalytic Fe3+/Fe2+ redox cycle for simultaneous Cr(VI) reduction and organic pollutant oxidation: Roles of hydroxyl radical and degradation intermediates, J. Hazard. Mater. (2019) 121–128. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.055.
[73] M.S. SAAIDIA, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse , électro-oxydation et leur couplage, 2018.
[74] K. Saida, Y. Karima, Valorisation des procédés d'oxydation avancée . Application du procédé Photo-Fenton pour l'élimination des polluants émergents, 2020.
[75] s. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees, Clay Miner. 30 (1995) 257–259. https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.3.09.
[76] K. Murali, K. Sambath, S.M. Hashir, A Review on Clay and its Engineering Significance, Int. J. Sci. Res. Publ. 8 (2018) 8–11. www.ijsrp.org.
[77] C. de S.F. igueiredo Gomes, Minerais industriais : situação actual em Portugal das argilas comerciais, 2022. https://doi.org/10.14195/978-989-26-0322-3_25.
[78] F. Bergaya, G. Lagaly, General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, Dev. Clay Sci. 1 (2006) 1–18. https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9.

[79] M. Valášková, Clays, clay minerals and cordierite ceramics - A review, Ceram. - Silikaty. 50 (2015) 331–340.
[80] M. Makaremi, Atomistic simulations and computations of clay minerals at geologic carbon sequestration conditions, 2015.
[81] A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, B. El Bali, A. Kherbeche, Synthesis and Characterization of Zeolite HS Using Natural Pyrophyllite as New Clay Source, Arab. J. Sci. Eng. 43 (2018) 191–197. https://doi.org/10.1007/s13369-017-2768-8.
[82] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time, Chem. Rev. 103 (2003) 663–701. https://doi.org/10.1021/cr020060i.
[83] T. Pan, Z. Wu, A.C.K. Yip, Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: A short review, Catalysts. 9 (2019) 1–18. https://doi.org/10.3390/catal9030274.
[84] H.E. Mgbemere, I.C. Ekpe, G.I. Lawal, Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review, Int. Res. J. Environ. Sci. 6 (2017) 45–59.
[85] H. Ramezani, S.N. Azizi, G. Cravotto, Improved removal of methylene blue on modified hierarchical zeolite Y: Achieved by a "destructive-constructive" method, Green Process. Synth. 8 (2019) 730–741. https://doi.org/10.1515/gps-2019-0043.
[86] J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Roth, Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems, Catal. Today. 179 (2012) 2–15. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.006.
[87] F. Thomas, J. Degnan, Applications of zeolites in petroleum refining, Entomol. Exp. Appl. 13 (2000) 249–256. https://doi.org/10.1023/A:1009054905137.
[88] M. Verma, G. Kaur, A mini review on zeolite, Mater. Today Proc. (2021). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.271.
[89] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, The Molecular Basis of Sustainability, Chem. 1 (2016) 10–12. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.06.016.
[90] D.J.C. Constable, Green Chemistry and sustainability, Green Chem. Sustain. Technol. (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-662-53704-6.
[91] M. Asif, Green Synthesis, Green Chemistry, and Environmental Sustainability:l an Overview on Recent and Future Perspectives Green Chemistry in Pharmaceuticals, Green Chem. Technol. Lett. 7 (2021) 18–27. https://doi.org/10.18510/gctl.2021.713.
[92] novi yulia Budiarti, This strategy is the result of a global, open and inclusive consultation process in 2019 and 2020. It will be adapted periodically and will guide the implementation of the UN Decade by all stakeholders in a spirit of partnership, inclusiveness and joint c, Ecosyst. Restor. 4 (2020) 1–9.
[93] J.I. Uitto, The Environment-poverty Nexus in Evaluation: Implications for the Sustainable Development Goals, Glob. Policy. 7 (2016) 441–447. https://doi.org/10.1111/1758-5899.12347.
[94] M. Nilsson, E. Chisholm, D. Griggs, P. Howden-Chapman, D. McCollum, P. Messerli, B. Neumann, A.S. Stevance, M. Visbeck, M. Stafford-Smith, Mapping interactions between the sustainable development goals: lessons learned and ways forward, Sustain. Sci. 13 (2018) 1489–1503. https://doi.org/10.1007/s11625-018-0604-z.
[95] S. Axon, D. James, The UN Sustainable Development Goals: How can sustainable chemistry contribute? A view from the chemical industry, Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 13 (2018) 140–145. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.04.010.

Chapitre II : Techniques d'analyses et Protocoles expérimentaux

La finalité de ce chapitre est de fournir un descriptif de la globalité des matériaux utilisés et des méthodes employées au cours de ce travail. Il y sera montré les différentes techniques de caractérisation des propriétés catalytiques synthétisées, précisément la composition chimique, la morphologie, la surface spécifique et les méthodes d'analyses pour le suivi de l'activité catalytique.

I. Techniques de caractérisation des matériaux catalytiques

1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique fondamentale pour déterminer tout élément solide. Elle permet de savoir la structure cristalline des produits. Les valeurs des distances dhkl des différents pics des diffractogrammes sont définies par la loi de Bragg (Eq. 23) [1].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \qquad \textbf{(Eq. 23)}$$

Où,

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (Å),

θ : Angle de diffraction.

La phase et la cristallinité des catalyseurs et des échantillons ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical (effectuée au Centre Universitaire Régional d'Interfaces (CURI)) équipé d'un détecteur fonctionnant sous rayonnement Cu Kα (λ = 1.540598 Å ; 40 kV et 30 mA).

2. Fluorescence X (FRX)

La fluorescence aux rayons X (FRX) a été utilisée pour explorer la composition chimique des minéraux analysés (argiles, verres, Zéolites,…), elle permet la qualification et la quantification des éléments chimiques existant dans une solution aqueuse.

3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie à transformée de Fourier est l'une des méthodes spectrales qui envoie un rayonnement infrarouge au matériau analysé et permet de savoir les longueurs d'onde et d'identifier les groupes fonctionnelles des molécules [2].

Les mesures IRTF des échantillons ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Two Spectrum, équipé d'un accessoire ATR. Un prisme en diamant a été utilisé comme guide d'ondes. Tous les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} dans la région de longueur d'onde 4000-400 cm^{-1} en faisant la moyenne de 16 balayages et on a effectué les analyses à température ambiante.

4. Surfaces spécifiques des matériaux

La caractérisation texturale des catalyseurs a été effectuée par les isothermes d'adsorption de N_2, déterminées à -196 °C avec un équipement Nova 4200e (Quantachrome Instruments). Elle est basée sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaze qui a été développée par Brunauer, Emmett, et Teller en 1938 [3]. Les échantillons ont été dégazés à 150 °C pendant 3 heures. Les volumes des micropores (Vmicro) et les surfaces des mésopores (S_{meso}) ont été calculés par t-méthode. Les surfaces ont été calculées en appliquant l'équation BET.

Par ailleurs, la surface spécifique de Langmuir a été calculée au lieu de BET, car elle reflète une meilleure interprétation de la surface effective lorsque l'adsorption du polluant est réalisée à partir d'une solution aqueuse. L'équation suivante a été utilisée (Eq. 24), où X est la capacité des monocouches mentionnée ci-dessus pour chaque catalyseur en moles par gramme ; N est le nombre d'Avagadro (6.019×10^{23} mol^{-1}) et A est la surface de la molécule de bleu de méthylène.

$$\textbf{Surface spécifique } (\textbf{SSA } \mathbf{m^2.g^{-1}}) = \mathbf{X_m.N.A} \qquad \textbf{(Eq. 24)}$$

5. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique utilisée pour caractériser et étudier l'état de la surface du matériau par images et déduire le degré de rugosité de surface. Elle est basée sur le faisceau d'électrons qui bombardent l'échantillon (interactions électrons-matière) et vont libérer différents signaux qui sont détectés et ensuite traités pour construire une image [4].

Cette technique de caractérisation est équipée d'un analyseur EDX (Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X). La spectroscopie de rayons X obtenus permet une analyse élémentaire qualitative et quantitative du métal existant dans les échantillons.

La morphologie des échantillons a été caractérisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, FORMAT JEOL/EO) allié à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Afin d'éviter la charge de surface, les échantillons ont été recouverts d'or sous vide avant l'analyse, à l'aide d'une machine à pulvériser Fisons Instruments SC502.

6. Réduction programmée de la température (TPR)

Des expériences de réduction programmée en température (TPR) ont été réalisées dans une machine AMI-200 (Altamira Instruments). L'échantillon (environ 100 mg) a été placé dans un tube de quartz en forme de U situé à l'intérieur d'un four électrique et chauffé à 5 $^{o}C.min^{-1}$ jusqu'à 600 ^{o}C sous un flux de 5 % (v/v) de H_2 dilué avec He (débit total de 30 cm^3(STP) min^{-1}). La consommation de H_2 a été suivie par un détecteur de conductivité thermique (TCD).

7. Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La quantification des métaux en phase liquide a été réalisée avec un spectromètre ICP-OES (Optima 8000, PerkinElmer). La spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) a été l'outil d'analyse élémentaire avec un spectromètre ICP-OES 5110 (Agilent Technologies). Les échantillons (environ 0.05 g) ont été traités thermiquement à 500 °C pendant 12 h pour éliminer l'eau adsorbée, puis casés dans un creuset en platine. Ensuite, l'agent de fusion a été ajouté ($Li_2B_4O_7$; échantillon = 15:1 en poids) et la fusion alcaline a été réalisée dans un four à moufle à 1000 °C pendant 40 min. Après refroidissement de la fusion, la perle de fusion résultante a été transférée dans un bécher et chauffée sur une plaque à 80 °C après addition de 100 mL de HNO_3 à 5 % (on a constaté que tous les échantillons se dissolvaient complètement en 40 min). Enfin, la solution a été transférée dans une fiole volumétrique (250 mL) et diluée avec de l'eau milliQ au volume final envisagé.

8. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) désigne la spectroscopie d'absorption ou de réflectance dans la région spectrale ultraviolet-visible[5].

La plupart des composés absorbent dans la région UV-Vis (espèces organiques, ions de métaux de transition, échantillons biologiques, etc.), et même les espèces non absorbantes peuvent être préalablement traitées avec des réactifs chromophores pour devenir actives dans la région UV-Vis (à condition que la réaction soit complète et que la stœchiométrie soit connue).

La méthode spectroscopique d'absorption du rayonnement visible est calculée par la loi de Beer Lambert [5]:

$$\mathbf{A = \varepsilon\, C\, l} \qquad \textbf{(Eq. 25)}$$

Avec :

A = Absorbance (sans unité)

l = longueur de la cuve (cm)

C = concentration de la solution (mol. L^{-1})

ε = coefficient d'extinction spécifique ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

II. Protocoles expérimentaux

1. Préparation des adsorbants argileux M1 et M2

Les matériaux minéraux naturels M1 et M2 utilisés dans ce travail ont été assemblés dans les régions de Berrechid et Tiflet, respectivement (Maroc) (figure 15). Les matériaux naturels ont été principalement entretenus plusieurs fois par de l'eau distillée et séchés pendant 24 h à 100 °C, puis broyés et tamisés, acquérant le diamètre moyen de 80 μm.

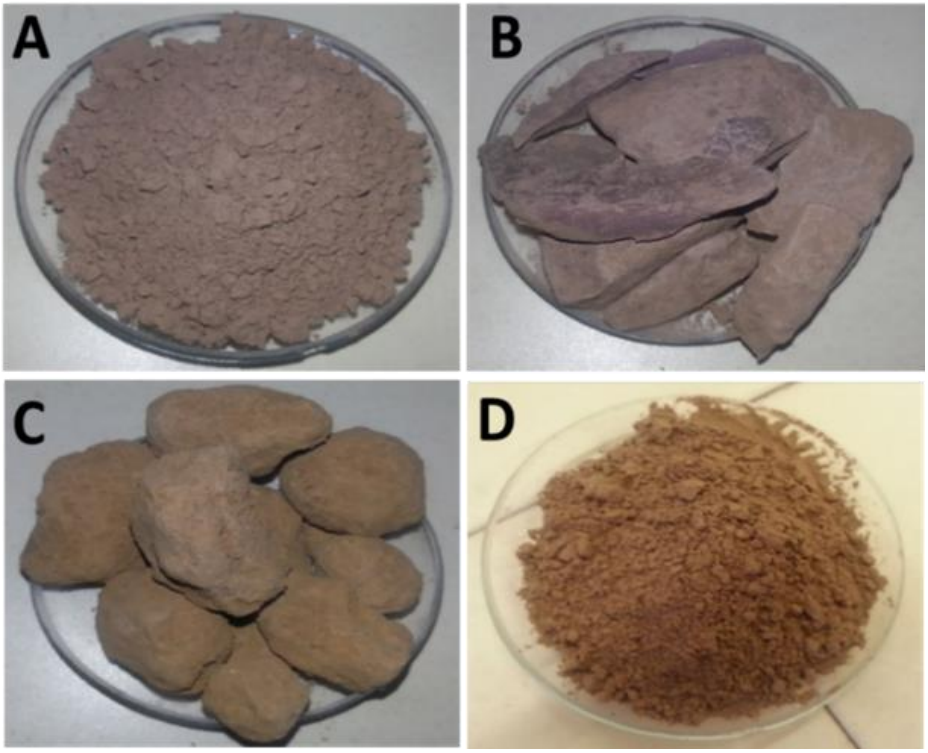


Figure 15. *Adsorbants à base de matières premières naturelles M1 (A, B) et M2 (C, D)*

2. Préparation du catalyseur Cu-M2

Le matériau catalytique hétérogène-Cu a été synthétisé par imprégnation humide (figure 16). Dans un premier temps, 20 g de matériau naturel ont été imprégnés avec différents pourcentage en poids de cuivre (2.5 %, 5% et 7.5 %). Le mélange a été constamment agité jusqu'à l'évaporation de l'eau à environ 75 °C. Les solides recueillis ont été séchés à 105 °C pendant une nuit. Finalement, le catalyseur résultant a été broyé et calciné à 500 °C pendant 3 heures avec 10 °C.min^{-1} comme taux de rampe.

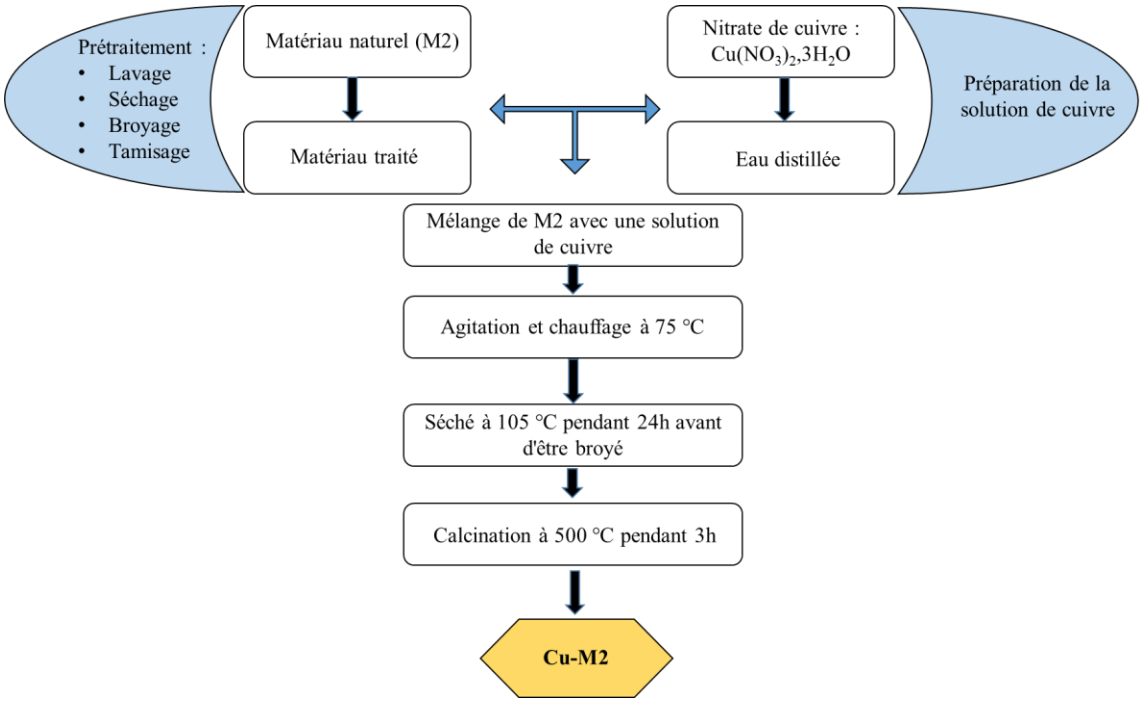


Figure 16. *Synthèse du catalyseur Cu-M2*

3. Préparation du catalyseur CuNi-YC

Le support du catalyseur est appelé argile jaune (YC). Celle utilisée dans ce travail a été prélevée dans un bassin naturel du massif de Tidiennit au Nord du Maroc (Fraction jusqu'à 63 µm). Les échantillons de Cu-Ni ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation humide où $Cu(NO_3)_26H_2O$, et $Ni(NO_3)_26H_2O$ (Sigma-Aldrich, pureté de 99.99 %) ont été mélangés pour obtenir les rapports pondéraux Cu:Ni suivants : 1:0, 1:1 et 0:1 et les catalyseurs obtenus ont été désignés respectivement comme CuNi1:0-YC, CuNi1:1-YC et CuNi0:1-YC. Chaque solution doit contenir autant de nitrates de métal que possible pour obtenir 10 % en poids de métal dans la poudre de catalyseur finale. Dans ce processus, nous avons dissous 10 % en poids de métal dans 50 mL d'eau déionisée. Ensuite, le YC a été versé dans cette solution aqueuse avec une vitesse d'agitation de 200 rpm à 75 °C pendant 4 h, pour obtenir une suspension (bouillie). Après imprégnation, la suspension a été séchée à 100 °C pendant une nuit, puis calcinée à 500 °C pendant 4 heures.

4. Préparation du catalyseur LaFe-catalyseurs

Les zéolites (NH4)ZSM5 (CBV3024E, Si/Al = 15.00), NaY (CBV100, Si/Al = 2.83) ont été obtenues auprès de Zeolyst International sous forme de poudre. Une argile marocaine naturelle a

été obtenue dans la région du Moyen Atlas ($Argile_M$, où M est le Maroc) ; avant d'être utilisée, elle a été séchée à 100 °C pendant une nuit, puis broyée jusqu'à 63 µm. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'ion-échange en utilisant la procédure adaptée décrite dans [6,7]. Des solutions aqueuses (250 mL) contenant différentes quantités de lanthane ($La(NO_3)_3.6H_2O$, $0.90x10^{-2}$ mmol pour $(NH_4)ZSM5$ et $Argile_M$, et $2.70x10^{-2}$ mmol pour NaY) ont été mises en contact avec 4 g du support brut à pH 4. Les suspensions ont été maintenues sous agitation pendant 24 h à température ambiante. 1.5 g des échantillons de zéolithe contenant du La, LaNaY et LaZSM5, a été ajouté à 250 mL de solution de fer ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $4.48x10^{-2}$ mmol), puis soumis à la même procédure que précédemment pour obtenir les catalyseurs bimétalliques LaFeNaY et LaFeZSM5. Dans le cas de l'argile marocaine comme support, en raison de la présence initiale de fer dans sa structure, le catalyseur bimétallique $LaFeArgile_M$ a été obtenu par échange d'ions avec seulement du lanthane. Après chaque étape d'échange d'ions, les suspensions ont été filtrées, lavées avec de l'eau désionisée et séchées dans un four à 60 °C pendant une nuit. Enfin, les solides ont été calcinés dans un four à 350 °C pendant 4 h sous un courant d'air sec.

III. Conditions expérimentales

1. Expériences d'adsorption des polluants réel sur M1 et M2

Le test d'adsorption sur M1 et M2 a été réalisé en utilisant une masse d'adsorbant mélangée à une solution d'eaux usées textiles à température ambiante sous agitation continue. Afin d'étudier la cinétique de l'adsorption, un échantillon de 5 ml a été prélevé toutes les 10 min pour mesurer sa concentration. Les efficacités d'adsorption ont été calculées en utilisant la formule (Eq. 26) [8], où C_0 et C_t sont, respectivement, les concentrations initiale et finale de DCO ($mgO_2.L^{-1}$). La DCO a été déterminée par la méthode du tube à reflux fermé (5220D). Le taux de germination a été calculé en utilisant (Eq. 27) comme indiqué dans [9].

$$\textbf{Adsorption}\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. 26)}$$

$$\textbf{Taux de germination}\ \% = \frac{\%\ de\ germination\ blanc - \%\ de\ germination\ test}{\%\ de\ germination\ blanc} \qquad \textbf{(Eq. 27)}$$

2. Expériences d'oxydation catalytique du colorant vert de méthyle (VM) par Cu-M2

Afin d'assurer l'expérience d'oxydation, une masse de catalyseur Cu-M2 a été ajoutée à 200 mL de solution vert de méthyle (VM) [$C_{27}H_{35}BrClN_3$. $ZnCl_2$] contenant du peroxyde d'hydrogène qui ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et utilisés sans modification. A un intervalle de temps, des échantillons ont été prélevés, centrifugés pour séparer le liquide/catalyseur et mesurer sa concentration. La concentration de VM a été calculée par l'intensité d'absorption à sa longueur d'onde d'absorption maximale de λ = 632 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (J.P.SELECTA, S.A.VR-2000) avec une longueur de cellule de quartz spectrométrique de 1 cm, puis mesurée à partir de la courbe d'étalonnage. L'impact des différents paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de dégradation a été étudiée : la dose de catalyseur (0.2; 0.5; 0.7; 1 $g.L^{-1}$), la concentration de colorant (50, 75, 100 $mg.L^{-1}$), la concentration et le volume de H_2O_2 respectivement ($39.2.10^{-3}$, $97.9.10^{-3}$, 139.10^{-3}, 196.10^{-3} $mol.L^{-1}$), (0.1, 0.3, 0.5, 1 mL) et la température (25, 40, 60 °C). L'équatin 28 suivante a été utilisée pour déterminer la conversion du colorant VM [10], Avec C_0 et C_t sont des concentrations du colorant VM ($mg.L^{-1}$) à t = 0 et t > 0 (min).

$$\textbf{Conversion}\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. 28)}$$

3. Expériences d'oxydation catalytique de la Caféine par CuNi-YC

Afin d'évaluer la minéralisation, de la caféine (Caf, [$C_8H_{10}N_4O_2$, Sigma-Aldrich] a été utilisée comme modèle de molécule pour la dégrader par oxydation catalytique par peroxyde humide (CWPO)) à l'aide des catalyseurs (CuNi1:0-YC, CuNi1:1-YC et CuNi0:1-YC), une quantité de 1 $g.L^{-1}$ de chaque catalyseur a été ajoutée à 100 mL de solutions de Caf avec une concentration de 40 $mg.L^{-1}$; ensuite, on a agité pour maintenir une suspension uniforme. Avant de commencer la réaction CWPO, l'adsorption de Caf par les catalyseurs a été effectuée jusqu'à atteindre l'équilibre, qui se trouve être à 15 min. Cette étape est une expérience de contrôle, d'une part, pour comparer l'adsorption de la Caf et la conversion de la CWPO ; d'autre part, pour s'assurer que la diminution de la concentration de Caf est attribuée à la conversion de la CWPO ; ensuite, les réactions de CWPO ont été lancées pour chaque catalyseur en ajoutant H_2O_2 aux solutions et en respectant le tableau 13 chapitre 5. Après 120 min de réaction, la solution a été centrifugée pour éliminer les

particules ; puis elle a été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-vis VWR UV-6300PC à λ_{max} de 272 nm rapporté dans la littérature [11]. L'efficacité de la dégradation de la Caf a été évaluée par (Eq. 28).

La réaction de H_2O_2 avec la Caf a également été réalisée à des fins de comparaison. Les analyses du carbone organique total (COT) ont été déterminées à l'aide d'un analyseur (COT-VCSN, Shimadzu) à la fin de chaque réaction pour étudier la minéralisation totale de la Caf dans les solutions. Les valeurs de COT après 2 h de réaction de la CWPO ont été calculées en utilisant l'équation (29) [12]. Les mesures de COT et les déterminations analytiques des concentrations de Caf ont été effectuées au moins deux fois afin d'assurer la reproductibilité des mesures.

$$\mathbf{COT}\ (\%) = \frac{(COT_i - COT_f)}{COT_i} \times \mathbf{100} \qquad \textbf{(Eq. 29)}$$

4. Tests catalytiques pour la dégradation des polluants organiques Tartrazine et Caféine

4.1 Réaction de type Fenton

Les tests catalytiques ont été effectués dans un réacteur semi-batch à la pression atmosphérique sous agitation. Avant les expériences, les catalyseurs ont été prétraités à 100 °C pendant 2 h dans un four. Le réacteur semi-batch a été chargé avec 250 mL d'une solution de 30 ppm de Tar ou de Caf, à pH = 3, en utilisant 200 mg de catalyseur et 5 mL de H_2O_2 à une concentration et une température spécifique (tableau 18 chapitre 6). La réaction de type Fenton a ensuite été réalisée sous agitation à 300 rpm, pendant 180 et 300 min pour la Tar et la Caf, respectivement. Des prélèvements ont été réalisés à des temps fixes, en arrêtant la réaction par l'ajout d'un excès de $NaHSO_3$, qui consomme instantanément le H_2O_2 n'ayant pas réagi. Des tests catalytiques ont été réalisés en double, et l'écart maximal observé dans l'élimination des polluants organiques était de 2 %.

Pour La stabilité du meilleur catalyseur pour la dégradation de la Tar et de la Caf on l'a étudiée à l'aide des mêmes conditions catalytiques d'expérimentation mentionnées ci-dessus. Quatre cycles ont été effectués, et après chaque cycle, le catalyseur a été filtré, lavé avec de l'éthanol, et séché dans un four à 70 °C pendant la nuit avant d'être réutilisé. Des analyses FTIR et MEB ont été effectuées pour se rassurer de la stabilité de la structure du support, tandis que la lixiviation

éventuelle des métaux après les réactions du cycle a été vérifiée par analyse EDX. Les quantités de *La* et de Fe éventuellement lessivées au cours de la réaction ont également été mesurées par un spectromètre ICP-OES (Optima 8000, PerkinElmer).

Après centrifugation, la solution a été analysée afin de quantifier la dégradation des polluants organiques par des analyses UV-vis et COT [13]. Un spectrophotomètre UV-vis (UV-2501PC de Shimadzu) a été utilisé à la longueur d'onde caractéristique, λ_{max} = 427 nm et 272 nm pour la Tar et la Caf, respectivement. Le carbone organique total (COT) a été déterminé, selon la méthode NPOC, avec un analyseur de carbone organique total COT-L de Shimadzu, couplé au passeur d'échantillons ASI-L de la même marque.

4.2 Réaction de type Électro-Fenton

Le meilleur catalyseur bimétallique a été utilisé comme électrode modifiée pour la réaction de type électro-Fenton de la Caf à température ambiante. L'électrode modifiée a été préparée par l'addition de 20 mg du catalyseur bimétallique à un mélange d'eau ultra-pure (système Millipore, 18.2 MΩ cm à 20 °C) et de suspension Nafion® (5 % en poids Sigma-Aldrich®). L'encre catalytique résultante a été déposée de manière homogène sur un papier de carbone Toray étuvé, avec une surface de 2 x 2 cm. Enfin, le papier carbone Toray a été collé à l'électrode de platine à l'aide d'un ciment carbone conducteur (Quintech) et a été séché à température ambiante pendant 24 h. Les mesures électrochimiques ont été effectuées comme décrit dans [6,14]. L'activité catalytique anodique de l'électrode modifiée a été étudiée par voltampérométrie cyclique (CV) en l'absence et en présence de Caf en Na_2SO_4 (0.10 M). L'électrolyse du type Electro-Fenton a était réalisée un potentiel constant de 2.0 V vs SCE, en présence de Caf (100 ppm), dans une cellule à deux compartiments avec une membrane échangeuse d'ions (Nafion®-417, épaisseur de la membrane 0.017 pouces) qui sépare les compartiments anodique et cathodique, figure 17.

Un chromatographe liquide haute performance (HPLC), équipé d'une pompe isocratique (pompe HPLC intelligente Jasco PU-980) et d'une double détection en ligne comprenant un détecteur UV-Vis (détecteur UV/vis Jasco Intelligent), a été utilisé pour quantifier la Caf à 272 nm. Une colonne échangeuse d'ions (Aminex HPX-87H de Biorad) et une phase mobile constituée d'acide sulfurique $1.8x10^{-3}$ M avec un débit de 0.8 $mL.min^{-1}$ ont été utilisées pour la séparation des produits de réaction. Les produits d'électrolyse de la dégradation de Caf ont été identifiés à l'aide d'un système

HPLC-MS (Thermo LxQ) avec une colonne C-18 (150 × 4.6 mm). Les acides organiques de bas poids moléculaire ont été identifiés par analyse HPLC en utilisant le même équipement décrit précédemment.

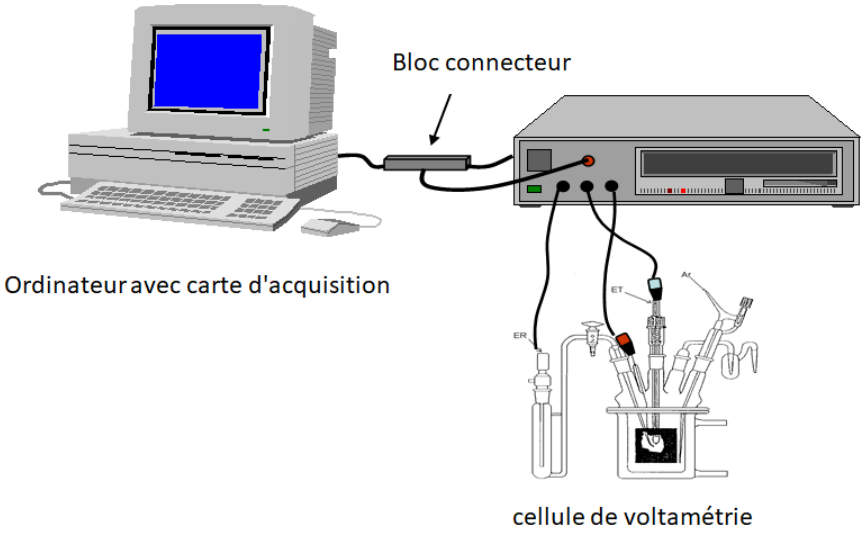


Figure 17. *Image de voltampérométrie cyclique (CV) pour étudier L'activité catalytique anodique de l'électrode modifiée*

IV. Méthodologie du Plan d'expérience

La plupart des recherches scientifiques ou des études industrielles améliorent les produits ou les processus de production à partir des essais. Par malheur, les méthodes généralement utilisées pour traiter ces essais sont souvent peu performantes et chères et elles conduisent à de plusieurs expériences pas facilement exploitables. Pour toutes ces raisons, l'utilisation des plans d'expériences permet d'emporter un maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux et de la façon la plus précise possible, à travers un modèle mathématique des grandeurs étudiées.

L'ISO 3534-3:2013 définit les termes utilisés dans le domaine des plans d'expériences pour lesquels la variable de réponse est unidimensionnelle, continue et pour lesquels l'espérance de la variable de réponse est linéaire dans les paramètres. Les termes relatifs à l'analyse statistique sont basés sur l'hypothèse que le terme d'erreur suit une distribution normale avec une variance constante [15].

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est un système statistique appliqué pour analyser et réduire le nombre d'expériences afin d'obtenir l'optimum des paramètres indépendants dans la réaction [16]. Il existe de multiples plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un

expérimentateur ; par exemple le plan composite centré, le plan de factoriel et le plan de Box-Behnken (PBB) sont trois classes de plans de surface de réponse. Cependant, le plan de Box-Behnken est plus avantageux car il rend les expériences économiquement réalisables et bénéfiques pour l'optimisation de différents processus de traitement des matières organiques [17].

1. Plan factoriel

Parmi les types de plan d'expérience, le plan factoriel est le plus courant car il est facile à mettre en œuvre et il permet d'analyser les effets que nombreux paramètres peuvent avoir sur une réponse et de mettre en évidence très rapidement la présence d'interactions entre les paramètres. Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalité ; cela signifie que les niveaux de chaque facteurs (-1 pour la valeur la plus basse et +1 pour la valeur la plus haute) sont combinés entre eux.

Le plan factoriel peut être représenté sous forme d'un cube dans le cas de trois paramètre (X_1, X_2 et X_3) (figure 18) dont les coordonnées spatiales correspondent aux valeurs normalisées des différents facteurs ($x= X_1$; $y=X_2$; $z= X_3$). En conséquence, dans le cas d'un plan factoriel, les essais à réaliser (N= 23) correspondent aux sommets du cube.

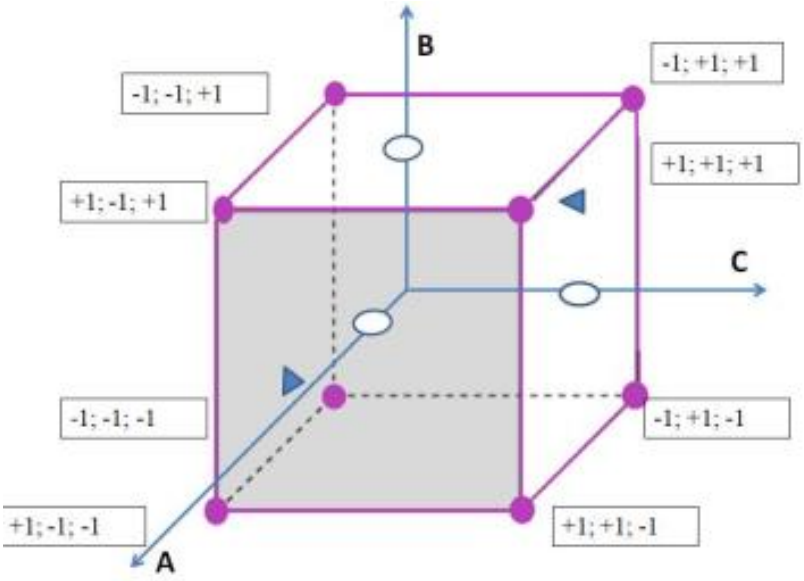


Figure 18. *Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour f=3*

2. Plan composite centré (PCC)

Le plan composite centré s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental parce qu'il présente trois parties : (i) un plan factoriel complet où le nombre d'expérience est égal à 2^f, (ii) un plan en étoile dont le nombre d'expérience est égal à 2f et la dernière partie, (iii) un point au centre du domaine d'étude.

Le nombre total de N essais de plan (PCC) à effectuer pour f facteur est calculé par l'équation (Eq. 30) avec N, f, et x_0 respectivement le nombre d'essais, le nombre des facteurs et le nombre des points centraux [18].

$$\mathbf{N = 2^f + 2f + x_0} \qquad \textbf{(Eq. 30)}$$

Pour f= 3, la matrice d'expérience du plan composite centré peut être pareillement représentée sous forme de cube (figure 19).

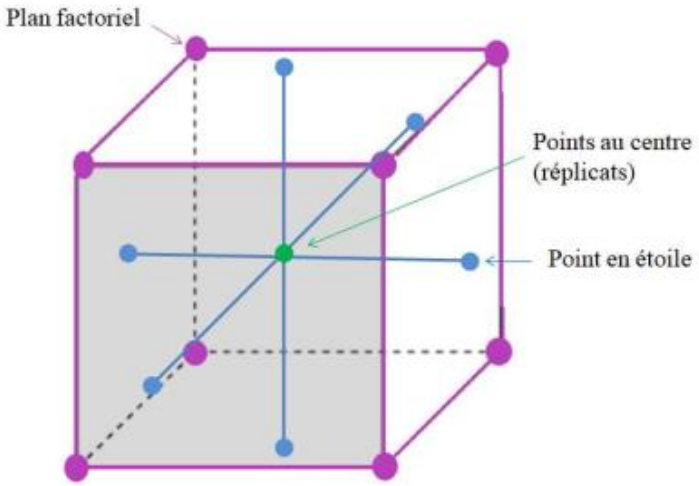


Figure 19. *Représentation graphique des points expérimentaux du plan central composite à trois facteurs*

3. Plan de Box-Behnken (PBB)

Le plan de Box-Behnken (BBD, 1960) est utilisé pour estimer les facteurs dans un modèle de surface de réponse de second ordre. Il facilite l'étude simultanée des paramètres expérimentaux, de l'optimisation et des interactions pour quantifier leur influence sur les propriétés d'intérêt dans les modèles multivariés [19]. C'est une structure symétrique où les facteurs ne prennent que 3 niveaux, niveau faible, moyen et élevé (- 1, 0 et + 1 respectivement), en variables codées,

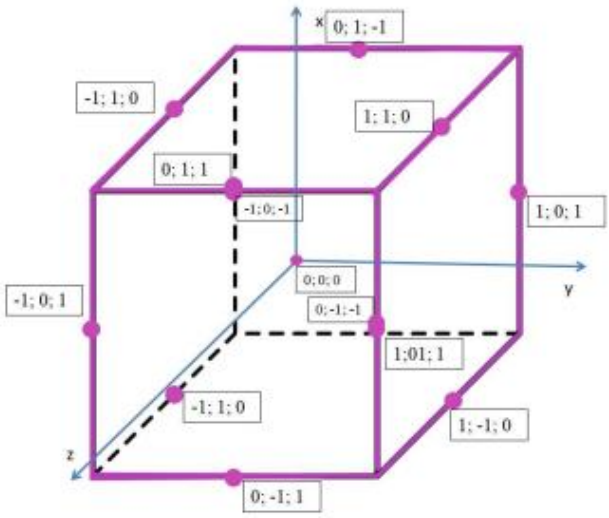


Figure 20. *Représentation graphique des points expérimentaux du plan Box-Behnken à trois facteurs*

4. Analyse statistique des résultats

La confirmation de la qualité du modèle mathématique généré par la matrice expérimentale élue nécessite une analyse statistique complète tenant compte de plusieurs grandeurs statistiques, telles que les coefficients de détermination $R^2_{ajusté}$, R^2 et la variance (ANOVA).

4.1 Analyse de la variation (ANOVA) et coefficients de détermination

L'analyse de la variance ANOVA fait référence à un ensemble de techniques statistiques permettant essentiellement de comparer les moyennes de plusieurs échantillons. Les estimations de variance sont les principales statistiques intermédiaires calculées. Les différents types d'ANOVA reflètent les différentes conceptions et situations expérimentales pour lesquelles elles ont été développées.

Les deux grandeurs R^2 et $R^2_{ajusté}$ sont des coefficients de détermination qui reflètent la qualité d'ajustement du modèle polynômial trouvé [20].

Le coefficient de détermination (R^2) est défini en tant que carré des réponses prédites corrigé de la moyenne divisée par le carré des réponses mesurées corrigé de la moyenne. Le R^2 est alors calculé par la relation (Eq .31) et le $R^2_{ajusté}$ est représenté par l'équation (32) :

$$\boldsymbol{R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\eta_i - \bar{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{Y}_i)^2}} \qquad \textbf{(Eq. 31)}$$

$$R^2_{ajusté} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\eta_i - y_i)^2}{n - v_{modèle}}}{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{Y}_i)^2}{n-1}} \quad \textbf{(Eq. 32)}$$

Avec : $\mathbf{y_i}$ **:** Valeur de la i[ème] réponse ; $\bar{\mathbf{y}}$ **:** Moyenne des réponses du plan ; $\boldsymbol{\eta_i}$ **:** Réponse prédite d'après le modèle mathématique pour la i[ème] expérience ;

4.2 Validation du modèle

Les trois principales méthodes de validation sont les suivantes :

- Test de signification globale de la régression (Test de validation 1)

C'est un test qui compare la variance attribuable à la régression et la variance résiduelle à l'aide de Fisher test (Eq. 33), avec SS_{reg} Somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression ; v_{reg} Nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression ; et v_{res} Nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus ;

$$F_1 = \frac{SS_{reg}/v_{reg}}{SS_{res}/v_{res}} \quad \textbf{(Eq. 33)}$$

F_1 doit être supérieure à la valeur critique de Fisher à un niveau de confiance supérieur à 95 % ($F_{0.05}$ (ν_{reg}, ν_{res})) pour que la régression soit significative.

- Analyse du manque d'ajustement (Test de validation 2)

Dans ce cas de test de deuxième validation, le modèle est validé si la variance due au manque d'ajustement, est non significative, c'est-à-dire si la valeur du rapport F_2 défini par l'équation est inférieure à la valeur critique de Fisher : $F_{0.05}$ (vaju, *vexp*).

$$F_2 = \frac{SS_{aju}/v_{aju}}{SS_{exp}/v_{exp}} \quad \textbf{(Eq. 34)}$$

Avec :

$$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp} \quad \textbf{(Eq. 35)}$$

$$v_{aju} = v_{res} - v_{exp} \quad \textbf{(Eq. 36)}$$

SS_{aju}: Somme des carrés de la variance du manque d'ajustement;

SS_{exp}: Somme des carrés de la variance expérimentale;

SS_{res}: Somme des carrés de la variance résiduelle;

v_{res}: Nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés résiduelles;

v_{exp}: Nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés expérimentales;

v_{aju} : Nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés du manque d'ajustement.

- Validation par les points tests

Elle est fondée sur la comparaison des valeurs mesurées et celles calculées à partir du modèle, pour ce faire, en exécutant des expériences complémentaires à des points déterminés à l'intérieur du domaine d'étude. On peut dire que le modèle est validé si les différences entre les valeurs mesurées y_i et calculées η_i ne sont pas statistiquement significatives.

Références

[1] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, World J. Nano Sci. Eng. 02 (2012) 154–160. https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020.

[2] K. Maquelin, C. Kirschner, L.-P. Choo-Smith, N. van den Braak, H.P. Endtz, D. Naumann, G.J. Puppels, Identification of medically relevant microorganisms by vibrational spectroscopy, J. Microbiol. Methods. 51 (2002) 255–271. https://doi.org/10.1016/s0167-7012(02)00127-6.

[3] B.S. BRUNAUER, H.P. EMMETT, E. TELLER, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Fuel. 60 (1938) 309–3019. https://doi.org/10.1021/ja01269a023.

[4] P. Jonnard, Préparation des échantillons pour MEB et Microanalyses, 2011. https://doi.org/10.4000/books.pusl.7044.

[5] H.S.P. Figueiredo, Preparation of catalysts from biosorbents supported on zeolites, 2011.

[6] M. Ferreira, N.E. Sahin, A.M. Fonseca, P. Parpot, I.C. Neves, Oxidation of pollutants via an electro-Fenton-like process in aqueous media using iron-zeolite modified electrodes, New J. Chem. 45 (2021) 12750–12757. https://doi.org/10.1039/d1nj01077h.

[7] Ó. Barros, L. Costa, F. Costa, A. Lago, V. Rocha, Z. Vipotnik, B. Silva, T. Tavares, Recovery of rare earth elements from wastewater towards a circular economy, Molecules. 24 (2019) 1005. https://doi.org/10.3390/molecules24061005.

[8] F. Mejbar, Y. Miyah, A. El Badraoui, L. Nahali, A. Ouissal, A. Khalil, F. Zerrouq, Studies of the adsorption kinetics process for removal of methylene blue dye by residue of grenadine bark extraction, Moroccan J. Chem. 7 (2019) 436–443.

[9] B. Sancey, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.033.

[10] A. Nezamzadeh-Ejhieh, S. Khorsandi, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 937–946. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.026.

[11] A. Ziylan-Yavas, N.H. Ince, E. Ozon, E. Arslan, V. Aviyente, B. Savun-Hekimoğlu, A. Erdincler, Oxidative decomposition and mineralization of caffeine by advanced oxidation processes: The effect of hybridization, Ultrason. Sonochem. 76 (2021) 105635. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105635.
[12] J. Tarkwa, Elimination of organic pollutants from aqueous industrial effluents by glidarc non-thermal plasma and the photo-Fenton process: optimization of processes and mechanism of pollutants oxidation, 2019.
[13] B.L.C. Santos, P. Parpot, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, E. Rombi, A.M. Fonseca, I.C. Neves, Fenton-type bimetallic catalysts for degradation of dyes in aqueous solutions, Catalysts. 11 (2021) 32. https://doi.org/10.3390/catal11010032.
[14] M. Ferreira, I. Kuzniarska-Biernacka, A.M. Fonseca, I.C. Neves, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, P. Parpot, Study of the Electroreactivity of Amoxicillin on Carbon Nanotubes Supported Metal Electrodes, ChemCatChem. 10 (2018) 4914–4923. https://doi.org/10.1002/cctc.201801193.
[15] Y. Idris, Les Plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des Plans Factoriels Complets à Deux Niveaux et du Plan Composite Centré, 2014.
[16] O. Assila, M. Zouheir, K. Tanji, R. Haounati, F. Zerrouq, A. Kherbeche, Copper nickel co-impregnation of Moroccan yellow clay as promising catalysts for the catalytic wet peroxide oxidation of caffeine, Heliyon. 7 (2021) e06069. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06069.
[17] L. Elleuch, M. Messaoud, K. Djebali, M. Attafi, Y. Cherni, M. Kasmi, A. Elaoud, I. Trabelsi, A. Chatti, A new insight into highly contaminated landfill leachate treatment using Kefir grains pre-treatment combined with Ag-doped TiO2 photocatalytic process, J. Hazard. Mater. 382 (2020) 121119. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121119.
[18] B. Dejaegher, Y. Vander Heyden, The use of experimental design in separation science, Acta Chromatogr. 21 (2009) 161–201. https://doi.org/10.1556/AChrom.21.2009.2.1.
[19] A. Asfaram, M. Ghaedi, G.R. Ghezelbash, Biosorption of Zn2+, Ni2+ and Co2+ from water samples onto Yarrowia lipolytica ISF7 using a response surface methodology, and analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), RSC Adv. 6 (2016) 23599–23610. https://doi.org/10.1039/c5ra27170c.
[20] Mohamed Skander DAAS, Plans d'expériences, 2020.

Chapitre III : Études d'adsorption pour l'élimination d'un effluent textile sur deux adsorbants naturels

I. Introduction

Ce chapitre a pour but d'étudier l'éventualité d'utiliser deux matériaux minéraux naturels abondants (collectés dans deux régions marocaines) comme adsorbants pour traiter les eaux usées textiles réelles (ville de Fès, Essabbaghine). L'étude portera sur l'utilisation des matériaux sans prétraitement ou activation pour révéler leur rentabilité par rapport aux autres adsorbants traités dans la littérature et prouver leurs procédés respectueux de l'environnement. Afin d'accomplir cet examen, les caractéristiques physicochimiques des eaux usées textiles (DCO, DBO_5, etc.) et la caractérisation des deux adsorbants naturels ont été mises en évidence. De plus, l'optimisation des paramètres clés du processus (dose d'adsorbant, temps de contact, facteur de dilution et température), les isothermes, la cinétique, la toxicité et les études de désorption/adsorption sont importants pour les deux adsorbants afin de prouver leur efficacité.

II. Caractéristiques de l'effluent

La solution des eaux usées étudiées a une couleur violette, signe de la présence d'une charge importante de colorants et de matières solides en suspension (MES). Le tableau 3 montre que l'effluent à un pH d'environ 6.2 donc ne nécessite aucune neutralisation et une conductivité de l'ordre de 252 $\mu s.cm^{-1}$ à 22 °C, expliquée par la faible présence d'ions. De même, l'effluent a une très faible valeur de demande biologique en oxygène (DBO_5) qui est égale à 20 $mg.L^{-1}$ et une demande chimique en oxygène (DCO) de 440 $mg.L^{-1}$. Les valeurs de ces deux paramètres indiquent que l'effluent n'est pas trop chargé en matières organiques et minérales [1]. Le test de précipitation a été réalisé pendant 48 heures à température ambiante. Les résultats (figure 21) montrent que la turbidité diminue de 125 à 13 NTU.

Tableau 3. *Caractéristiques physicochimiques des eaux usées textiles*

Paramètres	Eaux usées textiles	Normes marocaines [1]
Température (C°)	22.7 ± 1	30
pH	6.2 ± 0.5	5.5-9.5
Couleur	violet	_
MES ($mg.L^{-1}$)	3016	100
Conductivité ($\mu s.cm^{-1}$)	252	2700
Turbidité (NTU)	125	_
COD (mg d'O_2.L^{-1})	440	500
BOD_5 (mg d'O_2.L^{-1})	20	100
Ca ($mg.L^{-1}$)	0.04	0.25
Cr ($mg.L^{-1}$)	0.24	2
Cu ($mg.L^{-1}$)	0.14	2
Fe ($mg.L^{-1}$)	1	5
Zn ($mg.L^{-1}$)	1.29	5
As ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	0.1
Pb ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	1
Ni ($mg.L^{-1}$)	< 0.01	5

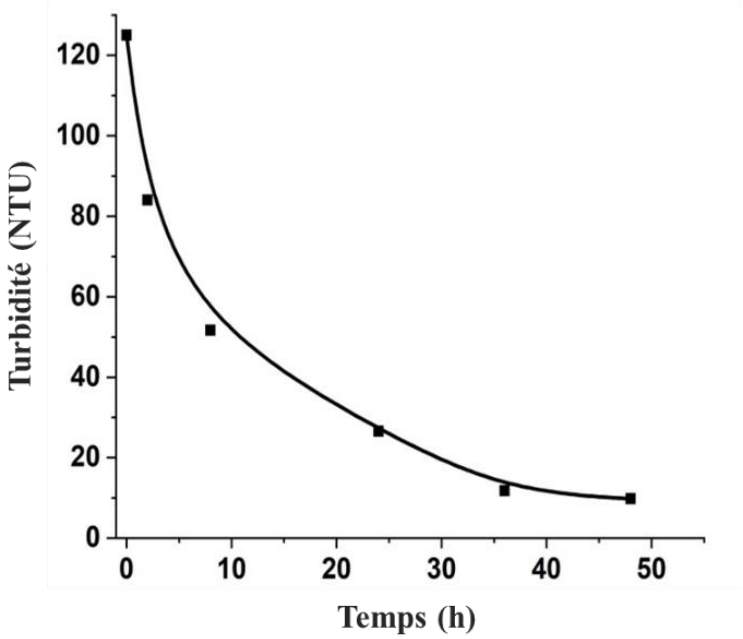


Figure 21. *La turbidité des colorants textiles de la ville de Fès*

III. Caractérisation des adsorbants

Les diffractogrammes DRX (figure 22) des deux adsorbants tamisés indiquent une composition minéralogique distincte. On note la présence de phase quartz à 2θ égale à 20.9°, 26.6°, 29.3° et 36.4° JCPDS no. 00-046-1045 ainsi que la présence des pics caractéristiques de la phase kaolinite à 12.34°, 20.00°, 26.62° et 35.00° JCPDS no. 00-029-1488 dans le matériel de la région de Berrechid M1 [2,3]. D'autre part, l'échantillon de Tiflet (M2) se distingue par une forte présence de deux phases qui sont le quartz JCPDS no. 00-046-1045 et la calcite à 23.2°, 29.5° et 43.1° rapportée comme JCPDS no. 01-086 2334 [4].

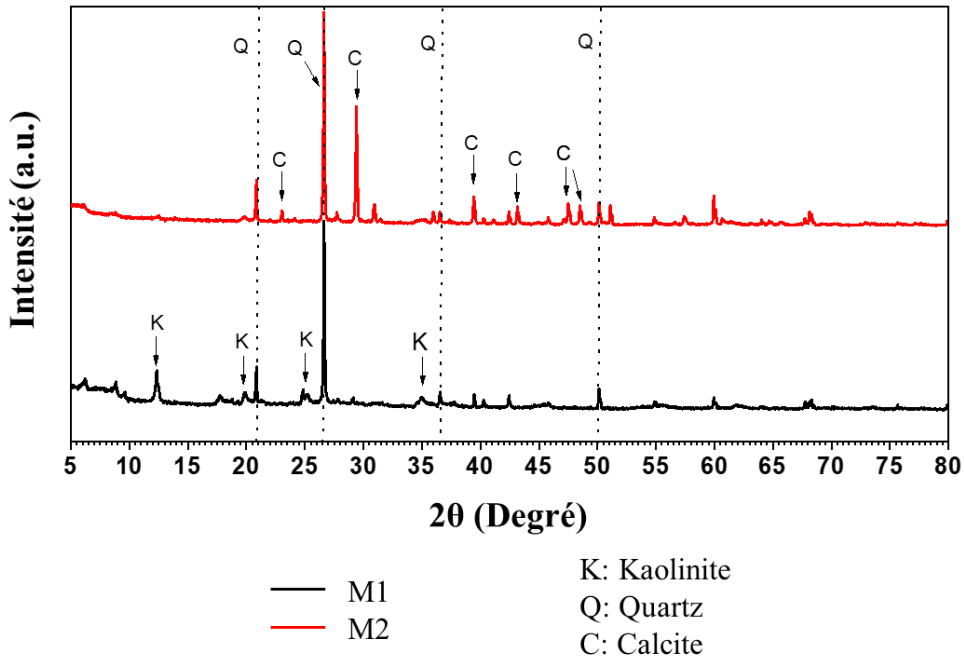


***Figure 22**. Diffraction des rayons X des adsorbants M1 et M2*

L'analyse des résultats de fluorescence X (XRF) obtenus pour les fractions des deux adsorbants de diamètre inférieur à 80 µm indique que l'oxyde prédominant pour les deux échantillons est la silice (53 %) suivi d'une quantité abondante d'alumine Al_2O_3 (26 %) et oxyde de fer Fe_2O_3 (5.61 %) ; la phase du fer n'apparaît pas sur les diffractogrammes DRX, ce qui peut être dû à sa présence à l'état amorphe. L'échantillon M2 contient une forte teneur en CaO (18.8 %) indiquant l'abondance de calcite. Les pertes au feu sont de l'ordre de 6.58 % pour M1 et de 18.7 % pour M2 ; cette dernière est élevée en raison de sa nature calcique (tableau 4). Les teneurs en oxydes alcalins et alcalino-terreux (Na_2O, K_2O, MgO et CaO) sont présentées en faible pourcentage.

Tableau 4. *Composition chimique des argiles tamisées (<80 µm) par XRF (%)*

Échantillons	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	CaO	TiO_2	P_2O_5	PAF*
M1	53.6	26.5	5.61	2.1	2.05	1.5	0.67	0.84	0.18	6.58
M2	42.6	11	2.32	1.3	3.29	0.82	**18.8**	0,44	0.24	**18.7**

PAF : perte au feu à 1000 °C.

Les spectres FTIR des deux matériaux M1 (figure 23(a)) et M2 (figure 23(b)) révèlent des bandes d'absorption dans la gamme 4000-400 cm^{-1} correspondant à différents groupements fonctionnels. L'échantillon M2 montre relativement la présence des même bandes trouvées dans le spectre M1 à 3620, 3436 et à 1628 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'étirement O-H [5,6]. Pour les bandes intenses qui apparaissent à 1419 et à 714 cm^{-1}, caractéristiques des carbonates sont attribuées à la calcite qui est plus abondante [7]. Les autres bandes à 1024 et 519 cm^{-1} correspondent à Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement, ce qui correspond parfaitement aux résultats de la DRX [8,9].

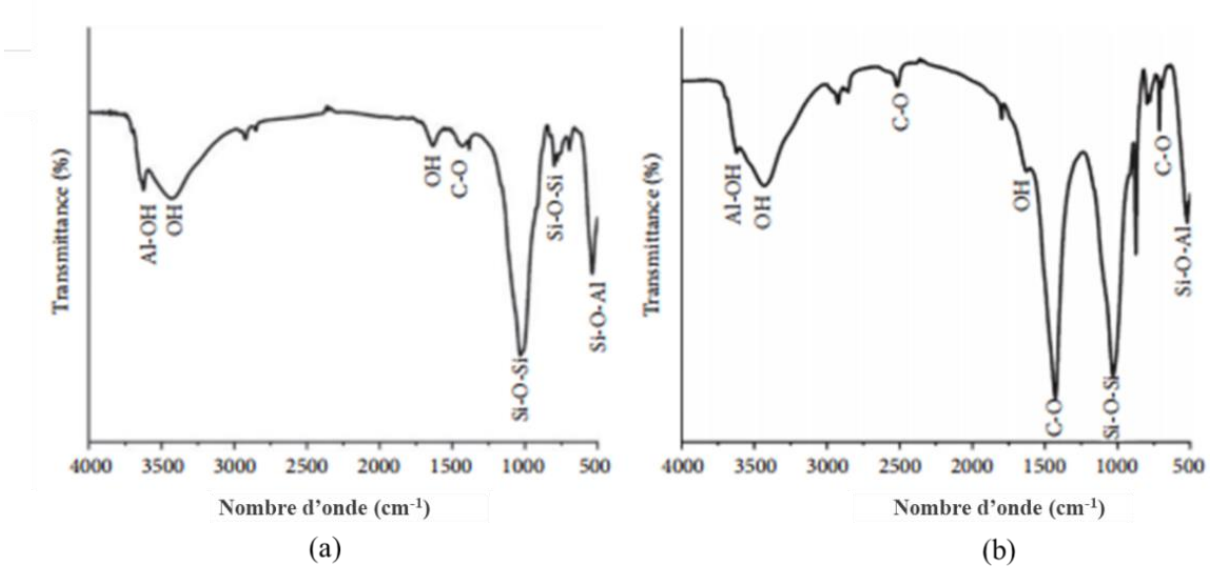


Figure 23. *Spectre infrarouge des deux adsorbants M1 (a) et M2 (b)*

La figure 24 illustre la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie des deux adsorbants à différents grossissements. Les figures 24(a et b) montrent que M1 a une surface plus poreuse et homogène que M2 (figures 24(c et d)) qui semble plus granuleuse avec des particules homogènes agglomérées. Le diamètre de l'interstice varie entre 6 et 11 µm pour M1 et

entre 2 et 5 µm pour M2. Ceci peut expliquer la performance d'adsorption de M1 car il présente plus de surface que M2, ce qui apparaît clairement sur ces images.

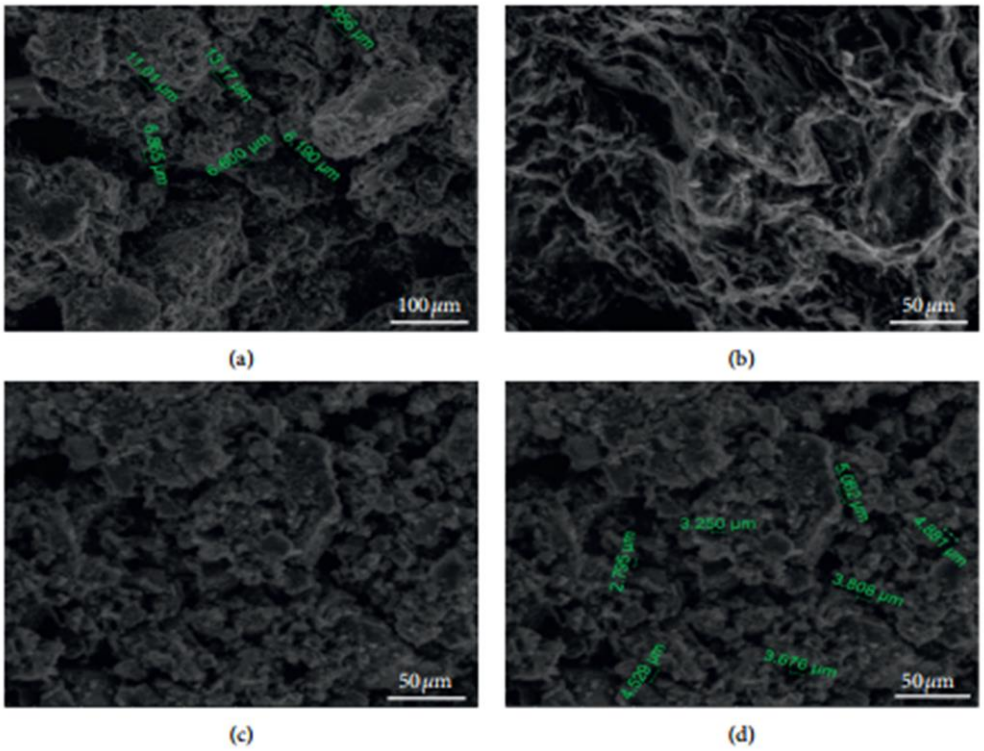


Figure 24. *MEB images des adsorbants M1 et M2*

IV. Etude d'adsorption de l'effluent réel

Afin d'étudier l'adsorption des eaux usées textiles sur M1 et M2, les effets de différents paramètres sur l'efficacité de l'adsorption ont été étudiés dans cette partie.

L'effet du temps de contact sur le taux d'adsorption a été étudié en mettant 1 g d'adsorbants dans un litre de la solution d'eaux usées textiles diluée 10 fois (pH 2) à température ambiante. Les résultats obtenus (figure 25) montrent que l'adsorption de l'effluent sur les deux adsorbants M1 et M2 passe par deux étapes ; la première est une étape rapide, dès une heure il y a une forte adsorption qui atteint jusqu'à 61 % pour M1 et 46 % pour M2 ; la seconde est une étape lente au-delà de 60 min les pourcentages restent presque constants jusqu'à 240 min pour M1 et M2. Ceci est dû à la disponibilité d'un grand nombre de sites d'adsorption disponibles à la surface des deux adsorbants au temps initial de l'adsorption. Cependant, les sites extérieurs inoccupés restants sont difficiles à occuper en raison de la formation de forces répulsives entre l'effluent à la surface du solide et ceux

de la phase aqueuse [10,11]. Celles-ci conduisent à une diminution de la vitesse d'adsorption, et un plateau est observé qui correspond à l'état d'équilibre après 160 minutes.

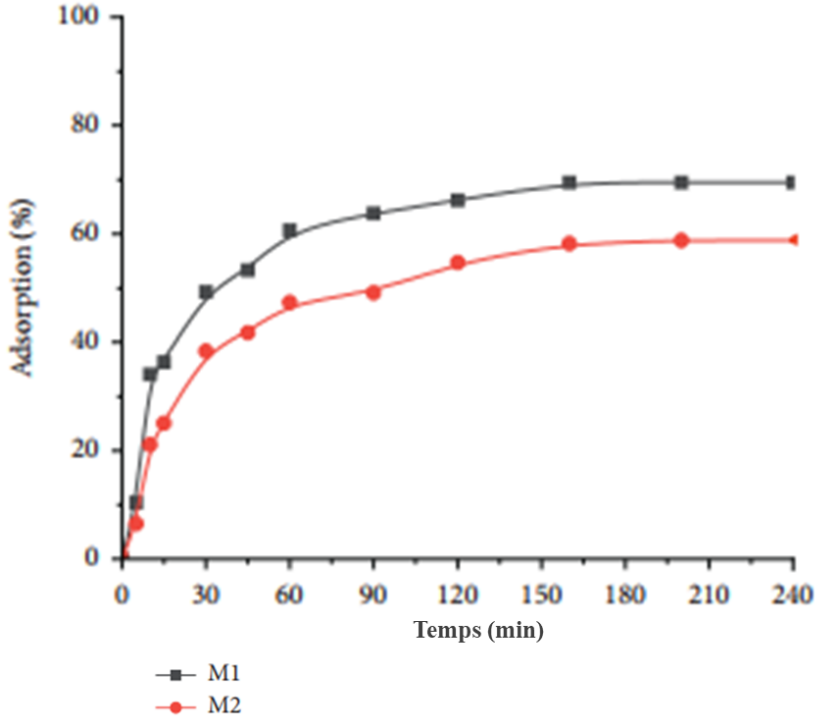


Figure 25. *Effet de temps sur la cinétique d'adsorption en utilisant M1 et M2*

Pour étudier l'effet du diamètre des particules d'adsorbants, une série d'expériences a été effectuée avec une masse d'adsorbant constante de 1.5 $g.L^{-1}$, un facteur de dilution de 10, un pH 10 et différentes tailles des particules d'adsorbants à température ambiante. La figure 26 illustre que les diamètres de particules décroissants améliorent le pourcentage d'adsorption. Les particules de diamètre 40 µm ont le taux d'adsorption le plus élevé 90 % pour M1 et 79 % avec M2. Ceci pourrait être expliqué par la relation entre la surface active des matériaux adsorbants et l'efficacité d'adsorption [12].

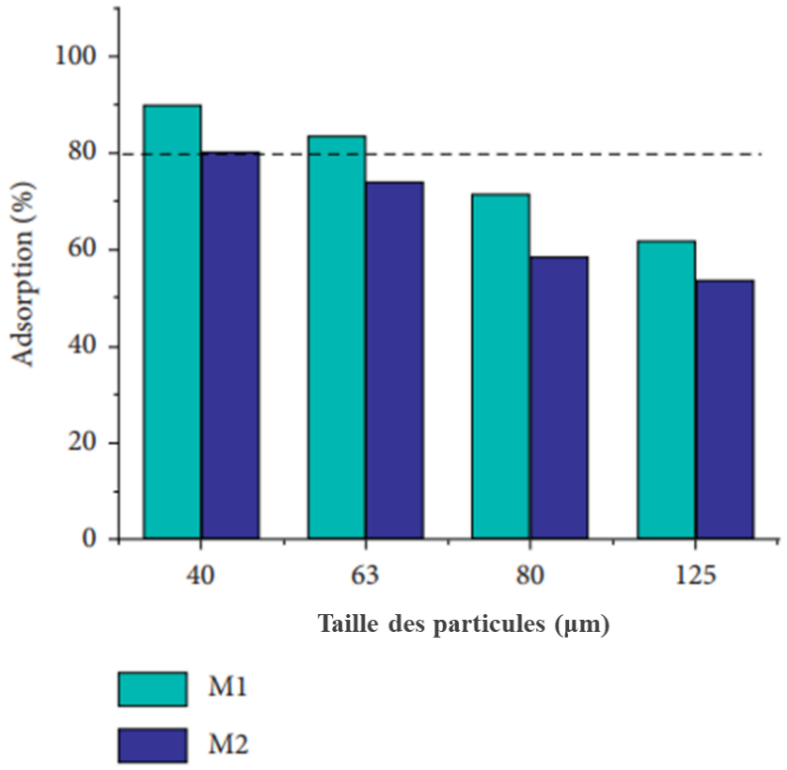


Figure 26. *Pourcentage d'adsorption des colorants textiles à différentes tailles de particules*

Le pH est un facteur important dans tout le phénomène d'adsorption, puisqu'il peut influencer à la fois les structures du support et de colorant ainsi que le mécanisme d'adsorption. On a étudié l'effet de pH des eaux usées textiles sur l'expérience d'adsorption en utilisant 3 $g.L^{-1}$ comme dose de M1 ou M2 et un facteur de dilution de la concentration de 10 à température ambiante. La gamme de pH de la solution a été ajustée de 2 à 12 en utilisant HCl (0.5 M) et NaOH (0.5 M). Il a été observé que le pourcentage d'adsorption augmente en augmentant le pH de la solution de l'adsorbat, où il atteint son maximum à 93 % et 86 % pour M1 et M2, respectivement, à pH 10 (figure 27A). Ce comportement peut être expliqué par les raisons suivantes : (i) à pH acide, les ions H^+ entrent en compétition avec les molécules d'effluent, ce qui réduit l'efficacité de l'adsorption. (ii) A pH basique, cette compétition diminue et les sites actifs deviennent plus chargés négativement sur les surfaces de M1 et M2, ce qui améliore l'adsorption par des forces d'attraction électrostatiques [13]. En outre, nous pouvons conclure que les surfaces des adsorbants sont chargées positivement jusqu'à un pH de 6.5 et 7.3 pour M1 et M2, respectivement, et chargées négativement en dessous de ces valeurs (figure 27B).

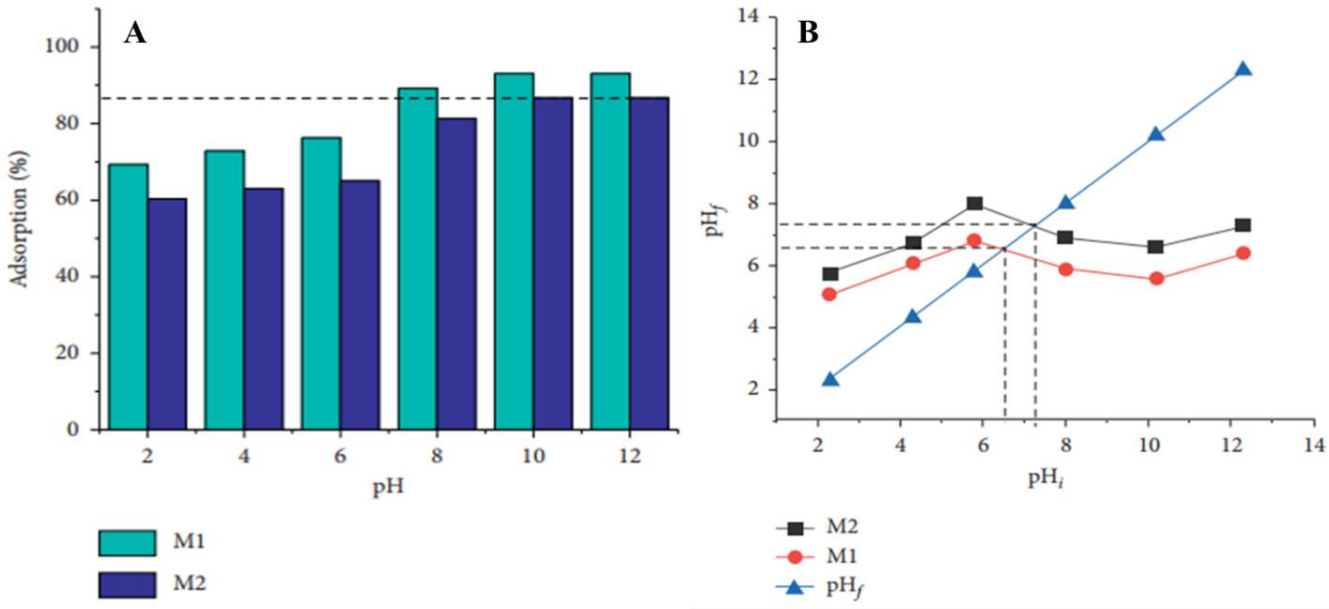


Figure 27. *Effet du pH sur l'adsorption des colorants textiles dans les eaux usées (A), pHpzc des deux adsorbants bruts (B)*

L'effet de la concentration des eaux usées textiles a été étudié sur les adsorbants M1 et M2. On a fait varier la concentration avec une dilution allant de 0 à 10 en tant que facteur de dilution en utilisant 1 g d'adsorbants, pH 6, taille de particule 80 µm à température ambiante. La figure 28 montre l'évolution de l'adsorption des eaux usées textiles sur les deux adsorbants à différentes concentrations. Les résultats ont révélé que l'efficacité d'adsorption diminue de 77 à 23 % et de 64 à 14 % avec la diminution du facteur de dilution de la concentration de 10 à 0 pour les adsorbants M1 et M2, respectivement. Cette évolution du taux d'adsorption pourrait s'expliquer par la faible dispersion des molécules de polluants sur les adsorbants en raison de leur forte concentration. De plus, la forte concentration d'adsorbat sature les sites actifs des adsorbants, ce qui diminue le pourcentage d'adsorption [14].

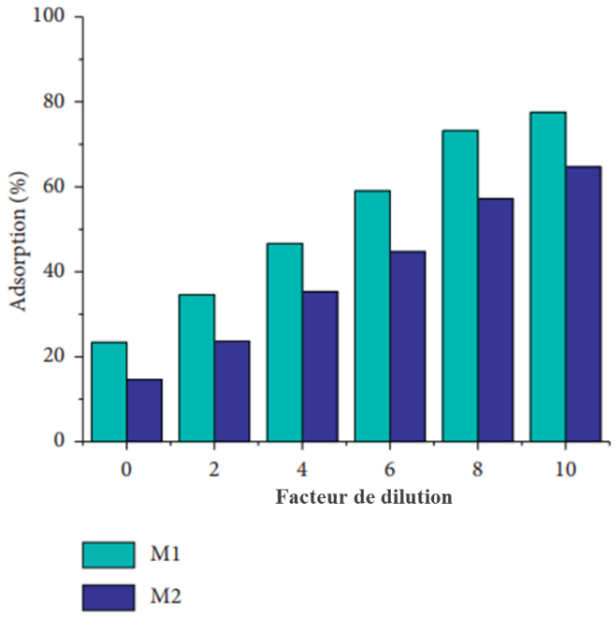


Figure 28. *Adsorption du textile Essabbaghine sur M1 et M2 à différentes dilutions*

L'effet de la dose de M1 et M2 sur l'adsorption des eaux usées textiles (pH 10, 40 µm, et 10 comme facteur de dilution) a été montré dans la figure 29. Les résultats exposent que l'efficacité a augmenté de 46 à 94 % et de 30 à 86 % lorsque la masse d'adsorbants a augmenté de 0.25 à 1.5 $g.L^{-1}$ pour M1 et M2, respectivement. Ces observations sont en accord avec l'augmentation du site actif sur la surface des adsorbants [15]. Cependant, la concentration des eaux usées reste constante, alors que la dose d'adsorbants atteint 2 $g.L^{-1}$, ce qui signifie la saturation de la surface des adsorbants.

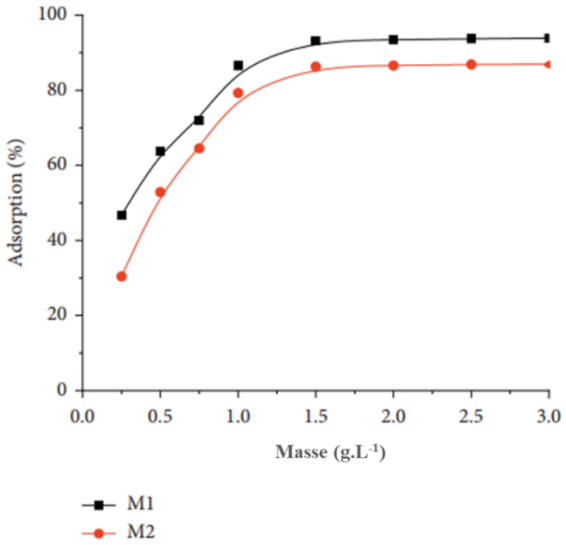


Figure 29. *Effet adsorbant de masse pendant le traitement d'adsorption*

On a soigneusement étudié l'effet de la température sur l'adsorption (pH 6, 80 µm, 1 g d'adsorbant et 10 comme facteur de dilution) en utilisant un bain de sable pour stabiliser la température. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut conduire à une augmentation en mesure d'adsorption des molécules. Les adsorbants conduisent à une grande efficacité d'adsorption à une température élevée, ce que le clarifie la figure 30. En conséquence, une énergie suffisante améliore la fixation des molécules de polluants sur les sites actifs M1 et M2, ce qui pourrait être expliqué par le fait que la température crée de nouveaux sites actifs capables d'adsorber plus de molécules de colorants [16].

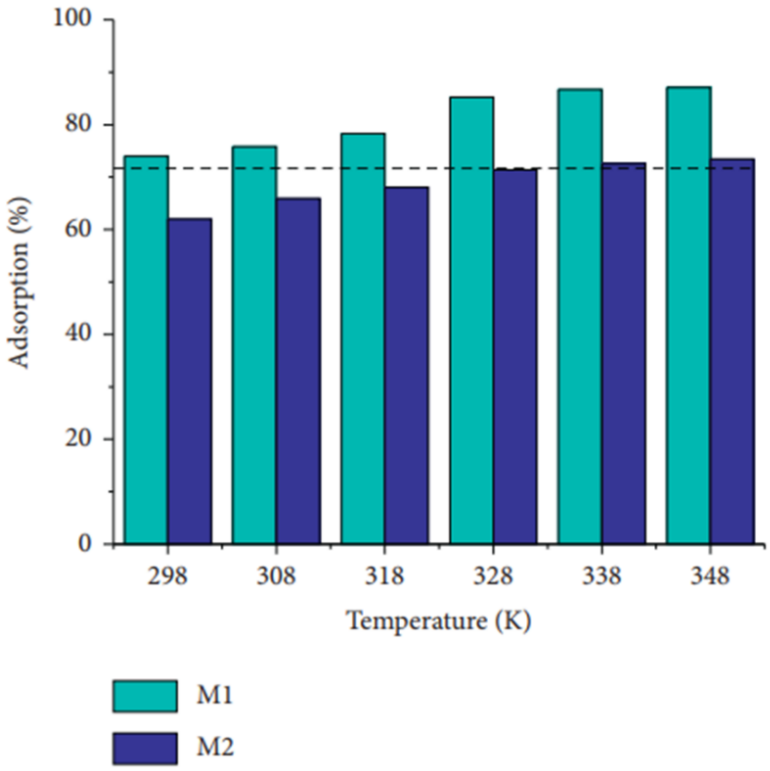


Figure 30. *Effet de la température sur l'évolution de l'adsorption des colorants textiles*

Le traitement par adsorption des colorants textiles a été testé en appliquant les conditions optimales trouvées après son étude : masse d'adsorbant 1.5 $g.L^{-1}$, 10 comme facteur de dilution, 55°C en température, 40 µm comme diamètres des particules, pH 10, et un temps de contact de 90 et 160 min pour M1 et M2, respectivement. La figure 31 illustre l'évolution de l'efficacité d'adsorption en utilisant les adsorbants M1 et M2. Le pourcentage d'adsorption atteint 100 % pendant 90 min pour M1 et 160 min pour M2. Il a été démontré que les eaux usées textiles étaient traitées de manière

adéquate à pH 10, ce qui peut être dû à la formation de liaisons hydrogène de surface entre les groupes hydroxyle à la surface des deux adsorbants et les groupes fonctionnels des colorants textiles, comme le suggère la figure 32. Le grand nombre de différents groupes fonctionnels à la surface des adsorbants (par exemple, les groupes carboxyliques et hydroxyle) implique l'existence de nombreux types d'interactions adsorbant-adsorbat. De plus, les études de désorption montrent que les colorants textiles adsorbés sur M1 et M2 forment une liaison chimique stable entre la surface des supports et les molécules des polluants, ce qui a empêché l'élution des molécules de colorants de la surface des adsorbants en utilisant seulement de l'eau ou de l'eau chauffée. Cependant, de petites quantités de molécules ont été éluées (~20 %) en utilisant NaCl et NaOH, et une désorption élevée a été obtenue avec des agents acides. La figure 32 illustre l'attraction électrostatique entre le composé de polluant et les matériaux adsorbants. Ce phénomène rend les deux matériaux aptes à adsorber une plus grande quantité de colorant dans des conditions acides. Cependant, la présence de H^+ fait que les colorants sont en compétition pour l'interaction ionique avec l'adsorbant [17].

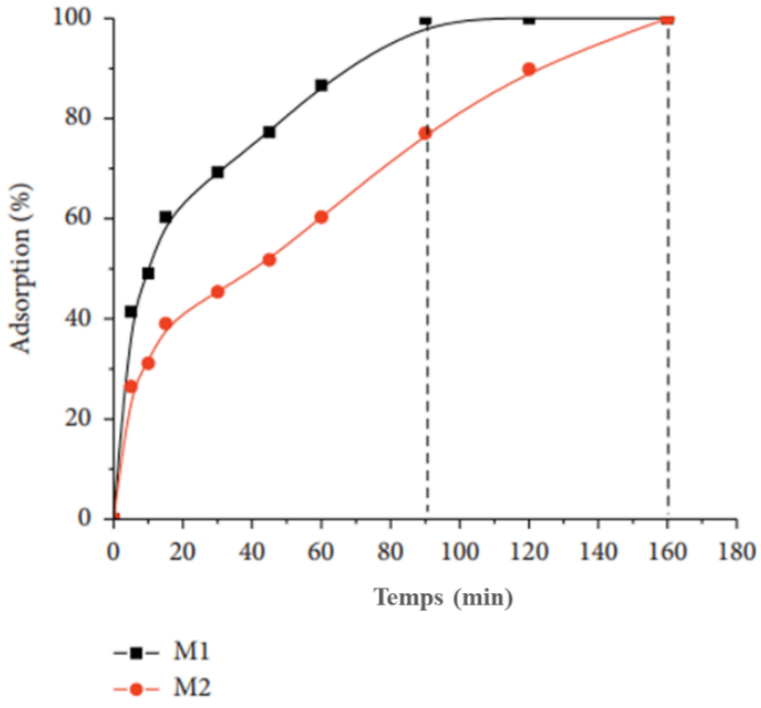


Figure 31. *Adsorption dans des conditions optimales*

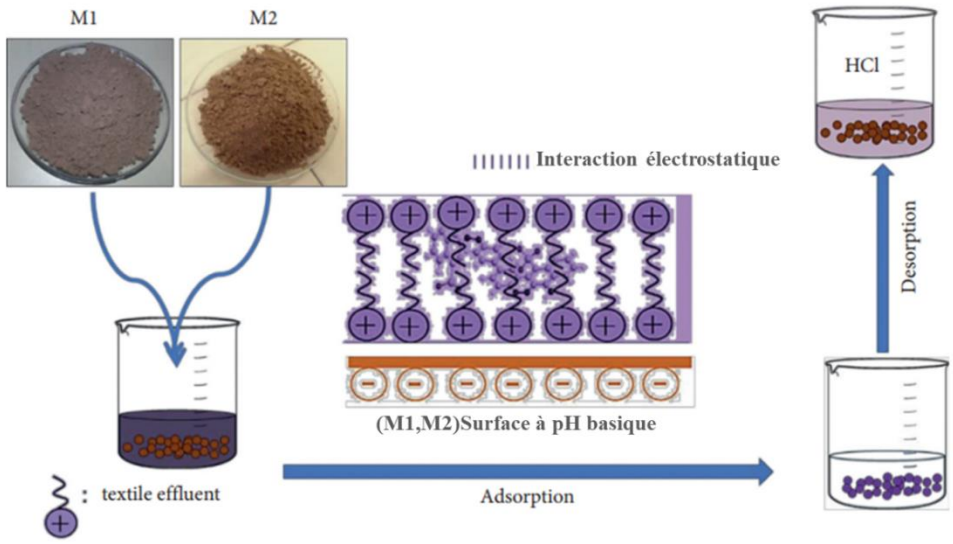


Figure 32. *Procédure d'adsorption*

V. Étude cinétique

Les modèles cinétiques d'adsorption pseudo-première ordre et le pseudo-second ordre sont évalués. Le tableau 5 et la figure 33 montrent que les valeurs du R^2 du pseudo-premier ordre (PFO) étaient de 0.872 et 0.803, et les valeurs du R^2 du pseudo-second ordre (PSO) étaient de 0.999 et 0.997 pour M1 et M2, respectivement. Ainsi, le R^2 du PSO était plus grand que celui du (PFO), ce qui implique que le modèle cinétique pseudo-seconde-ordre était le processus cinétique principal tant qu'il donne la meilleure prédiction pour les données cinétiques. Et la capacité d'adsorption (qe) calculée est très proche de la capacité expérimentale [18,19].

Tableau 5. *Paramètres de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption des eaux usées textiles sur les deux surfaces d'adsorbants M1 et M2*

		Pseudo-first order			Pseudo-second order		
Matériaux	**qe_{exp}** ($mg.g^{-1}$)	**k_1** (min^{-1})	**qe,** calculated ($mg.g^{-1}$)	**R^2**	**k_2** ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	**qe,** calculated ($mg.g^{-1}$)	**R^2**
M1	260	$6.64 .10^{-2}$	347.8	0.872	$32 .10^{-2}$	257.78	0.999
M2	245	3.0410^{-2}	289.29	0.803	83.10^{-2}	241.26	0.997

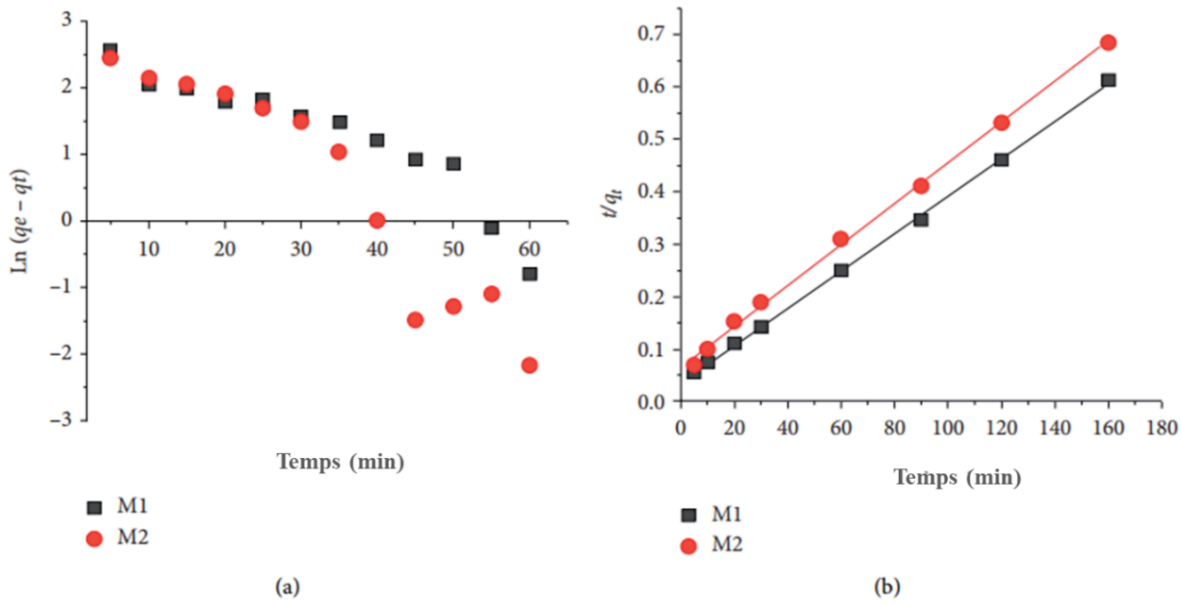


Figure 33. *Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre de l'adsorption*

Les modèles d'isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) ont été étudiés pour expliquer le système d'adsorption à l'équilibre. Toutes les isothermes sont exécutées avec une variation de la dilution 10 fois des eaux usées textiles. Les résultats des isothermes d'adsorption montrent que le processus d'adsorption des polluants textiles sur les adsorbats M1 et M2 s'adapte plus strictement à l'équation de l'isotherme de Langmuir (Eq. 1) qu'à l'équation de Freundlich (Eq .3). Ce résultat est basé sur la valeur plus élevée de R^2, qui est considérée comme une mesure de l'excellent ajustement des données expérimentales sur les modèles d'isothermes. Ainsi, ce processus est une sorption sur des surfaces homogène et une sorption monocouche [18,20]. Les données correspondantes des deux modèles sont présentées dans le tableau 6.

Tableau 6. *Constantes isothermes d'adsorption pour l'adsorption des colorants textiles sur les adsorbants*

Matériaux	Langmuir			Freundlich		
	q_m ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2	n	K_F ($mg.g^{-1}$)	R^2
M1	321.43	0.173	0.994	3.303	27.04	0.606
M2	357.6	0.321	0.992	2.125	18.74	0.571

VI. Désorption et régénération des adsorbants

La figure 34 révèle les effets de divers agents chimiques utilisés comme éluants sur l'efficacité de la désorption. La désorption à l'aide de l'HCl 0.1 N était optimale (89 % pour M1 et 78 % pour M2), suivie par l'acide sulfurique (0.1 N), l'acide phosphorique (0.1 N), l'hydroxyde de sodium (0.1 N) et le chlorure de sodium (0.1 N) [21]. L'efficacité de l'élution a été étudiée plus en détail à différentes concentrations de HCl (figure 34), ce qui pourrait être dû à la détérioration du site d'adsorption sur la surface de M1 et M2. La régénération des deux adsorbants est une étape importante afin de vérifier la faisabilité économique du processus d'adsorption. Les essais de régénération en eu lieu on utilisant une solution de HCl 0.1 N puisqu'elle donne une désorption optimale (89.1 %).

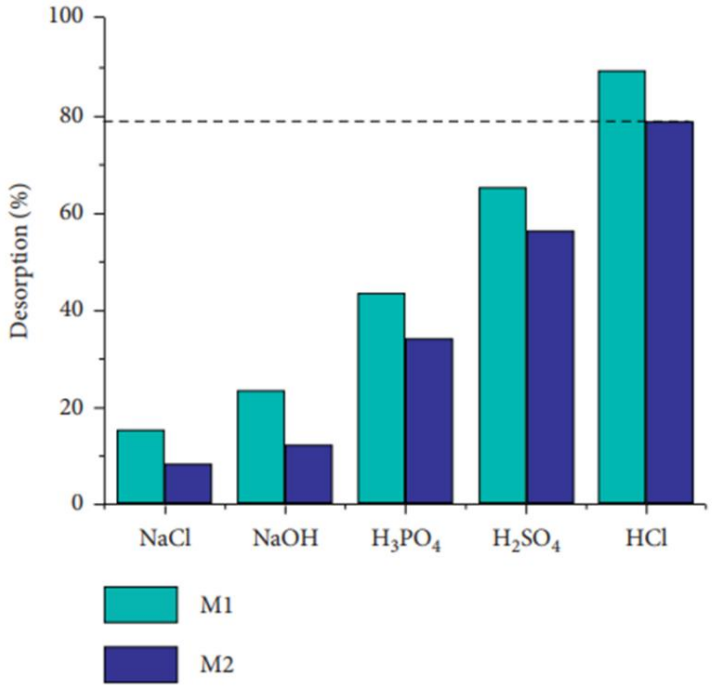


Figure 34. *Désorption des colorants textiles par M1 et M2 à l'aide de différents éluants*

Les études de régénération ont été réalisées en batch pour cinq cycles successifs en utilisant 200 mL d'eaux usées textiles (Figure 35). Les résultats ont montré qu'une diminution de l'adsorption pouvait être due à la décomposition par la solution acide de certains sites d'adsorption ou groupes fonctionnels présents sur les surfaces de M1 et M2 [11,22].

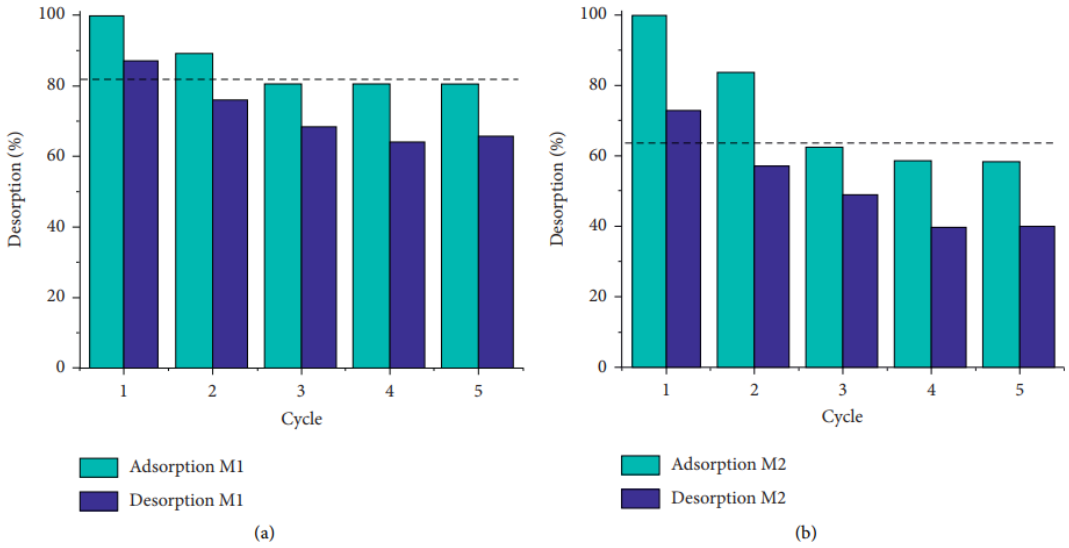


Figure 35. *Etudes de régénération de M1 (a) et M2 (b)*

VII. Caractéristiques de l'effluent réel traité

Après l'adsorption sur les deux matériaux naturels, les eaux usées de textiles traitées ont été caractérisées afin de déterminer la performance du traitement. Ainsi, nous avons porté une attention particulière aux dosages des métaux lourds Cd, Cr, Cu, et Zn et de la demande chimique en oxygène (DCO). Les valeurs obtenues (tableau 7) indiquent une élimination de 88 et 79 % de la DCO pour M1 et M2, respectivement. De plus, la concentration en métaux lourds diminue dans le cas des deux matériaux. Ces résultats pourraient s'expliquer par la capacité des deux matériaux à adsorber la matière organique et les ions métalliques présents dans l'eau usée objet d'étude. Les résultats présentés dans le tableau 5 certifient que M1 est plus efficace que M2.

Tableau 7. *Comparaison des paramètres des eaux usées avant et après traitement*

Paramètres	**Eaux usées avant traitement**	**Eaux usées après traitement**		**Elimination (%)**	
		M1	M2	M1	M2
DCO **(mg d'O_2.L^{-1})**	440	49.8	89.16	88.68	79.73
Cr (**mg.L^{-1}**)	0.2469	0.1499	0.188	39.43	23.57
Cu (**mg.L^{-1}**)	0.1451	0.1041	0.1189	28.27	18.62
Zn (**mg.L^{-1}**)	1.2963	0.78	0.9894	39.53	24.03

VIII. Test de toxicité de polluants

Dans ce test, des grains de maïs ont été mis à germer avec des eaux usées avant et après adsorption afin d'évaluer leur toxicité et leur éventuelle réutilisation. Les résultats décrits dans le tableau 8 permettent d'observer l'effet de tous les échantillons (après et avant traitement par adsorption) sur le pourcentage de germination des grains de maïs par rapport au blanc. 15 grains ont été utilisés par expérience ; On a procédé à leur disposition dans des boîtes de Pétri de manière identique et à leur incubation dans une chambre de culture. On a ajouté 5 mL de chaque solution (eau, S1 et S2), ce qui correspond à T_0 d'imbibition ; puis on a ajouté 5 mL de chaque solution toutes les 24 heures d'incubation à 13°C pendant 6 jours. Le pourcentage de germination est noté toutes les 24 heures. La figure 36 illustre qu'en six jours la germination des grains de maïs à l'aide d'eau distillée a été réalisée avec succès. Aussi, le taux de germination en utilisant l'effluent traité (S1) avec les matériaux M1 et M2 a atteint 97.8 % en 6 jours, ce qui confirme un bon rendement d'adsorption. Contrairement aux solutions non traitées, le taux de germination ne dépasse pas 20 %. Comme la toxicité dépend de la concentration de polluants dans les solutions, la germination augmente à faible concentration de polluants [23,24].

Tableau 8. *Nombre de grains de maïs germés et taux de germination (trois répétitions pour chaque étude)*

	Nombre de grains de maïs germés	**Taux de germination (%)**
Blanc	15/15/15	100
Après adsorption (S1)	14/15/15	97.78
Avant adsorption (S2)	3/3/3	20

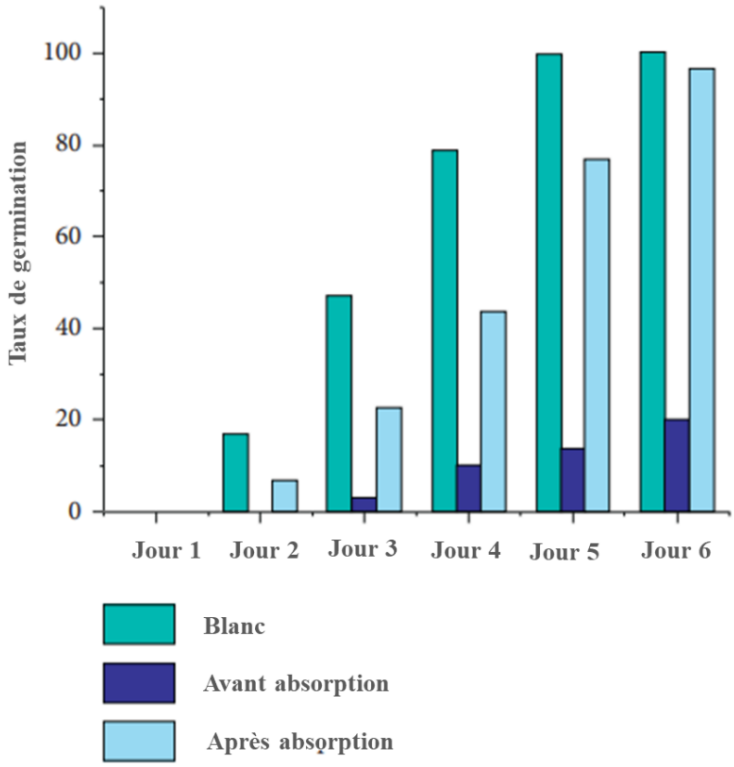


Figure 36. *Variation du taux de germination des grains de maïs pendant six jours*

IX. Comparaison des performances avec la littérature

L'efficacité de l'adsorption envers différents effluents de colorants selon les études de la littérature est montrée dans le tableau 9 [25–30] dans lequel nous avons fait intervenir les résultats du présent travail ainsi que les conditions nécessaires pour établir des comparaisons. Le tableau 9 confirme que le présent travail montre une adsorption importante des colorants pendant deux heures. Par conséquent, les matériaux marocains pourraient être des adsorbants prometteurs pour l'élimination des colorants. Cependant, il a été évident à partir des études d'adsorption des eaux usées textiles, que cet adsorbant serait intéressant et il est actuellement en cours d'activation dans notre laboratoire pour améliorer leur efficacité de traitement.

Tableau 9. *Comparaison de l'efficacité du traitement avec les études de la littérature*

Adsorbant	Rejet réel	Adsorption (%)	Reference
Argile de la région de fouchana (Tunisie)	Industrie de la teinture	(i) 97.0 % BOD_5 (ii) 95.0 % COD	[25]
Oxyde de graphène (GO)	Effluent textile	85.0 % Turbidité 60.0 % color in 30 min	[26]
Poudre (a-NLP)	Effluent textile	(i) 98.9 % BOD_5 (ii) 100 % COD	[27]
Activated charcoal	Effluent textile	(i) 81.0 % BOD_5 (ii) 87.6 % COD	[28]
(i) Alum (ii) Charbon actif (iii) Alum+ Charbon actif	Effluent textile	92 % COD	[29]
Composés synthétiques à base de fer/aluminium	Teinture tissu polyester à pH acide	60.0 % COD	[30]
Natural matériaux (M1 and M2)	Effluent textile	(M1) 88 % COD (M2) 79 % COD	Travail présent

Conclusion

Dans cette étude, la possibilité d'utiliser les deux matériaux naturels M1 de Tiflet et M2 des zones de Berrechid comme adsorbants a été explorée. Sans prétraitement ou activation, les deux matériaux ont été utilisés et ont prouvé leur efficacité pour éliminer les colorants des échantillons d'eaux usées textiles réelles de la ville de Fès (Essabbaghine). Outre l'avantage de leur disponibilité en grandes quantités, ils présentent une alternative écologique aux procédés traditionnels de traitement des eaux usées. Même si le test des cycles d'adsorption-désorption démontre que les deux matériaux ne peuvent pas être utilisés plusieurs fois, ils restent des adsorbants rentables, compte tenu du haut rendement d'adsorption atteint. Un autre atout que garantissent ces deux adsorbants est la possibilité d'éliminer différents types de composés organiques et de métaux lourds ayant un potentiel attractif à la surface des adsorbants. Il serait intéressant de continuer à tester sur des eaux usées réelles non seulement les procédés batch mais aussi les procédés en colonne à l'échelle pilote.

Références

[1] Bulletin Officie, Les Normes Marocaines des Rejets Liquides dans les Eaux de Surface et Souterraine, (2018).

[2] H. Çelik, Technological characterization and comparison of two ceramic clays used for manufacturing of traditional ceramic products in turkey, J. Sci. Min. 56 (2017) 137–147.

[3] D. Feng, X. Li, X. Wang, J. Li, F. Sun, Z. Sun, T. Zhang, P. Li, Y. Chen, X. Zhang, Water adsorption and its impact on the pore structure characteristics of shale clay, Appl. Clay Sci. 155 (2018) 126–138. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.017.

[4] L. Dali Youcef, L.S. Belaroui, A. López-Galindo, Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite, Appl. Clay Sci. 179 (2019) 105145. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105145.

[5] N. Chaudhary, C. Balomajumder, Optimization study of adsorption parameters for removal of phenol on aluminum impregnated fly ash using response surface methodology, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 852–859. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.016.

[6] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes, J. Microporous Mesoporous Mater. 54 (2002) 113–126. https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00358-x.

[7] S. Mohammadnejad, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Effects of grinding on the preg-robbing behaviour of pyrophyllite, J. Hydrometall. 146 (2014) 154–163. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.007.

[8] A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche, Adsorption of phenol in aqueous medium by a raw and treated moroccan pyrophyllite Article, J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 2247–2259.

[9] T.B. Musso, M.E. Parolo, G. Pettinari, F.M. Francisca, Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials, J. Environ. Manage. 146 (2014) 50–58. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.026.

[10] M. Chiou, H. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, J. Hazard. Mater. B. 93 (2002) 233–248. https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00030-4.

[11] M.R. Malekbala, M.A. Khan, S. Hosseini, L.C. Abdullah, T.S.Y. Choong, Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Ind. Eng. Chem. 21 (2015) 369–377. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.047.

[12] L.F. Chen, H.H. Wang, K.Y. Lin, J.Y. Kuo, M.K. Wang, C.C. Liu, Removal of methylene blue from aqueous solution using sediment obtained from a canal in an industrial park, Water Sci. Technol. 78 (2018) 556–570. https://doi.org/10.2166/wst.2018.326.

[13] D.-S. Kim, Mesurement of point of zero cherge of bentonite by solubilization technique and its dependence of surface potential on pH, J. Environ. Eng. Res. 8 (2003) 222–227. https://doi.org/10.4491/eer.2003.8.4.222.

[14] H. Bel, S. Ben, P. Da, M. Ben, M. Elena, Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay, Appl. Clay Sci. 152 (2018) 148–157. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.008.

[15] M.A. Khalque, S.S. Ahammed, S.A. Khan, K.A. Rabbani, M.E. Islam, M.S. Alam, Reactive dye removal from industrial wastewater on cotton dust as a bio adsorbent, Int. J. Sci. Technol. Res. 7 (2018) 45–48.

[16] A.B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique

"Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Saf, Rev. Des Sci. l'Eau. 23 (2010) 375–388. https://doi.org/10.7202/045099ar.
[17] H. Rahima, H. Sabir, N. Sana, K.F. Zohra, N.M. Nesrine, Performance study of a low-cost adsorbent – raw date pits – for removal of azo dye in aqueous solution, Water Environ. Res. (2017). https://doi.org/10.2175/106143017x14902968254539.
[18] M. Kachabi, I. El Mrabet, Z. Bencheqroun, M. Nawdali, H. Zaitan, Synthesis and adsorption properties of activated carbon from KOH-activation of Moroccan Jujube shells for the removal of COD and color from wastewater, Mediterr. J. Chem. 8 (2019) 168–178. https://doi.org/10.13171/10.13171/MJC8319050704HZ.
[19] M.A. Al-ghouti, J. Li, Y. Salamh, N. Al-laqtah, G. Walker, M.N.. Ahmad, Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, J. Hazard. Mater. 176 (2010) 510–520. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.059.
[20] Z. Bencheqroun, I. El Mrabet, M. Kachabi, M. Nawdali, I. Neves, H. Zaitan, Removal of basic dyes from aqueous solutions by adsorption onto Moroccan clay (Fez city), Mediterr. J. Chem. 8 (2019) 158–167. https://doi.org/10.13171/10.13171/MJC8319050803HZ.
[21] Z. Chaouki, F. Khalil, M. Ijjaali, H. Valdés, S. Rafqah, M. Sarakha, H. Zaitan, Use of combination of coagulation and adsorption process for the landfill leachate treatment from Casablanca city, Desalin. Water Treat. 83 (2017) 262–271. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20743.
[22] A.E.D. Khalfaou, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des materiaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane, 2012.
[23] B. Sancey, H. Id, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental, 2014. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062560.
[24] F.J. Anzala, Contrôle de la vitesse de germination chez le maïs (Zea etude de la voie de biosynthèse des acides aminés issus de l'aspartate et recherche de QTLs, 2007.
[25] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, Textile dye removal by natural clay – case study of fouchana tunisian clay, J. Environ. Technol. 31 (2010) 373–380. https://doi.org/10.1080/09593330903480080.
[26] C.M. Bezerra de Araujo, G. Filipe Oliveira do Nascimento, G. Rodrigues Bezerra da Costa, K. Santos da Silva, A.M. Salgueiro Baptisttella, M. Gomes Ghislandi, M. Alves da Motta Sobrinho, Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of hummers method, J. Chem. Eng. Commun. (2018) 1–13. https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1534232.
[27] H. Patel, R.T. Vashi, Batch Adsorption Treatment of Textile Wastewater, Charact. Treat. Text. Wastewater. (2015) 111–125. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802326-6.00004-6.
[28] H. Patel, R.T. Vashi, Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation, J. Chem. 7 (2010) 1468–1476. https://doi.org/10.1155/2010/987620.
[29] M. Aleem, J. Cao, C. Li, H. Rashid, Y. Wu, M.I. Nawaz, M. Abbas, M.W. Akram, Coagulation- and adsorption-based environmental impact assessment and textile effluent treatment, J. Water Air Soil Pollut. 45 (2020) 231. https://doi.org/10.1007/s11270-020-4400-x.
[30] F. Zidane, A. Rhazzar, J. Blais, K. Ayoubi, J. Bensaid, S. EL Basri, N. Kaba, Q. Fakhreddine, B. Lekhlif, Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d'aluminium, Int. J. Biol. Chem. Sci. 5 (2012) 1727–1745. https://doi.org/10.4314/ijbcs.v5i4.35.

Chapitre IV : Cuivre imprégné sur un matériau naturel en tant que catalyseur prometteur pour l'oxydation catalytique humide du vert de méthyle par le peroxyde d'hydrogène

I. Introduction

Les catalyseurs hétérogènes sont avantageux par rapport aux catalyseurs homogènes en raison des difficultés de séparation et de récupération des effluents traités. Dans le présent travail, nous rapportons un catalyseur prometteur de cuivre imprégné sur matériau minéral naturel (M_2) d'une région marocaine Tiflet synthétisé via la méthode d'imprégnation humide, afin d'améliorer l'oxydation catalytique du peroxyde par voie humide (OCPVH ou CWPO) lors de la conversion de la molécule organique dans un réacteur discontinu. Trois pourcentages différents de cuivre métallique incorporés dans le matériau M_2, qui sont référencés comme suit : 2.5 % Cu-M_2, 5 % Cu-M_2 et 7.5 % Cu-M_2, ont été étudiés dans l'oxydation catalytique du colorant vert de méthyle (VM). La composition chimique, la morphologie et la structure du M_2 brut et de tous les échantillons préparés, ont été étudiées par fluorescence X (voir caractérisation chapitre 3), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) pour mieux comprendre le comportement de l'activité catalytique du catalyseur Cu-M2. Différentes variables examinant l'activité catalytique des échantillons obtenus, telles que les concentrations initiales de colorant, la charge en cuivre (Cu), la température et l'effet de H_2O_2 ont été étudiées pour améliorer la dégradation du VM.

II. Caractérisation de Cu-M2

Le matériau naturel (M2) utilisée dans toutes les expériences humide (CWPO) provient du Maroc. L'analyse typique de la composition chimique de support (80 μm comme diamètre de fraction) a été étudiée par fluorescence X (tableau 4, chapitre 3). Les résultats obtenus indiquent que l'oxyde prédominant est la silice (42.6 %) suivi de l'alumine Al_2O_3 (11 %) et de l'oxyde de fer Fe_2O_3 (2.32 %) associés aux phases du matériau. L'échantillon de matériau contient un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 égal à 3.87.

L'analyse DRX a été utilisée pour deux raisons : i) étudier toutes les phases du matériau naturel, ii) analyser le CuO formé par le matériau imprégné au cuivre. Les résultats sont illustrés dans la figure 37. DRX du matériau naturel montre qu'il est composé de quartz, de calcite et de dolomite comme composé principal et d'une petite quantité d'illite, de muscovite et de pyrophyllite. L'élément CuO indique la présence de cuivre dans le catalyseur imprégné (Eq. 37). Le diffractogramme de rayons X représente les pics caractéristiques de CuO autour de 35.59 °et 38.77 ° (JCPDS 01-089-2530)

[1] et l'intensité des pics augmentait dès que la quantité du cuivre augmente. Cela indique qu'une charge plus élevée de cuivre dans la préparation du catalyseur a conduit à la formation d'une quantité plus élevés d'oxyde de cuivre sur la matrice du matériau. Ces résultats confirment que le cuivre a été incorporé avec succès dans le matériau naturel [2–4].

$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$ **(Eq. 37)**

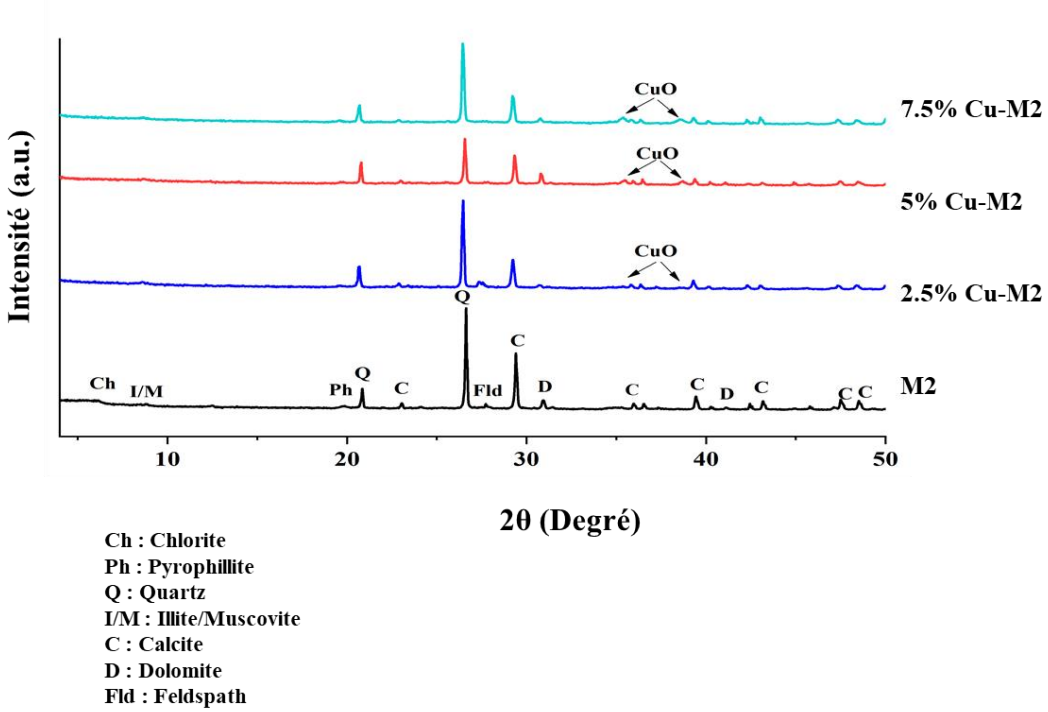


Figure 37. *XRD de matériau naturel (M2) avant et après imprégnation par cuivre*

Les spectres FTIR des échantillons synthétisés sont présentés dans la figure 38. Les bandes situées à 3432 et 1631 cm^{-1} correspondent aux bandes d'étirement et de vibration de l'absorption d'eau H-OH sur la surface du matériau [5,6], les bandes à 1428 et 2520 cm^{-1} sont dues à la présence de C-O [7]. La bande de vibration d'étirement de Si-O-Si a été observée à 1038 cm^{-1} [8], tandis que les bandes à 790 et 693 cm^{-1} impliquent un mélange de quartz dans les échantillons [9,10]. Les bandes à 470 et 522 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'étirement Al-O et de flexion Si-O [11].

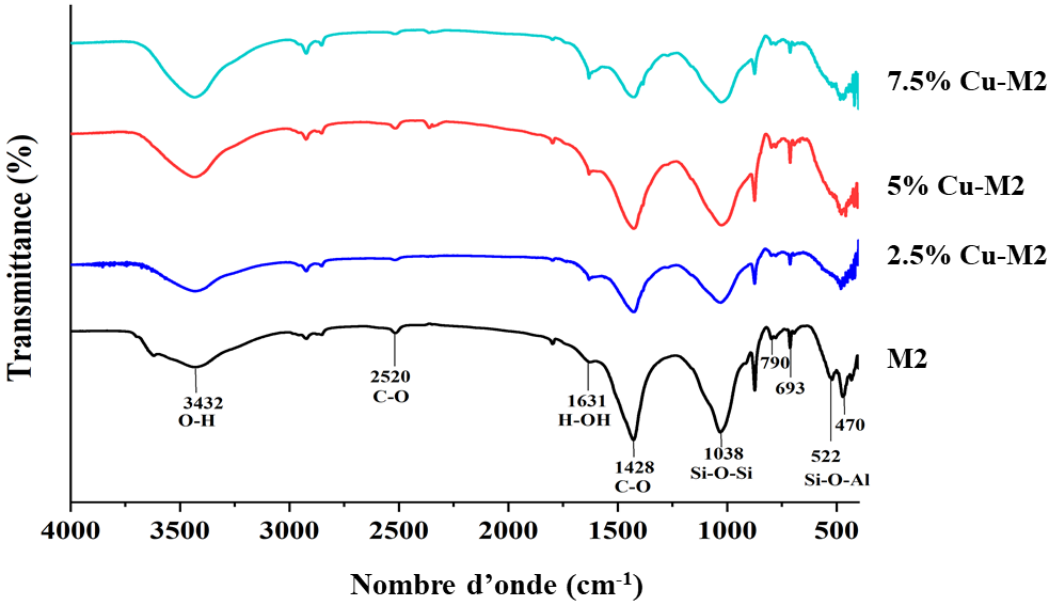


Figure 38. *Spectres infrarouges des catalyseurs utilisés*

Les catalyseurs que nous avons préparés ont été analysés à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier le changement des caractéristiques morphologiques du matériau brut et du matériau imprégné par différents rapports molaires de nitrate de cuivre. On peut voir sur les figures 39a et 39b que la morphologie de la surface du matériau naturel brut est différente de celle du matériau imprégné (figures 39c et 39d). Les figures 39a et 39b montrent la présence de plusieurs pores à la surface du support (ce qui signifie que le matériau devient plus poreux et plus pelucheux) qui améliorent le processus d'imprégnation par le nitrate de cuivre. Par ailleurs, l'image MEB de Cu-M2 montre que le diamètre des pores devient plus petit que celui du M2 en raison de l'incorporation du cuivre [12].

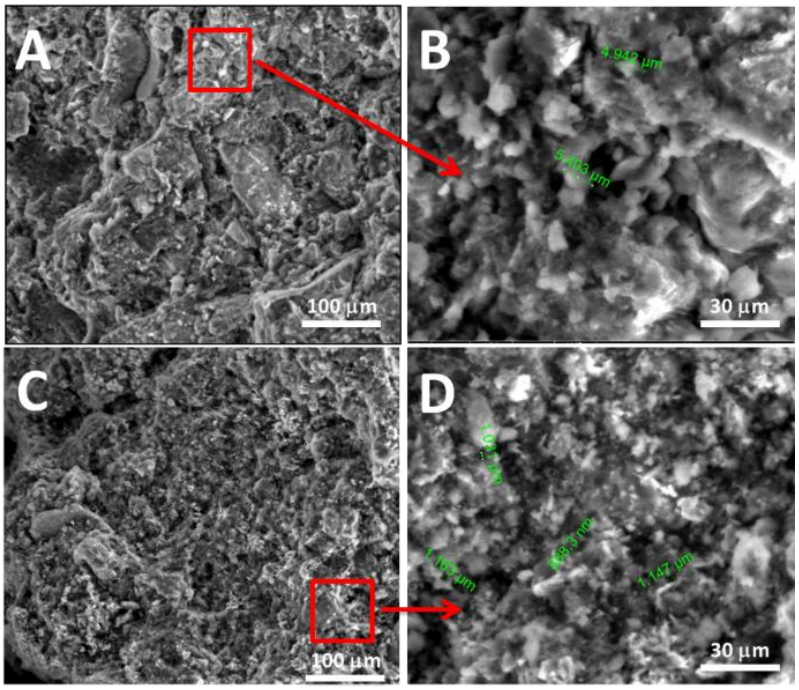


Figure 39. *Images MEB de l'échantillon brut (M2) (a et b) et de catalyseur supporté 7.5 % Cu-M2 (c et d)*

1. Effet de la teneur en cuivre et de la concentration initiale de colorant

Pour étudier l'effet de la charge de cuivre et de la concentration initiale de VM sur l'activité d'oxydation catalytique, une variation de la teneur du cuivre dans le support M2 et différentes concentrations initiales du colorant (50 à 100 $mg.L^{-1}$) à un pH égal 6 avec 139.10^{-3} $mol.L^{-1}$ de H_2O_2 ont été étudiées pendant deux heures à température ambiante. Selon les estimations, la matière première naturelle sans cuivre présente l'activité catalytique la plus faible, comme illustre la figure 40. L'efficacité de dégradation du VM par le M2 diminue de 60 à 40 % lorsque la concentration initiale de vert de méthyle passe de 50 à 100 $mg.L^{-1}$. En outre, la teneur en cuivre de 2.5 et 5 % sur la surface M2, conduit à une dégradation maximale de 92 % du colorant vert de méthyle pour les trois différentes concentrations. En revanche, le matériau naturel imprégné par 7.5 % de cuivre a montré une diminution remarquable de la conversion du colorant VM. Ces résultats peuvent être attribué à l'apparition d'un processus de frittage avec une teneur de cuivre à 7.5 % regroupée en structure poreuse du matériau naturel ce qui rend par la suite les sites catalytiques inactifs à la surface du support M2 [13]. En conclusion, les autres expériences d'oxydation catalytique par voie humide ont été réalisées avec le catalyseur 2.5% Cu-M2.

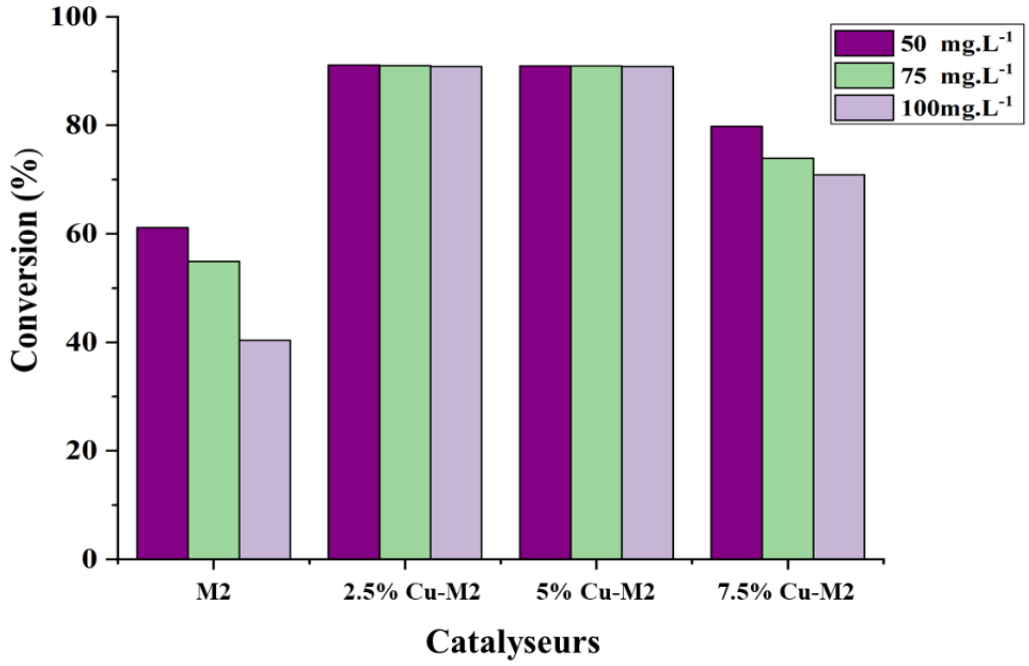


***Figure 40**. Influence de la teneur en cuivre sur la performance d'oxydation catalytique du M2 avec différentes concentrations initiales de colorant VM*

2. Effet de la dose du catalyseur

La masse du catalyseur joue un rôle pivot sur la réaction de conversion du vert de méthyle. La dose de catalyseur a été variée de 0.2 $g.L^{-1}$ à 1 $g.L^{-1}$ dans cette expérience. L'amélioration de la conversion du VM par rapport à la dose du catalyseur (figure. 41) montre que la dégradation augmente avec l'augmentation de la dose du catalyseur. Cette augmentation est due au contact de surface élevé entre le Cu-M2 et de H_2O_2 qui a augmenté la production de radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ [14]. On remarque qu'il n'y a pas d'amélioration significative de la conversion du VM de 0.5 à 1 $g.L^{-1}$. Donc, on peut considérer que 0.5 $g.L^{-1}$ est la dose optimale avec une dégradation maximale de 90 % pendant 30 min.

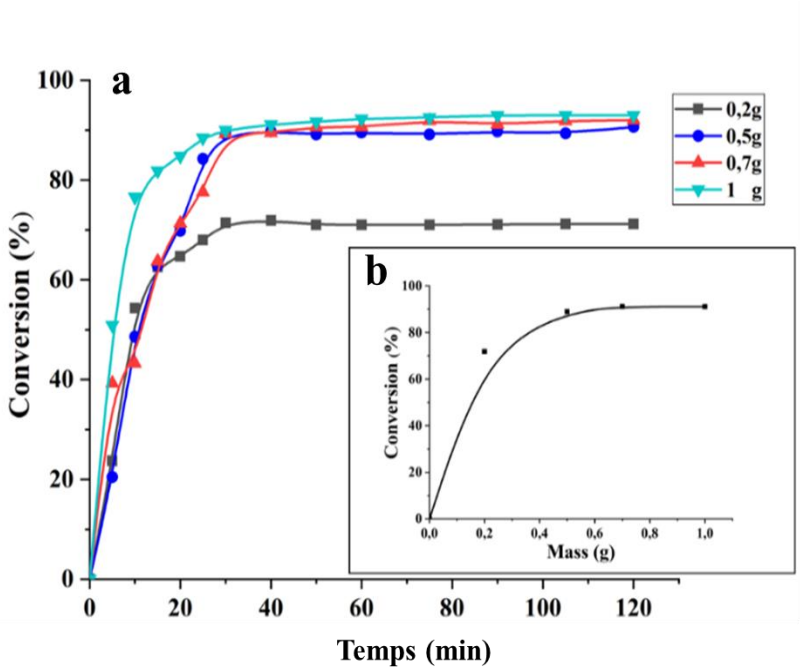


Figure 41. *Etude de l'effet de la dose du catalyseur*

3. Effet du H_2O_2 (dose et volume)

L'un des facteurs critiques influençant l'oxydation catalytique par voie humide est le peroxyde d'hydrogène. En outre, différentes concentrations molaires de H_2O_2 ont été expérimentées dans la conversion du colorant VM à partir de solutions aqueuses en utilisant 2.5 % Cu-M2 comme catalyseur distingué. Alors que la dose du catalyseur, la concentration initiale de VM et la température ont été maintenues à 0.5 $g.L^{-1}$, 100 $mg.L^{-1}$ et 60 °C, respectivement. La figure 42 (a et b) a été clairement démontrée qu'il y a une augmentation de la dégradation du colorant avec l'augmentation de la dose de H_2O_2 jusqu'à 139.10^{-3} $mol.L^{-1}$. Cette augmentation s'explique par la génération de radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ dans le milieu réactionnel impliqué par les interactions entre le cuivre et le peroxyde d'hydrogène (Eq. 38) [14]. Ces radicaux vont attaquer le colorant VM en le convertissant en produits intermédiaires. Ensuite, une augmentation supplémentaire de la dose de H_2O_2 conduit à une diminution remarquable de la dégradation du colorant VM. Ainsi, 196.10^{-3} $mol.L^{-1}$ de H_2O_2 est considéré comme un surdosage par lequel certains radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ sont susceptibles d'être en réaction avec le peroxyde d'hydrogène et former des radicaux peroxydiques $HOO^{\bullet}$ (Eq. 39 et 40). Les radicaux peroxydiques ne contribuent pas à la dégradation du colorant parce que son potentiel d'oxydation est plus faible que celui des radicaux hydroxyles [15,16], alors la dose optimale de H_2O_2 était de 139.10^{-3} $mol.L^{-1}$. La figure 42(c et d) a illustré la

dégradation du colorant VM (100 mg.L^{-1}) en présence de différent volume de H_2O_2 avec une concentration initiale de 139.10^{-3} mol.L^{-1} et le catalyseur 2.5% Cu-M2 durant 120 min à température ambiante. La combinaison de H_2O_2 avec le catalyseur 2.5% Cu-M2 a amélioré considérablement le taux de dégradation du colorant VM jusqu'à atteindre une dégradation de 92 % à 30 min avec 0.5 mL de H_2O_2. Ces résultats affirment que la présence du catalyseur obtenu favorise la formation de radicaux $HO^{\bullet}$. La diminution de taux de dégradation au-delà de 0.5 mL s'explique par le piégeage de l'excès de $HO^{\bullet}$ par H_2O_2 pour produire du $HOO^{\bullet}$ moins actif (Eq. 39).

$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet} \qquad \textbf{(Eq. 38)}$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HOO^{\bullet} + H_2O \qquad \textbf{(Eq. 39)}$$

$$HOO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O \qquad \textbf{(Eq. 40)}$$

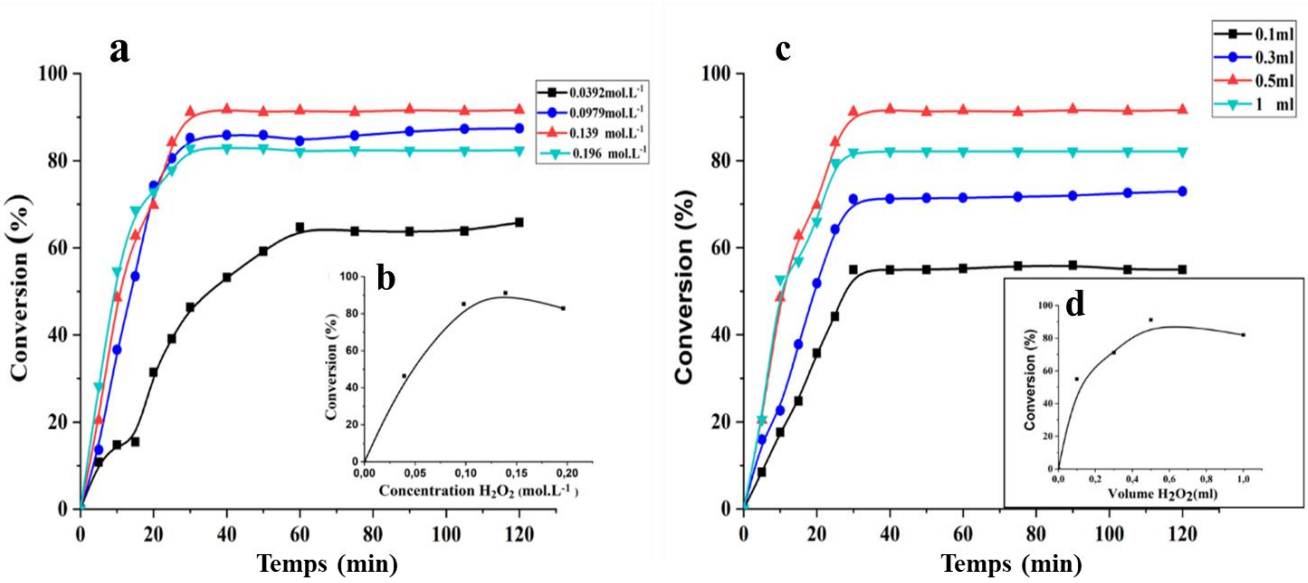


Figure 42. *Effet de la concentration (a et b) et du volume (c et d) de H_2O_2 sur la dégradation de VM en présence du 2.5% Cu-M2*

4. Effet de la température

La température de réaction est un facteur de fonctionnement décisif dans le processus de CWPO qui influence le taux de dégradation du colorant et l'activité du catalyseur. L'influence des températures à 25, 40 et 60 °C sur la conversion du colorant VM a été étudiée avec les conditions

optimales : dose de 2.5% Cu-M2 0.5 $g.L^{-1}$, concentration initiale du colorant 100 $mg.L^{-1}$ et 0.5 mL de H_2O_2 (139.10^{-3} $mol.L^{-1}$) tel que présenté sur la figure 43. La conversion du colorant a été améliorée avec l'augmentation du temps tandis que le colorant a été dégradé presque complètement (96 %) après 30 min à une température de 40 °C. Il est unanimement admis que lorsque la température augmente elle en résulte une accélération de la vitesse de réaction entre le H_2O_2 et le catalyseur de cuivre à la surface du matériau naturel pour produire une grande quantité de radicaux $HO^{\bullet}$ pendant le processus de CWPO. Cependant, une augmentation de la température de 40 à 60 °C a présenté une légère diminution de l'efficacité de conversion du colorant VM. En fait, ce comportement s'explique par le fait qu'une température de réaction élevée améliore la décomposition thermique de H_2O_2 en O_2 (Eq. 41) [17] et donc il n'y a pas d'amélioration dans l'efficacité de la dégradation [18,19]. Ainsi, la température optimale, qui convient au catalyseur préparé, a été trouvée à 40 °C.

$$\mathbf{2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2} \qquad \textbf{(Eq. 41)}$$

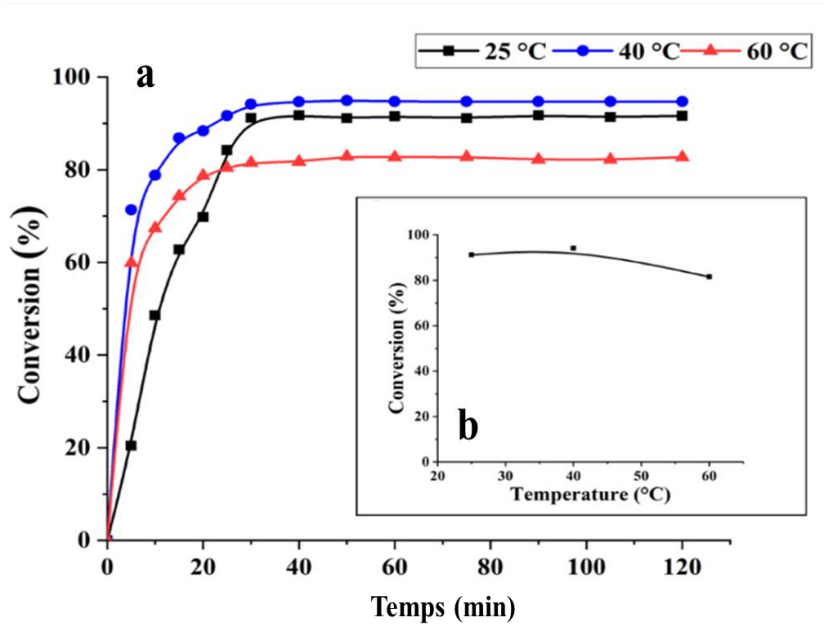


Figure 43. *Influence de la température sur l'efficacité de conversion du colorant VM*

5. Comparaison de l'efficacité du traitement avec les études de la littérature

L'efficacité de conversion des polluants on utilisant le cuivre imprégné sur différents supports rapportée par certains auteurs est illustrée dans le tableau 10 [3,20–25], dans lequel nous avons

inclus les résultats de notre travail ainsi que les situations pour établir les comparaisons. Comme on peut le remarquer, l'efficacité de la conversion et le temps de contact optimal de chaque traitement varient en fonction du processus de synthèse, le support utilisé, le type de polluant et la charge en cuivre. Cependant, ces résultats montrent que 2.5% CuM2 est un catalyseur prometteur qui pourrait être utilisé pour la dégradation du colorant vert de méthyle.

Tableau 10. *Efficacités de conversion des polluants à l'aide de cuivre supporté sur des matériaux naturels obtenues par des études rapportées*

Catalyseur	Méthode de synthèse	Pourcentages d'oxyde (% en poids)	Polluant	Efficacité	Référence
Cu/SBA-15	Méthode d'imprégnation	5 % Cu	2-picoline	99 % (300 min)	[20]
Cu-PILC	Procédure de pilierage/ Imprégnation	1 % Cu	Acide p-coumarique	98 % (50 min)	[21]
Cu-supporté pilier	État solide réaction de l'Al-pilier argile	2 % Cu	tyrosol	80 % (60 min)	[22]
Cu-PILC	Pilier procédure d'une argile/ Imprégnation	2 % Cu	Acide p-hydroxy benzoïque	98 % (60 min)	[23]
Cu-zéolite	Synthèse hydrothermale	2 % Cu	eaux usées des moulins à huile d'olive	97 % (180 min)	[24]
Cu (5%)/Al_2O_3	Imprégnation humide	5 wt % Cu	Phénol	97 % (180 min)	[3]
Cu/RC	Imprégnation humide	2.5 % Cu	Phénol	100 % (240 min)	[25]
Cu-M2	Imprégnation humide	2.5 % Cu	Vert de méthyle	95 % (30 min)	Travail présent

Conclusion

Ce travail présent la préparation d'un Cu-M2 efficace comme catalyseur hétérogène avec 2.5 % en poids de cuivre pour l'oxydation du colorant VM. L'incorporation de cuivre dans la matrice M2 a considérablement augmenté l'activité catalytique de M2. L'efficacité des processus de dégradation des colorants vert de méthyle a été affectée par la concentration initiale du polluant, le volume de H_2O_2 et sa concentration, la dose de catalyseur et la température. En conséquence, l'augmentation de la dose du catalyseur a conduit à une augmentation de l'efficacité de dégradation catalytique, tandis que l'augmentation de la concentration initiale et du volume de peroxyde d'hydrogène et de la température a diminué l'efficacité de conversion par la formation de O_2 ou $HOO^{\bullet}$. Enfin, les paramètres optimaux pour une oxydation catalytique efficace et significative du colorant VM (100 ppm) avec un taux de conversion maximal de 96 % atteignait en 30 minutes, ont été trouvés comme étant une teneur de cuivre de 2.5 %, une température de 40 °C et 0.5 mL de H_2O_2 d'une concentration de 139.10^{-3} $mol.L^{-1}$. Étant donné la simplicité et la flexibilité du processus de synthèse, nous pouvons suggérer d'envisager l'imprégnation instantanée de divers métaux, tels que le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le zinc (Zn) sur d'autres matériaux naturels avec prétraitement ou sans traitement pour améliorer l'efficacité CWPO de ces catalyseurs vis-à-vis des molécules les plus complexes.

Références

[1] M.I. issi, Y.M. ah, A. La hrichi, M.C. ouch, F.Z. uq, Preparation and Characterisation A Catalytic System Cu-Clay for Catalytic Oxidation of Methyl Orange with H2O2, Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 03 (2014) 17359–17369. https://doi.org/10.15680/ijirset.2014.0311040.

[2] L. Lyu, L. Zhang, Q. Wang, Y. Nie, C. Hu, Enhanced Fenton Catalytic Efficiency of γ-Cu-Al_2O_3 by σ-Cu^{2+}-Ligand Complexes from Aromatic Pollutant Degradation, Environ. Sci. Technol. (2015). https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00445.

[3] A. Devard, P. Brussino, F.A. Marchesini, M.A. Ulla, Cu(5%)/Al2O3 catalytic performance on the phenol wet oxidation with H2O2: Influence of the calcination temperature, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103201. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103201.

[4] N. Chaudhary, C. Balomajumder, Optimization study of adsorption parameters for removal of phenol on aluminum impregnated fly ash using response surface methodology, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 852–859. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.016.

[5] S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki, S. Tomura, Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes, J. Microporous Mesoporous Mater. 54 (2002) 113–126. https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00358-x.

[6] S. Mohammadnejad, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Effects of grinding on the preg-robbing behaviour of pyrophyllite, HJournal Hydrometall. 146 (2014) 154–163. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.007.
[7] A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche, Adsorption du phénol en milieu aqueux par une pyrophyllite marocaine brute et traitée, J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 2247–2259.
[8] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies, Vib. Spectrosc. 31 (2003) 1–10. https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6.
[9] S. Wang, Y. Dong, M. He, L. Chen, X. Yu, Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, Appl. Clay Sci. 43 (2009) 164–171. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.028.
[10] T.B. Musso, M.E. Parolo, G. Pettinari, F.M. Francisca, Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity of three different clay liner materials, J. Environ. Manage. 146 (2014) 50–58. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.026.
[11] F. Tomul, S. Balci, Synthesis and Characterization of Al-Pillared Interlayered Bentonites, G.U. J. Sci. 21 (2007) 133–137. https://doi.org/10.1142/S1793604711001804.
[12] V. Subbaramaiah, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Catalytic Activity of Cu/SBA-15 for Peroxidation of Pyridine Bearing Wastewater at Atmospheric Condition, AICHE J. 61 (2015) 857–866. https://doi.org/10.1002/aic.
[13] W.E. Rashwan, N.A. Fathy, S.M. El-khouly, A novel catalyst of ceria-nanorods loaded on carbon xerogel for catalytic wet oxidation of methyl green dye, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 88 (2018) 234–242. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.04.011.
[14] A. El Gaidoumi, J.M. Doña-Rodríguez, E. Pulido Melián, O.M. González-Díaz, J.A. Navío, B. El Bali, A. Kherbeche, Catalytic Efficiency of Cu-Supported Pyrophyllite in Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenol, Arab. J. Sci. Eng. 44 (2019) 6313–6325. https://doi.org/10.1007/s13369-019-03757-2.
[15] N.N. Fathima, R. Aravindhan, J.R. Rao, B.U. Nair, Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach, Chemosphere. 70 (2008) 1146–1151. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.033.
[16] H. Bel Hadjltaief, A. Omri, M. Ben Zina, P. Da Costa, M.E. Galvez, Titanium Dioxide Supported on Different Porous Materials as Photocatalyst for the Degradation of Methyl Green in Wastewaters, Adv. Mater. Sci. Eng. 2015 (2015). https://doi.org/10.1155/2015/759853.
[17] O.B. Ayodele, J.K. Lim, B.H. Hameed, Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling, Chem. Eng. J. 197 (2012) 181–192. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.053.
[18] V. Nicolini, E. Gambuzzi, G. Malavasi, L. Menabue, M.C. Menziani, G. Lusvardi, A. Pedone, F. Benedetti, P. Luches, S. D'Addato, S. Valeri, Evidence of catalase mimetic activity in Ce3+/Ce4+ doped bioactive glasses, J. Phys. Chem. B. 119 (2015) 4009–4019. https://doi.org/10.1021/jp511737b.
[19] P. Bautista, A.F. Mohedano, N. Menéndez, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts, Catal. Today. 151 (2010) 148–152. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.023.
[20] V. Subbaramaiah, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Optimization of reaction parameters and kinetic modeling of catalytic wet peroxidation of picoline by Cu/SBA-15, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 9021–9029. https://doi.org/10.1021/ie400124d.

[21] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production, Appl. Catal. B Environ. 70 (2007) 437–446. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.031.
[22] R. Ben Achma, A. Ghorbel, A. Dafinov, F. Medina, Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol, Appl. Catal. A Gen. 349 (2008) 20–28. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.021.
[23] S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi, Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H2O2, Microporous Mesoporous Mater. 107 (2008) 46–57. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.011.
[24] G. Giordano, S. Perathoner, G. Centi, S. De Rosa, T. Granato, A. Katovic, A. Siciliano, A. Tagarelli, F. Tripicchio, Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts, Catal. Today. 124 (2007) 240–246. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.041.
[25] A. El Gaidoumi, A. Loqman, A.C. Benadallah, B. El Bali, A. Kherbeche, Co(II)-pyrophyllite as Catalyst for Phenol Oxidative Degradation: Optimization Study Using Response Surface Methodology, Waste and Biomass Valorization. 10 (2019) 1043–1051. https://doi.org/10.1007/s12649-017-0117-5.

Chapitre V : Co-imprégnation du cuivre-nickel sur une argile jaune marocaine comme catalyseur prometteur pour l'oxydation catalytique du peroxyde humide de caféine

I. Introduction

Dans de nombreux cas, les flux aqueux causés par les produits pharmaceutiques contiennent des polluants organiques tels que la caféine (Caf), qui est la drogue légale la plus utilisée dans les industries sous forme de boissons ou combinée [1,2]. La bentonite, avec une structure en couches contenant une grande quantité de mésoporeux, a été considérablement utilisée dans le domaine de la catalyse. Elle constitue une ressource minérale abondante et un support de catalyseur efficace en raison de sa forte interaction avec les métaux [3–5]. Comme l'ont démontré les études précédentes, la majorité des recherches se focalisent sur l'utilisation de métaux actifs de transition moins chers, tels que Ni ou Cu. Ces deux métaux sont largement utilisés avec des supports comme catalyseurs pour une variété de processus ; leur large utilisation peut être attribuée à leurs nombreuses caractéristiques, telles que leur très forte capacité catalytique, optique, électrique, mécanique et antifongique/antibactérienne. De plus, le cuivre (Cu) a été utilisé dans des catalyseurs basés sur le charbon actif (AC), l'hydroxyapatite (HA) fonctionnalisée par du cuivre nano-zérovalent (nZVCu) [6–8], l'alginate et sur la perovskite ($LaNiO_3$, $NaNi_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ et $LaNi_{0.5}Cu_{0.5}O_3$) [9,10].

Après l'examen de la littérature, la CWPO de la Caf sur CuNi-YC n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. Par conséquent, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'argile jaune extraite du nord du Maroc, de montrer sa caractérisation en tant que matériau naturel écologique et à faible coût et de mettre en évidence sa disponibilité et son utilité lorsqu'elle sera modifiée en utilisant du nickel et du cuivre par la méthode d'imprégnation. Ainsi, les travaux permettront de déterminer ses propriétés physico-chimiques et ensuite d'identifier son champ d'utilisation en tant que catalyseur pour la CWPO, ce qui n'a jamais été étudié auparavant. Afin d'examiner son efficacité dans l'oxydation après sa modification, la molécule de caféine (Caf) a été utilisée dans cette étude comme un polluant persistant et difficile à éliminer d'une solution aqueuse. De plus, l'optimisation de l'efficacité de la dégradation est une étude intéressante ; par conséquent, une méthodologie de surface de réponse basée sur la conception Box-Behnken (BBP) a été utilisée avec une conception factorielle à trois niveaux, en vue d'une optimisation des effets de trois facteurs significatifs : la teneur de cuivre imprégné (%), la température (20-60 °C) et la dose de H_2O_2 (8.2×10^{-2} – 24.6×10^{-2} $mol.L^{-1}$) qui influencent le processus de CWPO.

II. Résultats de Caractérisation

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du support brut et des catalyseurs synthétisés sont présentés dans la figure 44. Dans le diffractogramme de YC brut (figure 44a), les pics à 2θ = 19.9°, 35.0°, 61.84° qui correspondent aux d_{101}, d_{107}, d_{060} représente la réflexion caractéristique de la montmorillonite (JCPDS carte n°. 29-1499). Les pics à 2θ = 20.9°, et 26.6° sont du quartz (JCPDS carte n° 46-1045) et de la dolomite est observé à 23.43° (JCPDS carte n° 36-0426). Ces résultats indiquent que le support était une bentonite typique [11]. La composition chimique de la matière brute (YC), a été donnée dans le tableau 11 ; elle indique que l'oxyde prédominant est la silice suivie de l'alumine Al_2O_3 associée aux phases du matériau. En outre, on peut conclure, en se référant aux caractéristiques d_{101} très intensives de l'échantillon, qu'Al est hautement disponible dans les centres octaédriques d'YC [12]. Les teneurs élevées en Mg et Ca de l'argile jaune brute (tableau 11) montrent la présence significative de Mg^{2+} et Ca^{2+} de la dolomite, les cations Mg sont contribués à la structure et Ca aux couches intermédiaires [13]. Les pics de diffraction du CuO ont été détectés dans la figure 44b autour de 35.43°, 38.66°, 48.7° et 61.58° correspondant aux d_{002}, d_{111}, d_{-202} et d_{113} respectivement (JCPDS carte n°. 01-089-2530) [14,15]. De leur part, les pics caractéristiques de NiO ont été détectés sur la figure 44c et 44d à 2θ = 37.2°, 43.3° et 62.87°, qui sont respectivement attribués au plan d_{111}, d_{200}, d_{220} de la phase cubique NiO (carte JCPDS n° 47-1049) [16], pour un mélange d'oxyde de cuivre et de nickel, elles sont vus à 62.8° avec le d_{220} à la structure cristalline de (Cu–Ni)O (figure 44c). La taille cristalline de CuO et NiO calculée à l'aide de la formule de Scherrer était respectivement de 11.47 et 12.57 nm.

Tableau 11. *Composition chimique de l'argile jaune brute (YC)*

Constituent	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**TiO_2**	**MnO**	**P_2O_5**	**PAF***
Constituent (%)	58.92	25.21	3.63	1.31	2.37	1.89	0.82	0.20	0.01	0.04	5.60

PAF : perte au feu

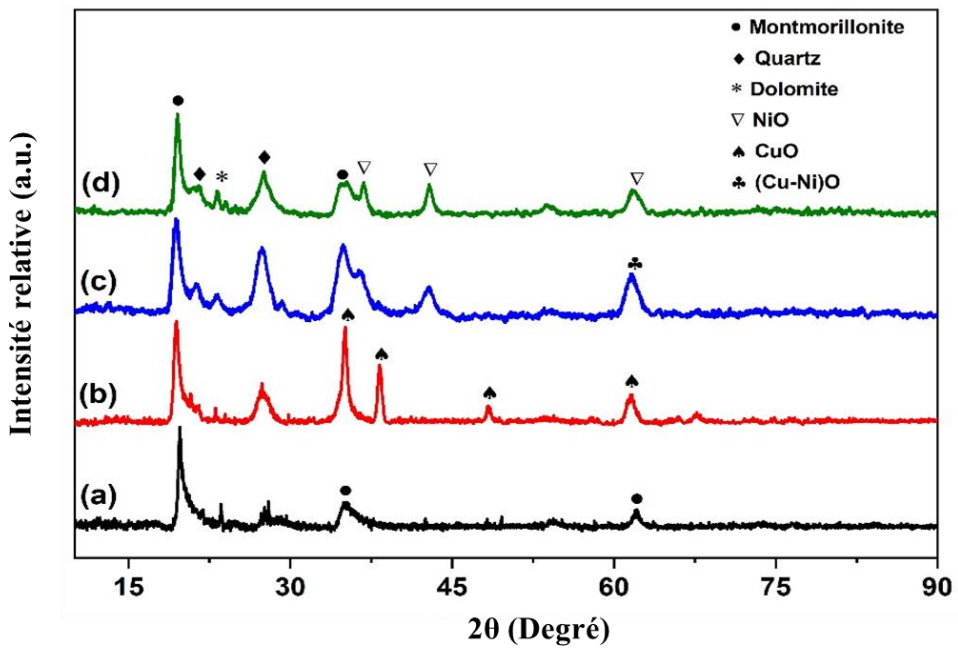


Figure 44. *XRD du support brut (a) et des catalyseurs CuNi-YC : catalyseur CuNi 1:0 (b) ; catalyseur CuNi 1:1 (c); Catalyseur CuNi 0:1 (d)*

Certaines propriétés physicochimiques de l'YC brut et des trois autres catalyseurs sont rapportées dans le tableau 12. L'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur l'argile brute, CuNi1:0-YC, CuNi1:1-YC et CuNi0:1-YC a été réalisée et a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec une capacité de monocouche de 30.40 $mg.g^{-1}$, 28.25 $mg.g^{-1}$, 25.97 $mg.g^{-1}$, 23.73 $mg.g^{-1}$ respectivement. Par ailleurs, le bleu de méthylène a été rapportée comme ayant une adsorption plate à partir de l'eau avec une surface effective par molécule sur la surface de 130 $Å^2$ [17,18]. Comme on peut l'observer, les échantillons ont montré une augmentation des résultats de la teneur en nickel et une diminution de la surface spécifique, en utilisant à la fois les méthodes de surface Langmuir et BET. La surface est relativement faible, probablement due au dépôt du nitrate d'hydroxyle de Ni et Cu qui remplit les micropores via la procédure d'imprégnation intrinsèque [19–21]. Ce qui est en bon accord avec l'étude expérimentale donnée par la réaction CWPO, car l'efficacité de l'élimination de la Caf avec l'ajout de H_2O_2 aux solutions a été utilisée par l'oxydation et non par l'adsorption. Les catalyseurs finaux ont également été analysés par ICP afin de déterminer les teneurs en Cu et en Ni dans les catalyseurs préparés. Les résultats montrent que les catalyseurs CuNi1:0-YC, CuNi1:1-YC et CuNi0:1-YC formés sont avec Cu–Ni 87.41–0.01 ;

45.05–43.4 et 0.01–85.38 $mg.L^{-1}$ respectivement. Ces résultats se conforment avec le rapport stoechiométrique attendu de Cu et Ni utilisé dans le tableau 12.

La surface spécifique de Langmuir a été calculée au lieu de BET en utilisant N_2, car elle reflète une meilleure interprétation de la surface effective lors de l'adsorption de la Caf à partir d'une solution aqueuse. L'équation suivante a été utilisée (Eq. 42), où X est la capacité des monocouches mentionnée ci-dessus pour chaque catalyseur ; N est le nombre d'Avogadro (6.019×10^{23} mol^{-1}) et A est la surface de la molécule de bleu de méthylène.

$$\textbf{Surface spécifique } (\textbf{SSA } \mathbf{m^2.g^{-1}}) = \mathbf{X_m.N.A} \qquad \textbf{(Eq. 42)}$$

Tableau 12. *Constantes de Langmuir pour l'adsorption du colorant (BM) sur les catalyseurs et l'ICP*

Catalyseurs	Surface spécifique Langmuir ($m^2.g^{-1}$)	BET ($m^2.g^{-1}$)	ICP			
			Cu ($mg.L^{-1}$)	Ni ($mg.L^{-1}$)	Ions métalliques lessivés ($mg.L^{-1}$)	
					Cu ($mg.L^{-1}$)	Ni ($mg.L^{-1}$)
Raw YC	74.39	61.02	< 0.01	< 0.01	--	--
CuNi1:0-YC	69.12	57.81	87.41	< 0.01	2.05	--
CuNi1:1-YC	63.54	53.96	45.05	43.40	0.78	8.11
CuNi0:1-YC	58.06	51.57	< 0.01	85.38	--	15.43

La figure 45 présente une micrographie MEB, qui illustre la morphologie des catalyseurs YC, CuNi1:0-YC, CuNi1:1-YC et CuNi0:1-YC. La figure 45a montre la structure du YC alors qu'il était organisé en plaques d'agrégats de tailles différentes. L'aspect morphologique des rapports pondéraux Cu:Ni suivants : 1:0, 1:1 et 0:1 est illustré dans la figure 45b, 45c et 45d respectivement. Les échantillons semblent avoir des agglomérats plus petits par rapport à YC brut. La cause la plus probable des changements observés dans l'aspect morphologique des catalyseurs peut être due aux nanoparticules de CuO et NiO fortement immobilisées sur un support d'argile jaune naturelle. Ces résultats obtenus sont déjà confirmés par l'analyse DRX et les mêmes résultats ont été rapportés par Alakhras et al [22] lorsque le Titania (TiO_2) a chargé le matériau zéolitique. Cependant, les

tailles des particules individuelles dans l'agglomérat ne peuvent pas être clairement vues dans ces micrographies.

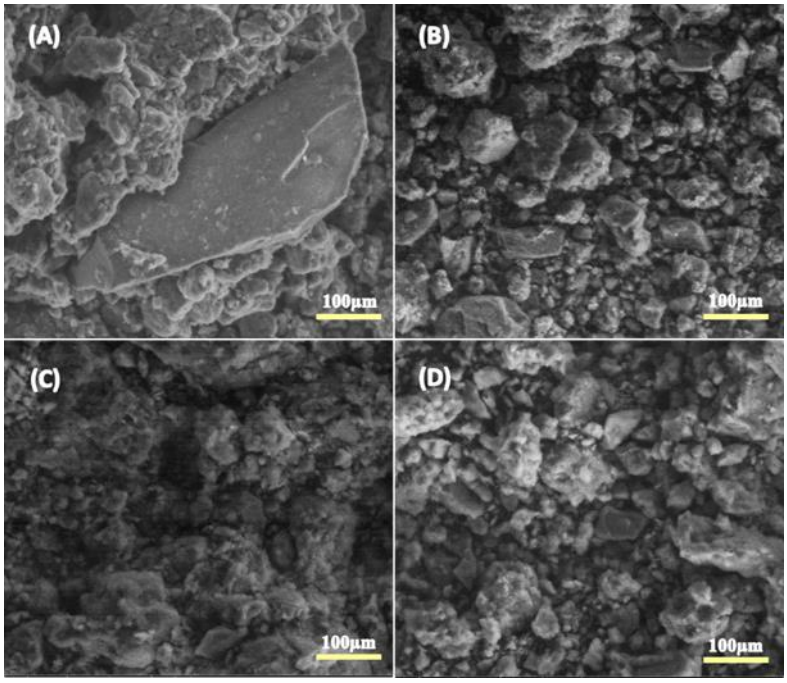


Figure 45. *Micrographes MEB du support brut (a) et des catalyseurs CuNi-YC : catalyseur CuNi 1:0 (b) ; catalyseur CuNi 1:1 (c) et catalyseur CuNi 0:1(d)*

III. Optimisation de dégradation catalytique du colorant Caféine

1. Plan expérimental

Le plan de Box-Behnken (BBP) a été utilisé pour la conception expérimentale de la dégradation de la Caf en utilisant CuNi-YC, afin d'étudier l'effet des principaux paramètres : [H_2O_2], le catalyseur, et la température avec X1, X2 et X3 comme variables codées étudiées et calculées par l'équation (43). Les facteurs indépendants ont été étudiés à trois niveaux différents : faible (-1), moyen (0) et élevé (+1). La réponse prédite (Y) ajustée par une équation polynomiale du second ordre est la plus couramment utilisée (Eq. 44), où Y est la réponse mesurée, β_0 est le paramètre d'interception ; β_i, β_{ii} et β_{ij} représentent respectivement les effets linéaires, les effets quadratiques et les effets d'interaction. X_i et X_j sont les facteurs étudiés. K est le nombre de facteurs optimisés et ε est l'erreur aléatoire. Par conséquent, pour traiter et concevoir les données des expériences on a utilisé le logiciel NemrodW tableau 13 [23,24].

$$x_i = \frac{X_i - X_{i,0}}{\Delta X_i} \qquad (i = 1, 2, 3) \qquad \textbf{(Eq. 43)}$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \qquad \textbf{(Eq. 44)}$$

Le test d'analyse de la variance (ANOVA) a été appliqué pour évaluer les résultats, où le coefficient de détermination (R^2 et R^2 ajusté) et la valeur p (probabilité) ($p < 0.05$) sont les principaux paramètres utilisés pour évaluer l'efficacité, la signification statistique et la capacité de prédiction du modèle [25,26].

Tableau 13. *Facteurs et niveaux utilisés pour la conception de Box-Behnken pour la dégradation de la Caf*

Symbole	**Facteur**	**Niveaux**		
		-1	0	+1
X_1	**[**H_2O_2**]** (mg.L^{-1})	0.082	0.164	0.246
X_2	Cuivre imprégné (%)	0	5	10
X_3	Température (°C)	20	40	60

2. Analyse statistique

L'analyse statistique a été étudiée par la méthodologie de la surface de réponse. Le nombre d'expériences utilisées dans cette étude est de 17, elles sont calculées en utilisant la formule suivante (Eq. 45), où k = 3 est le nombre de facteurs étudiés et C_0 = 5 est le nombre de points centraux (numéros 13-17), le taux de dégradation de la Caf (%) dans cette étude a été observée dans la gamme de 40-86 % (tableau 14) [27]. En outre, le modèle de régression a été observé en termes des trois facteurs qui sont exprimés par le polynôme du second ordre suivant : Eq. 46.

$$N = 2 \times k \times (k - 1) + C_0 \qquad \textbf{(Eq. 45)}$$

$$\mathbf{Y}\,(\%) = 69.8 - 2.375\,X_1 + 16.125\,X_2 + 3.75\,X_3 - 11.025\,X_1^2 - 2.525\,X_2^2 - 1.775\,X_3^2 - 1.25\,X_1X_2 + 0.0\,X_1X_3 + 0.5\,X_2X_3 \qquad \textbf{(Eq. 46)}$$

Tableau 14. *Conception expérimentale et résultats des réponses de la conversion de la Caf*

Expérience n^{o}	[H_2O_2] (mg.L^{-1})	Cuivre imprégné (%)	Température (°C)	Conversion (%)
1	0.082	0	40.00	43.00
2	0.246	0	40.00	40.00
3	0.082	10.00	40.00	75.00
4	0.246	10.00	40.00	67.00
5	0.082	5.00	20.00	54.00
6	0.246	5.00	20.00	50.00
7	0.082	5.00	60.00	64.00
8	0.246	5.00	60.00	60.00
9	0.164	0	20.00	46.00
10	0.164	10.00	20.00	80.00
11	0.164	0	60.00	50.00
12	0.164	10.00	60.00	86.00
13	0.164	5.00	40.00	70.00
14	0.164	5.00	40.00	70.00
15	0.164	5.00	40.00	70.00
16	0.164	5.00	40.00	69.00
17	0.164	5.00	40.00	70.00

Les résultats de l'ANOVA utilisée pour vérifier la validation du modèle de cette étude sont présentés dans le tableau 15. Certes, la valeur p correspondant à la conversion de la caféine est une probabilité extrêmement faible (valeur p inférieure à 0.05) indiquant que le modèle est hautement significatif, [24]. De plus, le coefficient de régression déterminant (R^2 = 0.990) et le coefficient de régression ajusté (R^2 ajusté = 0.976) pour les deux réponses sont plus proches de 1. En outre, plus le rapport est grand et plus la valeur p est faible, plus le paramètre correspondant sera significatif dans le modèle de régression. Par conséquent, ces résultats montrent que les modèles s'ajustent bien et que les données expérimentales peuvent être bien modélisées pour les deux réponses [24,25].

Tableau 15. *Analyse de la variance pour les modèles de régression de la conversion de la Caf*

Source de variation	Somme de carré	df	Moyenne de carré	Ratio	Signification
Regression	2.82457E+0003	9	3.13841E+0002	1569.2042	< 0.01 ***
Residuals	2.95500E+0001	7	4.22143E+0000		
Validity	2.87500E+0001	3	9.58333E+0000	47.9167	0.136 **
Error	8.00000E-0001	4	2.00000E-0001		
Total	2.85412E+0003	16			

En outre, la valeur p obtenue implique l'importance de chaque facteur dans l'obtention d'une élimination efficace de la Caf. Par conséquent, on peut voir dans le tableau 16 que tous les termes du modèle tels que les effets linéaires (X_1, X_2 et X_3), quadratiques (X_1^2, X_2^2 et X_3^2) et interactifs (X_1X_2, X_2X_3 et X_1X_3) sont statistiquement significatifs. Ainsi, les résultats montrent que le catalyseur a l'effet le plus significatif sur la conversion de la caféine.

La figure 46 montre les tracés des résidus par rapport à la probabilité du tracé normal des résidus des réponses, qui montrent une distribution aléatoire. Cela confirme l'adéquation des modèles. La plupart des points suivent relativement la ligne droite x = y. Cette indication est en accord avec les résultats précédents remportés dans le tableau 15.

Tableau 16. *Valeur estimée des coefficients de régression et leur signification dans le modèle quadratique pour la conversion de la Caf*

Coefficient	Coefficient d'estimation	Facteur d'inflation	Déviation standard	t.exp.	Niveau de confiance (%)	Signification
b0	69.800		0.2	349.00	< 0.01	***
b1	-2.375	1.00	0.15811388	-15.02	0.0114	***
b2	16.125	1.00	0.15811388	101.98	< 0.01	***
b3	3.750	1.00	0.15811388	23.72	< 0.01	***

b1-1	-11.025	1.01	0.21794495	-50.59	< 0.01	***
b2-2	-2.525	1.01	0.21794495	-11.59	0.0317	***
b3-3	-1.775	1.01	0.21794495	-8.14	0.124	**
b1-2	-1.250	1.00	0.2236068	-5.59	0.502	**
b1-3	0.000	1.00	0.2236068	0.00	100.0	
b2-3	0.500	1.00	0.2236068	2.24	8.9	

t.exp est la valeur des variables déterminée par le test de l'étudiant

*** Significatif pour 0.0001 < p value < 0.001
** Significatif pour 0.001 < p value < 0.01
* Non significatif for p value > 0.05

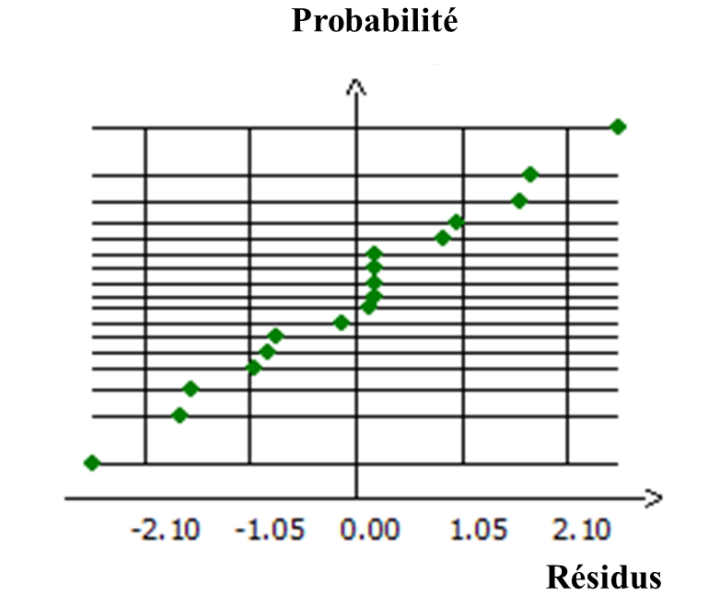


Figure 46. *Étude graphique des résidus de la réponse (conversion de la Caf)*

3. Représentation graphique : surface de réponse

La figure 47 montre les courbes de surface de réponse en 3D et les courbes de niveau en 2D correspondant à l'effet des trois paramètres sur l'efficacité de dégradation de la Caf en utilisant 1 $g.L^{-1}$ de catalyseur.

Les résultats montrent que les tracés 3D et 2D sont liés aux effets du cuivre imprégné et de la température, à 0.082 $mol.L^{-1}$ de H_2O_2. Les figures 47A et B montrent que l'efficacité de l'élimination de la Caf augmente avec l'augmentation de la température de réaction à une quantité

plus élevée de cuivre imprégné. Lorsque la température de la réaction atteint 60 °C, l'efficacité de la conversion de la Caf était la plus élevée (>80%), ce qui est en bonne corrélation avec la théorie d'Arrhenius pour l'influence positive de la température sur la constante de vitesse, en améliorant la faisabilité du processus de dégradation. Cependant, l'efficacité de l'élimination diminue si la température continue à augmenter. La température la plus élevée rend la décomposition plus rapide de H_2O_2, et le taux d'utilisation de H_2O_2 a été considérablement réduit selon l'équation (Eq. 47).

$$\mathbf{2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2} \qquad \textbf{(Eq. 47)}$$

Les graphiques 3D et 2D sont liés à la concentration de H_2O_2 et en cuivre imprégné, à une température de 20 °C. Les figures 47C et D montrent que la conversion maximale de Caf (>80%) a été obtenue avec le pourcentage plus élevée de cuivre imprégné et la concentration moyen de H_2O_2. Cependant, au plus faible pourcentage de cuivre imprégné et à un excès de H_2O_2, la conversion de Caf a atteint son minimum. En outre, il était également évident que CuNi1:0-YC était le catalyseur le plus efficace et possède la phase active (les sites d'activation) pour le peroxyde d'hydrogène ainsi que pour les molécules de Caf. Cependant, lorsque le nickel a été incorporé dans la matrice d'argile, cela a conduit à une diminution de la conversion de la Caf [28]. Ces résultats pourraient expliquer que la présence de nickel réduit la surface de Langmuir, entraîne une déformation de la matrice argileuse et diminue la valeur du COT jusqu'à 27 %.

Le catalyseur CuNi0:1-YC a été utilisé dans les expériences suivantes. L'effet de la réaction du H_2O_2 et la température de la performance de traitement des eaux usées de Caf ont été étudiés. L'efficacité d'élimination de Caf avec différentes concentration de peroxyde a été illustrée dans la Figure 47E et F. Le peroxyde d'hydrogène a le même comportement que la température sur l'efficacité d'élimination de Caféine. En fait, le taux de dégradation a atteint la valeur maximale, lorsque la concentration de peroxyde était de ≤ 0.164 mol.L^{-1}.

Cependant, lorsque la concentration initiale de H_2O_2 est plus grande que 0.164 mol.L^{-1}, l'efficacité de l'élimination diminue. Cela peut être attribué à l'effet de piégeage de l'excès de H_2O_2 sur le radical hydroxyle actif $HO^{\bullet}$ pour produire $HO_2^{\bullet}$ moins actif comme illustré par (équations : 48, 49 et 50) [27,28].

$$\mathbf{H_2O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet}} \qquad \textbf{(Eq. 48)}$$

$$\mathbf{HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O} \qquad \textbf{(Eq. 49)}$$

$$\mathbf{HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O} \qquad \textbf{(Eq. 50)}$$

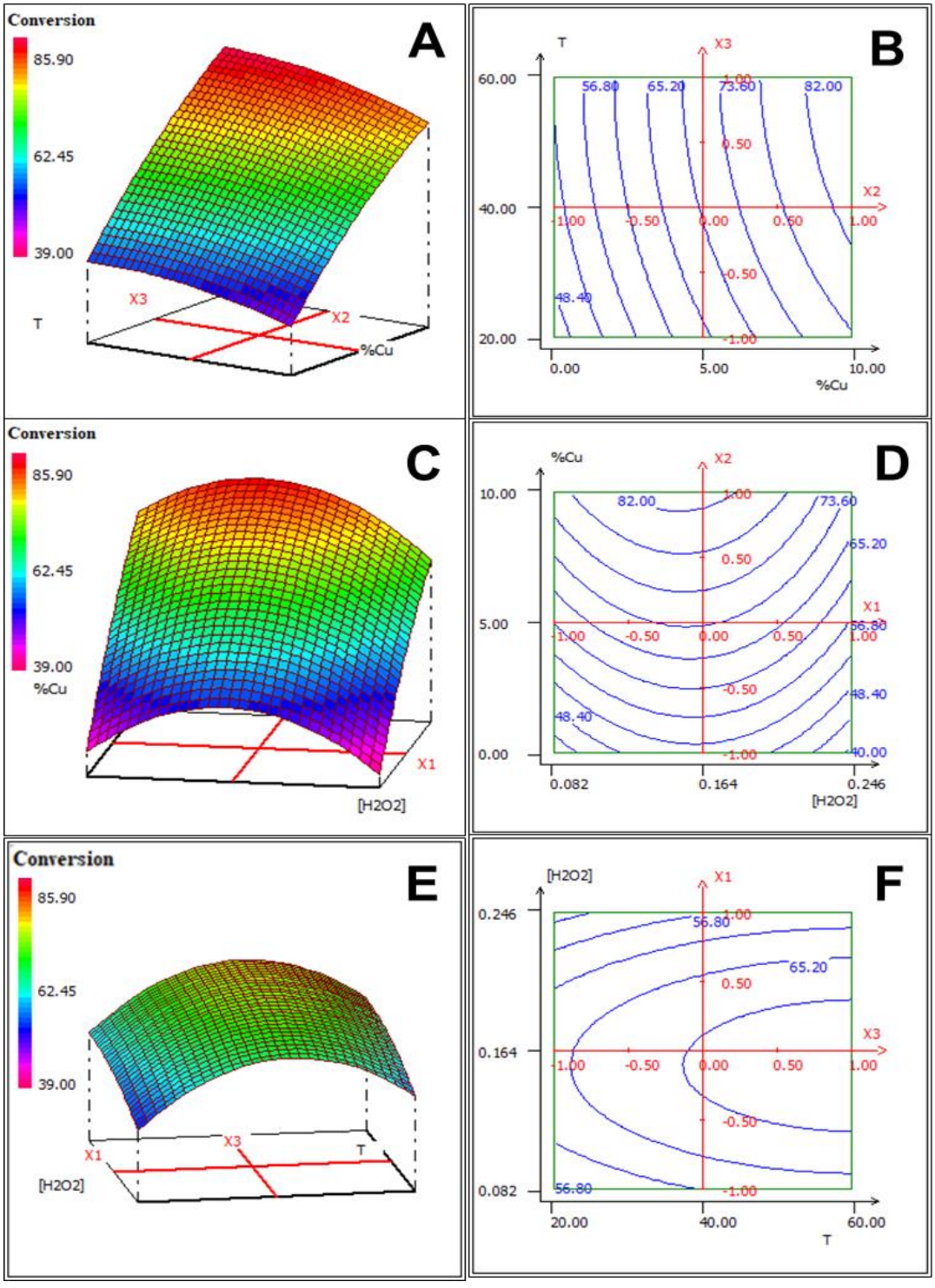


Figure 47. *Graphiques 2D et 3D pour l'effet du cuivre imprégné et de la température (A,B), concentration en H_2O_2 et du cuivre imprégné (C,D), température et la concentration en H_2O_2 (E,F)*

4. Conversion de la caféine aux conditions optimums

La conversion de la Caf a atteint son maximum à 86.16 %, lorsque la concentration de H_2O_2 était égal à 0.15 $mol.L^{-1}$, que le cuivre imprégné était (10 %) et que la température atteignait 60 °C (tableau 17).

La figure 48 montre la conversion de la Caf dans les conditions optimales après avoir utilisé la conception de Box-Behnken. On a vu que la Caf pouvait être principalement dégradé (87.03 %) avec 68.85 % comme valeur finale de minéralisation du COT après 120 min dans le système coexistant de CuNi1:0-YC et H_2O_2, ce qui est en bonne conformité avec la valeur que le modèle de Box-Behnken a préannoncé. Au contraire, en présence de CuNi1:0-YC ou de H_2O_2 seul, la conversion de la Caf après 120 min n'était que de 14.39 % et 5.4 %, respectivement. Le faible pourcentage de décomposition de la caféine en présence du peroxyde seul, peut être attribué à la décomposition homogène déficiente de H_2O_2 en radical hydroxyle [29]. En outre, l'effet des deux métaux cuivre et nickel imprégnés sur l'argile bentonite jaune améliore l'efficacité de l'oxydation de l'argile brute et comme nous pouvons le percevoir dans le tableau 12, la quantité de cuivre (CuNi1:0YC) lessivée après 120 min de réaction, était inférieure à celle du nickel (CuNi0:1YC). En conséquence, le catalyseur CuNi1:0YC devrait présenter une oxydation et une stabilité élevées de la Caf et ne pas perdre le métal Cu par lixiviation dans le milieu. Lorsque les deux métaux (CuNi1:1YC) ont été imprégnés, la conversion de la Caf diminue ; ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface du catalyseur (CuNi1:1YC). La quantité élevée de nickel lixivié conduit à une distorsion de la matrice d'argile.

Tableau 17. *Valeurs prédites et expérimentales de la conversion de la Caf dans des conditions optimales*

Variable	Valeur	Facteur	Valeur	Conversion de la Caf (%)	
X_1	-0.168094	$[H_2O_2]$	0.150	Combinaison optimale du modèle 86.16	Validation expérimentale du modèle 87.03
X_2	0.999844	% Cu	10.00		
X_3	0.988281	T °C	59.77		

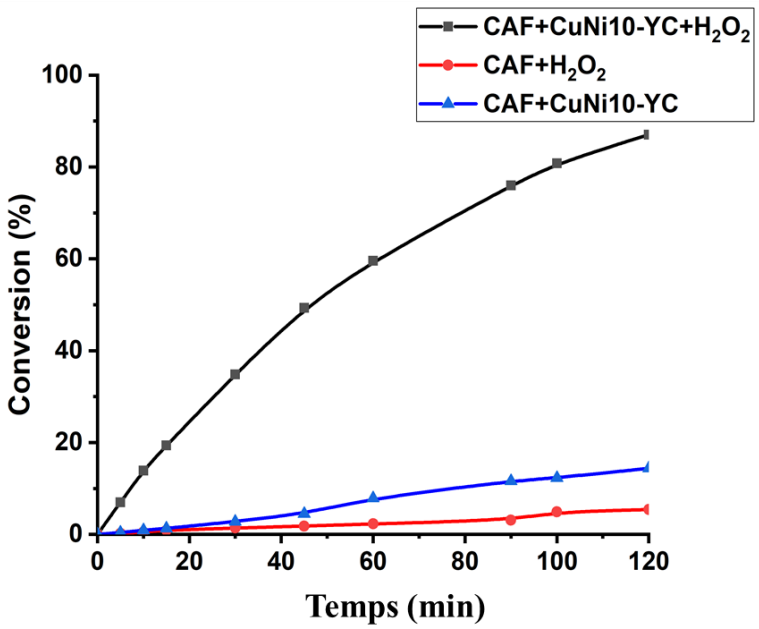


Figure 48. *Activité catalytique du CuNi1:0-YC dans l'oxydation de la Caf dans des conditions optimales, [H_2O_2] = 0.15 mg.L^{-1}, m_{cat} = 1 g.L^{-1}, T = 60 °C et [Caf] = 40 mg.L^{-1}*

IV. Cycles consécutifs de dégradation catalytique

En plus de la haute efficacité du catalyseur écologique synthétisé CuNi1:0-YC dans la dégradation de la molécule caféine des eaux usées, la stabilité joue un rôle important dans le choix du meilleur catalyseur parmi les autres. La figure 49 montre les pourcentages de dégradation de la solution de Caf (40 ppm) après 120 min d'oxydation, elle montre également qu'une conversion importante est obtenue (~87 %) à chaque réutilisation. Une légère diminution des pourcentages de minéralisation a été constatée à partir des valeurs de COT au cours des quatre essais de recyclage. Ceci indique que le catalyseur reste stable lors des réutilisations successives. La réduction insignifiante de la performance d'oxydation observée pourrait être causée par la perte inévitable de la masse du catalyseur pendant les processus de lavage et de centrifugation.

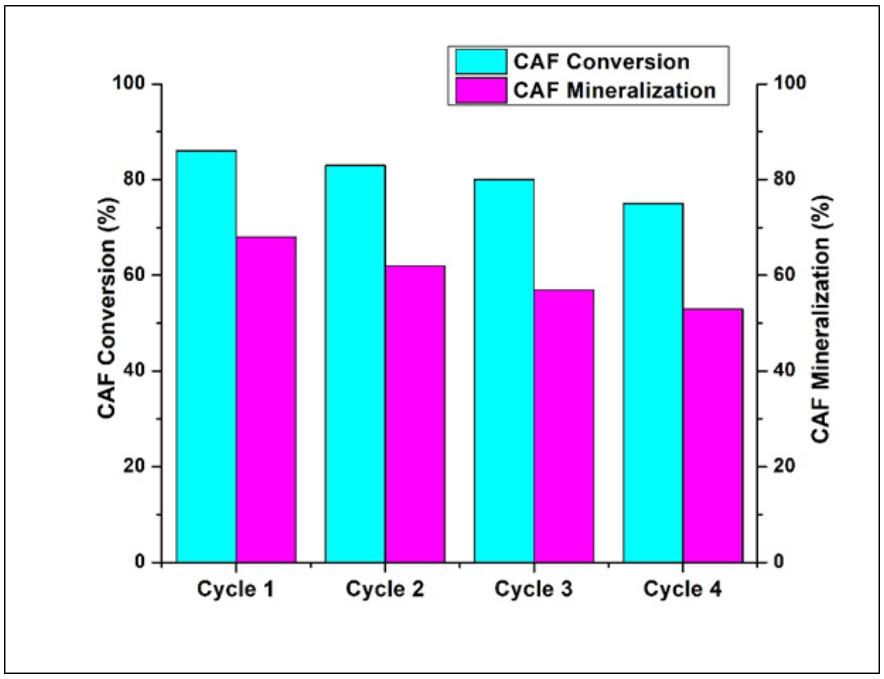


Figure 49. *Pourcentages de conversion et de minéralisation de la Caf pendant les cycles consécutifs en utilisant le catalyseur CuNi1:0-YC*

V. Évaluation de la toxicité de la dégradation de la Caf

Pour le test de germination, des populations de grains de maïs ont été exposées à un drogue (molécule de Caf) dissous dans de l'eau distillée, sa toxicité a été estimée pour évaluer les effets toxiques, tels qu'une inhibition du taux de germination (figure 50). On a observé qu'en seulement six jours, la germination des grains de maïs dans l'eau distillée (témoin ou Blanc) était totale (100 %). En revanche, le taux de germination était plus faible pour les solutions aqueuses sans traitement contenant de la Caf, qui ne dépassait pas 50 % (figure 50A). Cependant, le taux de germination en présence de la solution aqueuse de la Caf traitée a atteint 100 % en 6 jours (Figure 50A et B). Selon les résultats de la conversion de la caféine et du COT, le catalyseur CuNi1:0-YC a une capacité significative à dégrader les molécules de Caf des eaux usées.

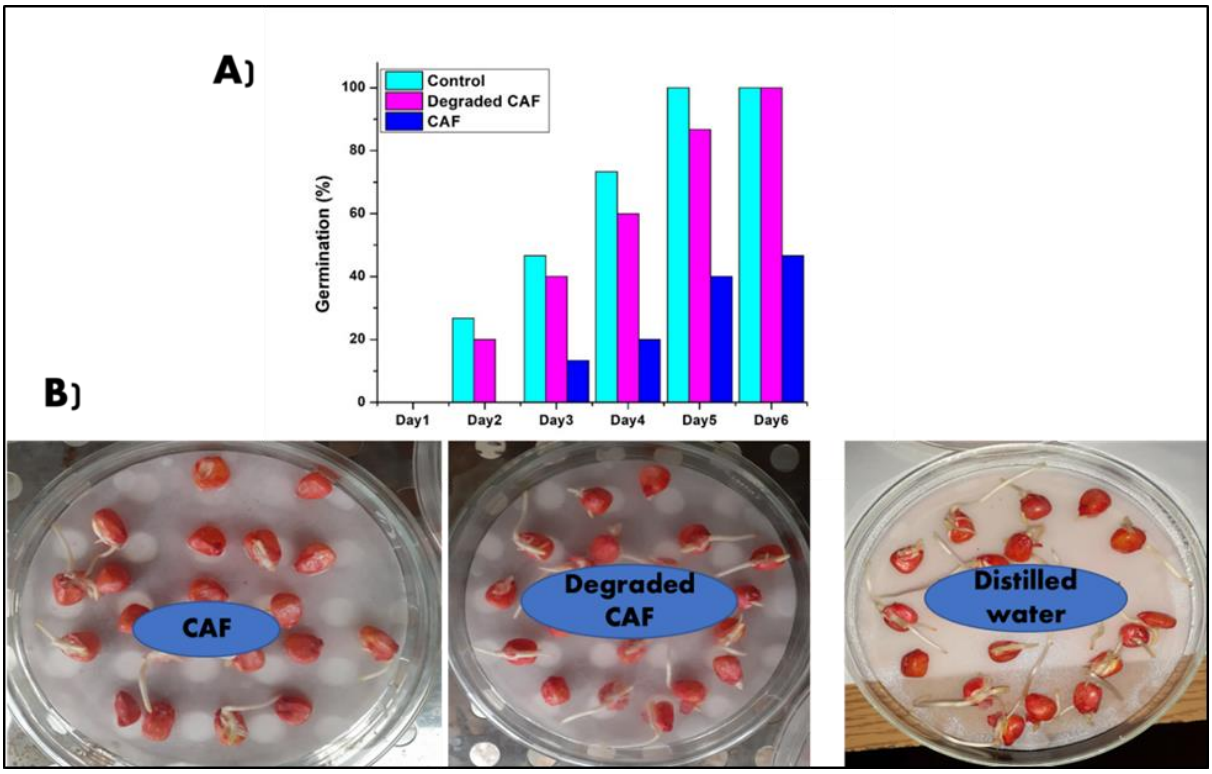


Figure 50. *Germination des grains de maïs*

Conclusion

Les objectifs de cette étude ont été atteints avec succès, en incorporant du cuivre/nickel dans l'argile jaune préparée à l'aide de la méthode d'imprégnation humide, et en la caractérisant par DRX, FRX, ICP, MEB, BET et analyse de surface Langmuir. Le test CWPO de dégradation de la caféine a confirmé avec succès l'utilité de l'argile modifiée comme catalyseur. Grâce à la conception de Box-Behnken, les conditions optimales de dégradation ont été sélectionnées. Il s'est avéré que la conversion la plus élevée de Caf a été atteinte, soit 87.03 %, en utilisant le catalyseur CuNi1:0-YC. Un système de réaction de conversion de Caf réalisable pourrait être appliqué comme suit : 1 $g.L^{-1}$ de catalyseur, température de 60 °C, 40 $mg.L^{-1}$ de Caf et temps de la réaction de 120 min, où Caf pourrait être complètement oxydé, et la valeur finale de minéralisation COT est plus de 68.85 %. Cette étude a rapporté des résultats pertinents et originaux démontrant que la CWPO utilisant des procédés CuNi-YC pourrait être un traitement alternatif rentable, stable et efficace pour l'élimination de la caféine, puisque le test de germination a donné un signe positif de bonne conversion. Un autre avantage de l'utilisation de cette argile modifiée est sa possibilité d'éliminer

différents types de composés organiques. Il serait donc intéressant de poursuivre les tests sur d'autres polluants organiques persistants, et pourquoi pas tester une eau usée réelle, non seulement par des procédés batch, mais aussi par des procédés en colonne à l'échelle pilote.

Références

[1] F. Qi, W. Chu, B. Xu, Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxymonosulfate, Appl. Catal. B Environ. 134–135 (2013) 324–332. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.038.

[2] A.G. Trovó, T.F.S. Silva, O. Gomes, A.E.H. Machado, W.B. Neto, P.S. Muller, D. Daniel, Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design, Chemosphere. 90 (2013) 170–175. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.022.

[3] M.E. Sedaghat, M. Rajabpour Booshehri, M.R. Nazarifar, F. Farhadi, Surfactant modified bentonite (CTMAB-bentonite) as a solid heterogeneous catalyst for the rapid synthesis of 3,4-dihydropyrano[c]chromene derivatives, Appl. Clay Sci. 95 (2014) 55–59. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.016.

[4] F. Tomul, Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites, Chem. Eng. J. 185–186 (2012) 380–390. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.094.

[5] H. Xu, T. Yu, J. Liu, Photo-degradation of Acid Yellow 11 in aqueous on nano-ZnO/Bentonite under ultraviolet and visible light irradiation, Mater. Lett. 117 (2014) 263–265. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.022.

[6] N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, G. Siakavelas, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, The influence of SiO2 doping on the Ni/ZrO2 supported catalyst for hydrogen production through the glycerol steam reforming reaction, Catal. Today. 319 (2018) 206–219. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.052.

[7] J. Iqbal, N.S. Shah, M. Sayed, M. Imran, N. Muhammad, F.M. Howari, S.A. Alkhoori, J.A. Khan, Z.U. Haq Khan, A. Bhatnagar, K. Polychronopoulou, I. Ismail, M.A. Haija, Synergistic effects of activated carbon and nano-zerovalent copper on the performance of hydroxyapatite-alginate beads for the removal of As3+ from aqueous solution, J. Clean. Prod. 235 (2019) 875–886. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.316.

[8] K. Pandi, N. Viswanathan, Enhanced defluoridation and facile separation of magnetic nano-hydroxyapatite/alginate composite, Int. J. Biol. Macromol. 80 (2015) 341–349. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.06.019.

[9] K. Polychronopoulou, N. Charisiou, K. Papageridis, V. Sebastian, S. Hinder, A. Dabbawala, A. Alkhoori, M. Baker, M. Goula, The effect of Ni addition onto a Cu-based ternary support on the H2 production over glycerol steam reforming reaction, Nanomaterials. 8 (2018) 931. https://doi.org/10.3390/nano8110931.

[10] S. Ramesh, E.H. Yang, J.S. Jung, D.J. Moon, Copper decorated perovskite an efficient catalyst for low temperature hydrogen production by steam reforming of glycerol, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 11428–11435. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.013.

[11] L. Zhirong, M. Azhar Uddin, S. Zhanxue, FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 79 (2011) 1013–1016. https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.013.

[12] A.R. Mermut, G. Lagaly, Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer-

charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers, Clays Clay Miner. 49 (2001) 393–397. https://doi.org/10.1346/ccmn.2001.0490506.
[13] P.M. Costanzo, Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses, Clays Clay Miner. 49 (2001) 398–409. https://doi.org/10.1346/ccmn.2001.0490507.
[14] S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, J. Xu, C. Xia, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite, Appl. Clay Sci. 53 (2011) 627–633. https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.013.
[15] M.A. Mekewi, A.S. Darwish, M.S. Amin, G. Eshaq, H.A. Bourazan, Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation, Egypt. J. Pet. 25 (2016) 269–279. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.011.
[16] Y. Jiang, X. Li, Z. Qin, H. Ji, Preparation of Ni/bentonite catalyst and its applications in the catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline, Chinese J. Chem. Eng. 24 (2016) 1195–1200. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.04.030.
[17] Y. Yukselen, A. Kaya, Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, Eng. Geol. 102 (2008) 38–45. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2008.07.002.
[18] B.B. Tewari, C.O. Thornton, Use of basic Methylene Blue Dye for specific surface area measurement of metal hexacyanoferrate(II) complexes, Rev. La Soc. Química Del Perú. 76 (2010) 330–335.
[19] M. El Miz, H. Akichoh, D. Berraaouan, S. Salhi, A. Tahani, Chemical and Physical Characterization of Moroccan Bentonite Taken from Nador (North of Morocco), Am. J. Chem. 7 (2017) 105–112. https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20170704.01.
[20] J. Almirón Baca, H. Alcázar Rojas, R. Churata Añasco, M. Vargas Vilca, L. Alcázar Rojas, F. Fim, Synthesis of ni-cu catalysts by impregnation to obtain carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane, Rev. La Soc. Química Del Perú. 84 (2018) 91–196.
[21] M. Idrissi, Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Chaouch, F. Zerrouq, Preparation and Characterisation A Catalytic System Cu-Clay for Catalytic Oxidation of Methyl Orange with H2O2, Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 03 (2014) 17359–17369. https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2014.0311040.
[22] F. Alakhras, E. Alhajri, R. Haounati, H. Ouachtak, A.A. Addi, T.A. Saleh, A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites, Surfaces and Interfaces. 20 (2020) 100611. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100611.
[23] V.A. Gómez-Obando, A.M. García-Mora, J.S. Basante, A. Hidalgo, L.A. Galeano, CWPO Degradation of Methyl Orange at Circumneutral pH: Multi-Response Statistical Optimization, Main Intermediates and by-Products, Front. Chem. 7 (2019) 772. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00772.
[24] L. Elleuch, M. Messaoud, K. Djebali, M. Attafi, Y. Cherni, M. Kasmi, A. Elaoud, I. Trabelsi, A. Chatti, A new insight into highly contaminated landfill leachate treatment using Kefir grains pre-treatment combined with Ag-doped TiO2 photocatalytic process, J. Hazard. Mater. 382 (2020) 121119. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121119.
[25] M.S. Shalaby, H. Abdallah, R. Chetty, M. Kumar, A.M. Shaban, Silver nano-rods: Simple synthesis and optimization by experimental design methodology, Nano-Structures and Nano-Objects. 19 (2019) 100342. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100342.
[26] F. Bouaziz, M. Koubaa, M. Neifar, S. Zouari-Ellouzi, S. Besbes, F. Chaari, A. Kamoun, M. Chaabouni, S.E. Chaabouni, R.E. Ghorbel, Feasibility of using almond gum as coating agent to improve the quality of fried potato chips: Evaluation of sensorial properties, LWT - Food

Sci. Technol. 65 (2016) 800–807. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.09.009.
[27] F. Baragh, K. Draoui, B. El Bali, M. Agunaou, A. Kherbeche, Optimization by response surface methodology of copper-pillared clay catalysts efficiency for the CWPO of 4-nitrophenol, Optim. by Response Surf. Methodol. 3 (2019) 188–202. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11881-5_16.
[28] Z. Li, F. Liu, Y. Ding, F. Wang, H. You, C. Jin, Preparation and properties of Cu-Ni bimetallic oxide catalyst supported on activated carbon for microwave assisted catalytic wet hydrogen peroxide oxidation for biologically pretreated coal chemical industry wastewater treatment, Chemosphere. 214 (2019) 17–24. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.098.
[29] J.A. Lara-Ramos, G.D. Llanos-Diaz, J. Diaz-Angulo, F. Machuca-Martínez, Evaluation of Caffeine Degradation by Sequential Coupling of TiO2/O3/H2O2/UV Processes, Top. Catal. (2020). https://doi.org/10.1007/s11244-020-01316-w.

Chapitre VI : Dégradation des polluants dans l'eau par l’oxydation de type Fenton avec *LaFe*-catalyseur : optimisation par plan d'expérience

I. Introduction

Le dopage des matériaux inorganiques avec des ions de terres rares peut améliorer différentes propriétés, ce qui rend ces nouveaux matériaux très attrayants pour les applications technologiques, spécialement dans le domaine de la catalyse [1]. Les éléments des terres rares (ETR) sont un groupe de dix-sept éléments (groupe des lanthanides du tableau périodique auquel s'ajoutent le scandium et l'yttrium). Lanthane (La) est abondant dans les réserves naturelles, et il pourrait être utilisé comme un catalyseur plus rentable que les seize autres éléments des terres rares. Les nanoparticules dopées au lanthane ont attiré une grande attention en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications potentielles dans les matériaux optiques, la photocatalyse et les matériaux à bande interdite photonique [1,2]. L'oxyde de lanthane, qui peut apporter à la fois des propriétés basiques et acides dans le système catalytique binaire, est habituellement utilisé comme catalyseur, co-catalyseur ou promoteur de catalyseur [3–5]. La^{3+} ($[Xe]4f^0$) est reconnu pour améliorer l'activité photocatalytique des nanoparticules de $LnFeO_3$ (Ln = éléments de terres rares) pour la photodégradation des colorants sous irradiation de lumière visible, en raison de l'effet synergique entre la photocatalyse des semi-conducteurs et la réaction de type Fenton [6]. En outre, la présence d'ions La^{3+} dans les catalyseurs à base d'oxydes complexes de type perovskite La-Na-Cu-O préparés par la méthode d'autocombustion sol-gel améliore l'activité d'élimination de la suie et accélère simultanément les réactions des NOx [7]. Récemment, des catalyseurs à un seul atome de nitrure de carbone dopé au La avec un pont de transfert de charge La-N ont été préparés et évalués dans la réduction photocatalytique du CO_2 en CO, qui peut à son tour être transformé en combustibles solaires. Les catalyseurs obtenus ont montré un taux élevé de production de CO, avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité par rapport à la plupart des photocatalyseurs à base de nitrure de carbone [8].

Plusieurs études sur les zéolithes contenant des ETR ont été réalisées ces dernières années pour évaluer la sélectivité et la stabilité du catalyseur [9]. La présence d'ETR dans la zéolithe Y réduit la désalumination de la structure dans des conditions hydrothermales, ce qui entraîne une augmentation de l'activité de la zéolite et améliore le taux de transfert de l'hydrogène. Un exemple est la conversion des fractions d'hydrocarbures des huiles de pétrole brutes en produits plus précieux [10,11]. De plus, les catalyseurs ternaires CuCeFeOx supportés sur zéolithe/PSF ont montré une bonne conversion dans l'oxydation du CO en CO_2, suivant une cinétique de pseudo

premier ordre [12]. L'oxydation à l'aide de catalyseurs hétérogènes de type Fenton a fait aussi l'objet d'une grande attention en raison de son faible coût, de son éco-compatibilité, de ses conditions opératoires (20-50 ºC et pression atmosphérique) et de sa grande efficacité [13]. La-Fe montmorillonite en tant que catalyseur hétérogène a été préparée par une méthode de précipitation et a été utilisée pour la dégradation des colorants rhodamine B (RhB) et bleu de méthylène (BM) en utilisant l'oxydation de type Fenton dans des expériences en batch et en lit fixe. Le catalyseur a montré des conversions élevées de colorants, étant capable de dégrader 96 et 97 % du RhB et du BM initialement présents (100 $mg.L^{-1}$), respectivement [14]. Dans le cas des zéolithes, Cu(II) ou Mn(II) ont étais incorporées avec des ions Fe(III) dans la zéolithe NaY et ont été utilisés comme catalyseurs bimétalliques dans une oxydation de type Fenton pour éliminer deux colorants (Procion yellow (PY) et Tartrazine (Tar)) ; CuFe-NaY et MnFe-NaY ont présenté le meilleur taux de minéralisation pour la dégradation du PY et de la Tar, respectivement [15].

L'objectif de ce travail est de choisir le meilleur catalyseur hétérogène basé sur deux structures zéolitiques, MFI et FAU, et une argile naturelle du Maroc avec La et Fe pour la conversion des polluants Tartrazine (Tar) et caféine (Caf) dans l'eau par oxydation de type Fenton. Pour cette étude, les conditions expérimentales de la réaction ont été optimisées au moyen d'un modèle statistique (Plan de Box-Behnken (BBP)). Dans cette optique, le travail a été réalisé en quatre phases : (i) Préparation des catalyseurs hétérogènes par échange d'ions La(III) et Fe(III) dans les supports solides. (ii) Optimisation des conditions expérimentales pour l'oxydation de type Fenton en utilisant le modèle BBP. (iii) Etude de la stabilité et de la réutilisation du meilleur catalyseur pour les deux polluants. Et (iv) Réalisation d'une oxydation type électro-Fenton en utilisant le meilleur catalyseur comme électrode modifiée pour améliorer la dégradation du polluant Caf. Le meilleur catalyseur sélectionné à partir du modèle BBP était LaFeZSM5, qui présente une dégradation élevée de la Tar par une oxydation typique de type Fenton. Enfin, la dégradation de la Caf a été améliorée en utilisant l'oxydation type électro-Fenton à température ambiante sans peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

II. Optimisation de dégradation catalytique des polluants organiques

1. Plan expérimental

Afin d'optimiser les conditions expérimentales pour la dégradation des polluants organiques par la réaction de type Fenton, une approche statistique a été appliquée en utilisant le modèle Box-Behnken Plan (BBP). Ce logiciel expert en conception a été très utile en fonction de mise au point d'un ensemble d'expériences batch. Trois facteurs à trois niveaux - (i) catalyseurs (X_1 : LaFeNaY, $LaFeArgile_M$ et LaFeZSM5), (ii) température (X_2 : 30°C, 40°C et 50°C), et (iii) concentration de peroxyde d'hydrogène (X_3 : 45, 90 et 135 mM) - ont été utilisés pour déterminer les coefficients du modèle en termes quadratiques (tableau 18).

Tableau 18. *Facteurs indépendants et niveaux utilisés pour la conception de Box-Behnken pour la dégradation de Tar et de Caf*

Symbole	**Paramètres**	**Niveaux**		
		-1	0	+1
X_1	Type de catalyseur	LaFeNaY (1)	$LaFeArgile_M$ (2)	LaFeZSM5 (3)
X_2	T (°C)	30	40	50
X_3	$[H_2O_2]$ (mM)	45	90	135

2. Analyse statistique

Afin d'élucider l'importance des différents paramètres et de déterminer les conditions expérimentales optimales pour une oxydation efficace par réaction de type Fenton, le modèle Box-Behnken (BBP) a été utilisé. Tableau 19 fournit la matrice permettant de prédire le nombre de cycles expérimentaux pour obtenir des réponses en termes de conversions de Tar et de Caf. Les résultats correspondant à l'effet combiné de trois facteurs dans leur intervalle spécifié.

Tableau 19. *Plan de Box-Behnken pour les trois variables indépendantes avec la conversion (%) des composés.*

Expérience	catalyseur	T (°C)	[H_2O_2] (mM)	X_{Tar} (%)	X_{Caf} (%)
1	1	30	90	17.47	21.57
2	3	30	90	62.98	36.15
3	1	50	90	27.08	32.06
4	3	50	90	96.58	51.03
5	1	40	45	20.01	25.29
6	3	40	45	85.46	41.16
7	1	40	135	33.51	30.22
8	3	40	135	96.82	45.12
9	2	30	45	31.21	30.93
10	2	50	45	40.66	43.04
11	2	30	135	45.75	29.15
12	2	50	135	65.60	42.27
13	2	40	90	53.83	34.97
14	2	40	90	54.40	35.34
15	2	40	90	53.37	35.50

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour évaluer la validité de test du modèle statistique ont été effectués (tableau 20). Dans l'ANOVA, les tests les plus paramétriques pour évaluer la validation du modèle sont les valeurs du rapport de la moyenne quadratique du modèle, les valeurs F signifiées et les valeurs P de l'intervalle de confiance des termes du modèle ont été calculées à 95 %, ce qui signifie que la valeur P < 5 % a assuré la signification du modèle. Par conséquent, les valeurs F plus élevées (67.67 % pour la conversion de Tar et 27.05 % pour la conversion de Caf), ainsi que les faibles valeurs p (< 0.001) pour les deux polluants, confirment que la validation statistique est très significative. Ainsi que la grande élévation des valeurs des coefficients de corrélation (R^2) (Tar : R^2 = 0.9919 avec Adj R^2 = 0.9772 et Caf : R^2 = 0.9799 avec Adj R^2 = 0.9436, tableau 20), démontrant que l'application du modèle développé est bien adaptée aux valeurs expérimentales et hautement prédictive [16]. En outre, les résultats qu'illustre la figure

51a (Tar) et 51b (Caf) ont révélé une corrélation élevée entre les valeurs prédites et expérimentales des conversions de Tar et de Caf, respectivement, ce qui indique que le modèle est approprié et a une bonne performance pour la réponse de la dégradation des deux polluants.

Par conséquence, la relation polynomiale du second ordre qui a permis de déterminer également la régression entre les trois différents facteurs et la conversion de réponse Tar (Y_1) et Caf (Y_2) a été exprimée par les équations 51 et 52 :

$$\mathbf{Y_1 = 53.88 + 30.47X_1 + 9.06X_2 + 8.04X_3 + 6X_1X_2 - 0.5361X_1X_3 + 2.6X_2X_3 + 5.15X_1^2 - 8X_2^2 - 0.0728X_3^2} \quad \textbf{(Eq. 51)}$$

$$\mathbf{Y_2 = 35.27 + 8.04X_1 + 6.33X_2 + 0.7925X_3 + 1.1X_1X_2 - 0.2425X_1X_3 + 0.2525X_2X_3 - 0.4838X_1^2 + 0.4163X_2^2 + 0.6612X_3^2} \quad \textbf{(Eq. 52)}$$

Tableau 20. *Analyse de variance (ANOVA) pour la conversion des polluants Tar et Caf*

q	Source	Somme de carrés	df	Carré moyen	Valeur F	Valeur P
Tar	X_1- Type de catalyseur	7427.67	1	7427.67	495.27	< 0.0001
	X_2- T (°C)	657.36	1	657.36	43.83	0.0012
	X_3- [H_2O_2] (mM)	517.4	1	517.4	34.5	0.002
	X_1X_2	143.85	1	143.85	9.59	0.0269
	X_1X_3	1.15	1	1.15	0.0767	0.7929
	X_2X_3	27.07	1	27.07	1.8	0.2369
	X_1^2	97.91	1	97.91	6.53	0.0509
	X_2^2	236.06	1	236.06	15.74	0.0107
	X_3^2	0.0196	1	0.0196	0.0013	0.9726
	Résiduel	74.99	5	15		
	Manque d'ajustement	74.45	3	24.82	92.92	0.0107
	Erreur pure	0.5341	2	0.2671		

	Total	9209.02	14			
Caf	Model	850.79	9	94.53	27.05	0.001
	X_1- Type de catalyseur	517.13	1	517.13	147.96	< 0.0001
	X_2- T (°C)	320.05	1	320.05	91.55	0.0002
	X_3-[H_2O_2] (mM)	5.02	1	5.02	1.44	0.2843
	X_1X_2	4.82	1	4.82	1.38	0.2932
	X_1X_3	0.2352	1	0.2352	0.0673	0.8057
	X_2X_3	0.255	1	0.255	0.073	0.7979
	X_1^2	0.8641	1	0.8641	0.2472	0.6402
	X_2^2	0.6397	1	0.6397	0.183	0.6866
	X_3^2	1.61	1	1.61	0.4618	0.5269
	Résiduel	17.48	5	3.5		
	Manque d'ajustement	17.33	3	5.78	76.4	0.0129
	Erreur pure	0.1512	2	0.0756		
	Total	868.27	14			

Tar: R^2 = 0.9919 and Adj R^2 = 0.9772; Caf: R^2 = 0.9799 and Adj R^2 = 0.9436

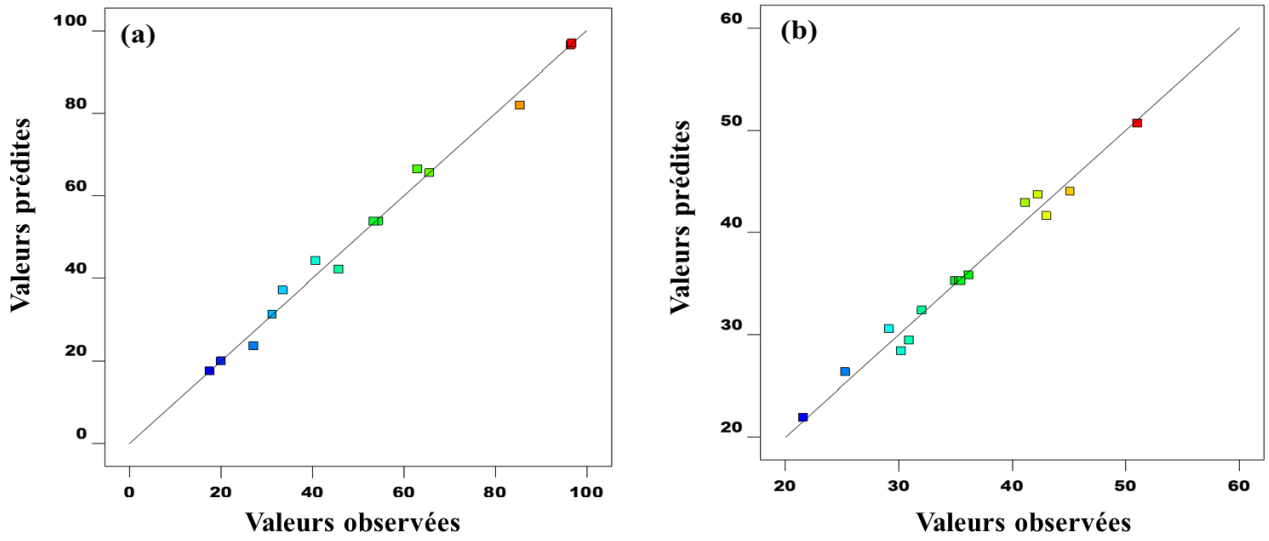


Figure 51. *Valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles du modèle pour (a) Tar et (b) Caf*

3. Représentation graphique : surface de réponse

La figure 52 présente les courbes de surface de réponse (CSR) tridimensionnelles (3D) pour la dégradation de Tar et de Caf en fonction du type de LaFe-catalyseur, de la température et de la concentration de H_2O_2.

Les performances de dégradation de Tar et de Caf par une réaction de type Fenton ont été obtenues à 40 °C (figures 52C et 52F) à pH = 3, ce qui est considéré comme satisfaisant pour une température de réaction permettant d'obtenir la meilleure composition pour une meilleure dégradation [15,17,18]. Les figures 52B (Tar) et 52E (Caf) montrent l'effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur la conversion des polluants et, en changeant la concentration de H_2O_2 (45 à 135×10^{-3} M), les différences observées ont eu une influence similaire sur le taux de réaction. Parmi les trois catalyseurs utilisés, LaFeNaY, $LaFeArgile_M$ et LaFeZSM5, les CSR indiquent que le taux de conversion atteint les meilleurs résultats avec le catalyseur LaFeZSM5, après 180 min et 300 min pour la Tar et la Caf, respectivement (figures 52A (Tar) et 52D (Caf)). La performance des catalyseurs pour les deux polluants diminue remarquablement dans l'ordre : LaFeZSM5 > $LaFeArgile_M$ > LaFeNaY.

Le tableau 21 montre les conditions optimales déterminées par la méthode de Box-Behnken pour obtenir la dégradation maximale des polluants par oxydation de type Fenton. Le catalyseur le plus efficace était LaFeZSM5, qui a été prédit pour dégrader jusqu'à 96.6 % de Tar et 51.0 % de Caf, après 180 min et 300 min, respectivement, dans les conditions expérimentales suivantes : concentration initiale de polluant, 30 ppm, pH 3, concentration de H_2O_2, 90 mM et T = 40 °C. Ces résultats démontrent que la méthodologie de surface de réponse peut être utile comme outil pour optimiser les conditions expérimentales pour la conversion des polluants induits par le processus de type Fenton.

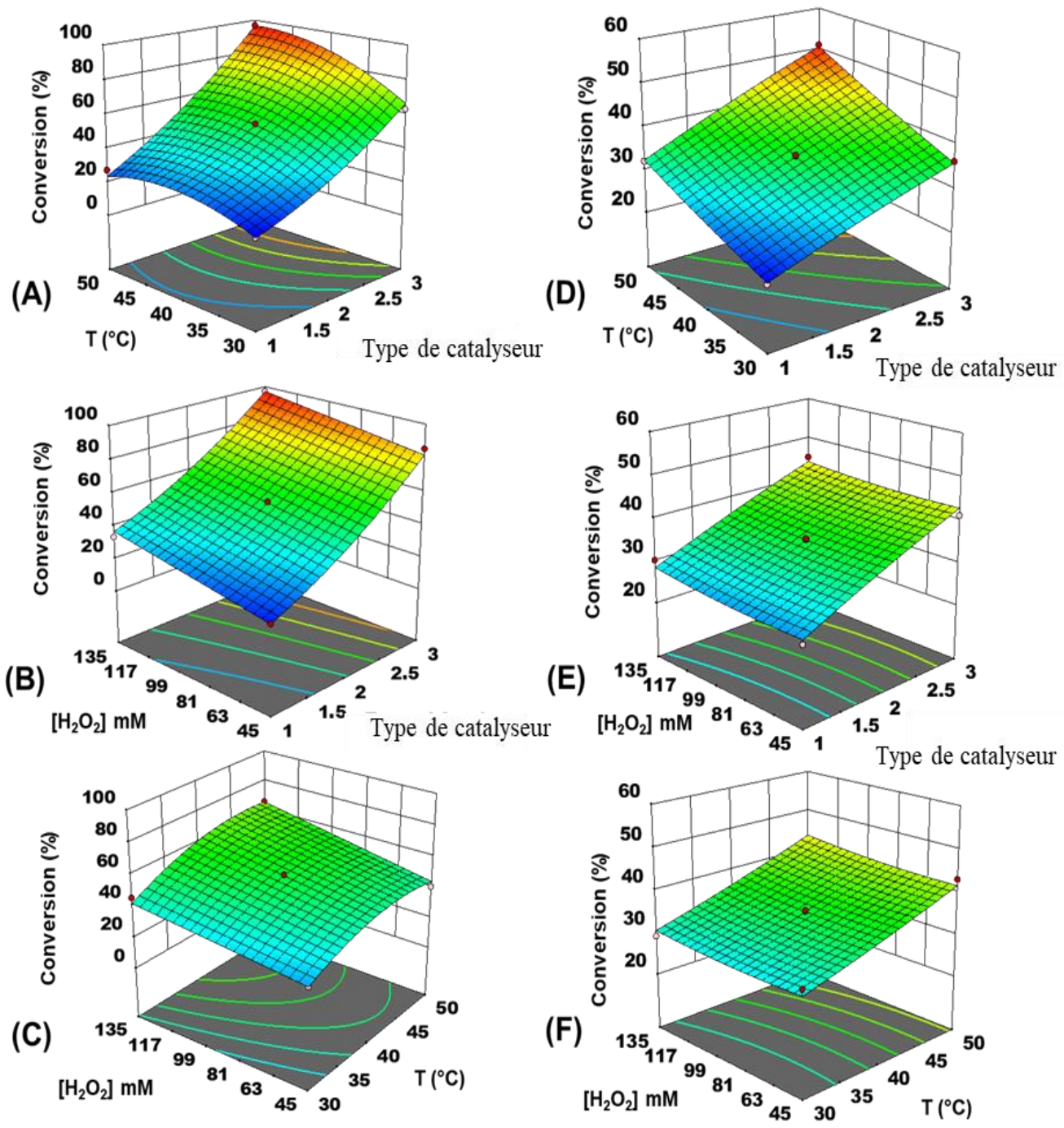


Figure 52. *Plots de surface de réponse : Effet des trois paramètres étudiés (A, B, C pour la conversion de la Tar) et (D, E, F pour la conversion de la Caf)*

Tableau 21. *Valeurs prédites et expérimentales de la conversion de la Tar et de la Caf dans des conditions optimales.*

Symbole	**Paramètres**	Valeur	Combinaison optimale du modèle (X, %)		Validation expérimentale du modèle (X, %)	
X_1	catalyseur	LaFeZSM5	X_{Tar}	X_{Caf}	X_{Tar}	X_{Caf}
X_2	T (°C)	40	96.56	50.66	96.60	51.00
X_3	$[H_2O_2]$ (mM)	90				

X = conversion en pourcentage

L'introduction des ions métalliques par la méthode d'échange d'ions ne semble pas affecter la morphologie des supports, comme le montrent les images de microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 53).

Les catalyseurs hétérogènes présentent la même morphologie que les supports vierges et conservent la même taille moyenne de particules, ce qui indique que la méthode d'échange d'ions est appropriée. La présence des espèces *La* et Fe dans les catalyseurs LaFe-bimétalliques a également été étudiée par une analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX), qui confirme la présence de ces espèces métalliques dans les catalyseurs LaFe-bimétalliques (figure 54).

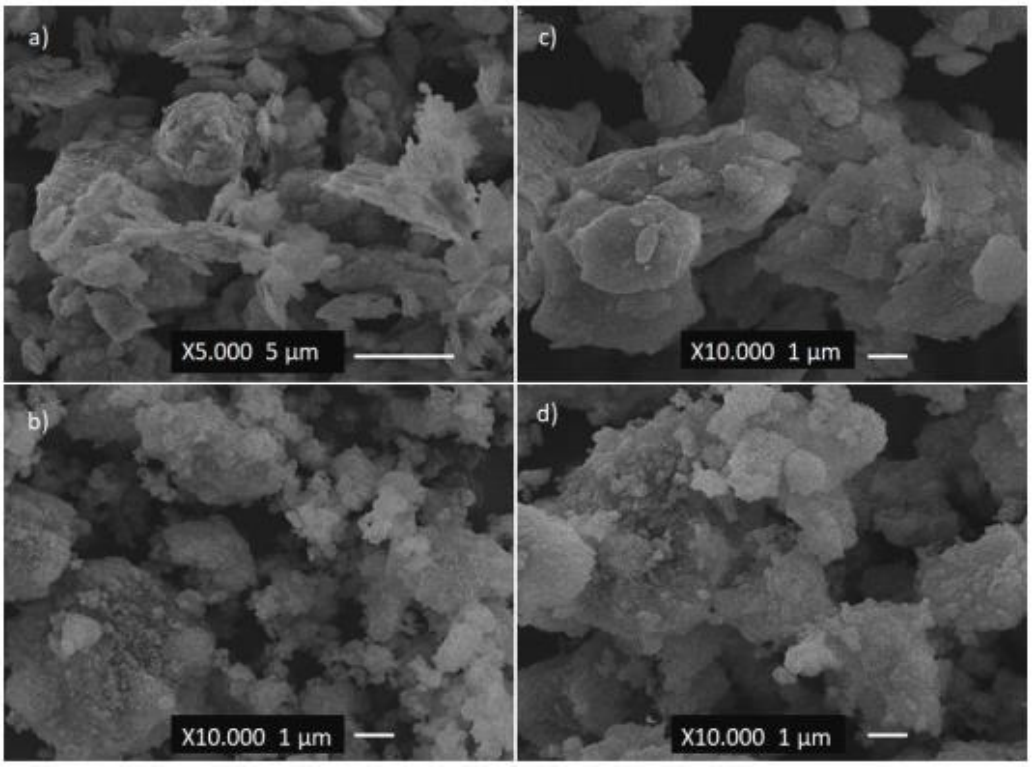


Figure 53. *Images MEB de a) Argile$_M$ (x5.000), b) LaFeArgile$_M$, C) ZSM5zeolite et d) LaFeZSM5 avec la même résolution (x10.000)*

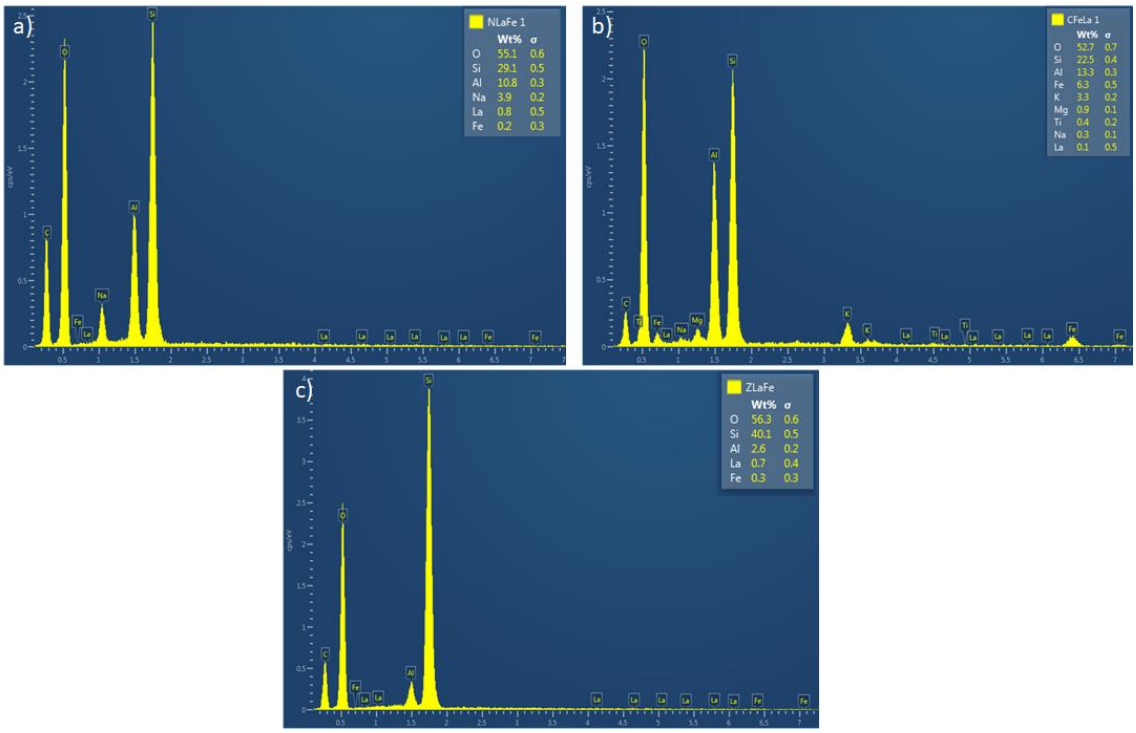


Figure 54. *Spectres EDX de a) LaFeNaY, b) LaFeArgileM et LaFeZSM5*

La quantité de La encore présente dans la solution après le processus d'échange d'ions a été quantifiée par ICP-AES afin d'évaluer la quantité de métal ion-échangée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale en solution. Les résultats montrent que seulement 15 % et 30 % de la concentration initiale de La a été échangée par des ions dans ZSM5 et $Argile_M$, respectivement, alors que 99 % de La a été échangé par des ions dans NaY. La différence de charge en La entre les deux échantillons à base de zéolithe est probablement due au rapport Si/Al plus élevé de la ZSM5 par rapport au NaY, ce qui entraîne une capacité d'échange d'ions plus faible que la première zéolithe. Les analyses ICP-AES réalisées sur les catalyseurs solides pour déterminer leur composition chimique (tableaux 22 et 23) confirment la faible teneur en La pour LaFeZSM5 (0.011 wt%) par rapport à LaFeNaY (0.18 wt%), alors que les mêmes teneurs en Fe sont détectées (0.26 wt% pour LaFeZSM5 et LaFeNaY). Il est à noter qu'une diminution du rapport Si/Al peut être observée pour les échantillons de NaY ayant subi un échange d'ions, ce qui suggère que le milieu acide affecte la structure du FAU. Dans le cas du catalyseur à support argileux, une faible quantité de La a été échangée par des ions (0.003 wt%), tandis que la quantité de Fe ne semble pas affectée par la procédure d'échange d'ions, étant égale à 5.87 et 5.94 wt% pour $LaFeArgile_M$ et $Argile_M$, respectivement.

Le comportement catalytique intermédiaire de $LaFeArgile_M$ déterminé par le modèle BBP pourrait être attribué à la faible quantité de La et à la présence du fer très probablement sous forme d'oxyde de fer. Il est évident que la nature des sites acides dans les argiles est différente de celle des oxydes métalliques et des zéolites [19]. Dans le catalyseur binaire acide-base $CaO\text{-}La_2O_3$, les différentes espèces de La affectent les propriétés catalytiques, où l'oxygène du réseau de surface dans l'oxyde de lanthane est attribué aux sites de base de Lewis et les ions métalliques La^{3+} sont des sites acides de Lewis [20]. Les matériaux argileux ont des quantités plus élevées de Lewis que de sites acides de Brønsted ; ils ont donc une acidité inférieure à celle des zéolites, bien qu'elle soit supérieure à celle du NaY. Ce fait peut également être attribué à la plus grande quantité de fer présent dans l'argile naturelle, 5.87 wt% pour $LaFeArgile_M$, ainsi qu'à la présence d'autres métaux, Ti (0.46 wt%) et Mg (0.71 wt%). L'activité plus faible de LaFeNaY pourrait être attribuée à la désalumination de la zéolithe et au différent comportement acide de la zéolithe NaY. Les deux zéolithes vierges présentent des sites acides de Brønsted et de Lewis caractéristiques de ces structures avec une distribution différente de la force des sites : 97 % des sites faibles, 2 % des sites moyens et seulement 1 % des sites forts ont été évalués pour la NaY ; dans le cas de la ZSM5, la distribution

était de 46.5 % de sites faibles, 48.2 % de sites moyens et 5.3 % de sites forts [21]. Le nombre plus élevé de sites acides forts et moyens de la ZSM5 (53.5 %) améliore ses performances par rapport au NaY (3 %) et à l'argile naturelle [22]. L'efficacité améliorée de LaFeZSM5 pourrait être attribuée au fait que la présence d'espèces de La et d'espèces de Fe contribue aux propriétés acides du système catalytique. De plus, la présence d'une structure supplémentaire de fer(III) augmente l'activité catalytique de la ZSM5 [23] comme le montre l'analyse FTIR.

Tableau 22. *Analyse ICP-AES des zéolithes vierges et des catalyseurs hétérogènes*

Échantillons	Si (wt%)	Al (wt%)	Na (wt%)	La (wt%)	Fe (wt%)	Si/Al
(NH_4)ZSM5	40.30	2.60	0.10	-	-	14.95
FeZSM5	40.45	2.61	0.10	-	0.25	14.94
LaZSM5	39.81	2.74	0.09	0.0012	-	13.99
LaFeZSM5	44.09	2.92	0.07	0.0011	0.26	14.54
NaY	29.40	10.10	9.65	-	-	2.80
LaNaY	25.82	10.12	9.36	0.17	-	2.46
FeNaY	27.56	10.70	8.17	-	0.19	2.49
LaFeNaY	29.66	11.83	9.53	0.18	0.26	2.42

Tableau 23. *Analyse ICP-AES de ArgileM and LaArgile$_M$*

Échantillons	Si (wt%)	Al (wt%)	Na (wt%)	K (wt%)	Mg (wt%)	Ca (wt%)	Fe (wt%)	La (wt%)	Ti (wt%)
Argile$_M$	26.08	11.73	0.28	2.80	1.73	3.56	5.94	-	0.46
LaFeArgile$_M$	26.57	11.63	0.30	3.11	0.71	0.35	5.87	0.003	0.46

Les bandes typiques des supports (figure 55) dominent tous les spectres FTIR des catalyseurs préparés.

Dans le cas de $Argile_M$, la bande à 3625 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement -OH des groupes hydroxyle structurels, la bande à 1035 cm^{-1} est due à la vibration de flexion dans le plan de Si-O-Si, et les bandes à 920, 885, 850 et 520 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement de (Al, Al, O)-OH, (Al, Fe, O)-OH et (Al, Mg, O)-OH. Ces dernières sont dues aux groupes OH sur le bord des plaquettes d'argile, et aux vibrations de flexion de Si-O-Al [24,25]. Après l'échange d'ions métalliques, le catalyseur bimétallique présente les mêmes bandes d'absorption à des positions identiques (figure 55a), ce qui confirme que la quantité de lanthane n'affecte pas la structure de l'argile, en accord avec l'analyse MEB.

Pour les échantillons de zéolite, les bandes dans la gamme 3700-3000 cm^{-1} sont attribuées aux groupes hydroxyle de surface, tandis que le mode de vibration caractéristique $\delta(H_2O)$ de l'eau absorbée correspond à la bande à 1640 cm^{-1}. De plus, les bandes attribuables aux vibrations du réseau associées aux structures sont identifiées dans la région spectrale entre 1300 et 450 cm^{-1} [24,26]. Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés avec NaY (figure 55b) et ZSM5 (figure 55c) présentent des bandes d'absorption similaires à celles des supports vierges ; ce qui suggère que les métaux échangés n'affectent pas les structures zéolitiques. Cependant, la bande à 1440 cm^{-1} dans les supports NaY et $Argile_M$ a disparu après l'échange d'ions métalliques dans les catalyseurs, ce qui pourrait être attribué à la présence d'espèces métalliques dans la structure des catalyseurs (figures 55a et 55b).

Il est à noter que l'absence d'une bande à 710-700 cm^{-1} dans le spectre FTIR de LaFeZSM5 (figure 55c) est attribuée à une migration des ions Fe de la position cadre à la position extra cadre [23]. La présence d'espèces La et Fe ayant subi un échange d'ions sur la ZSM5 ainsi que le comportement acide de la zéolithe favorisent l'oxydation de type Fenton pour la dégradation des polluants Tar et Caf.

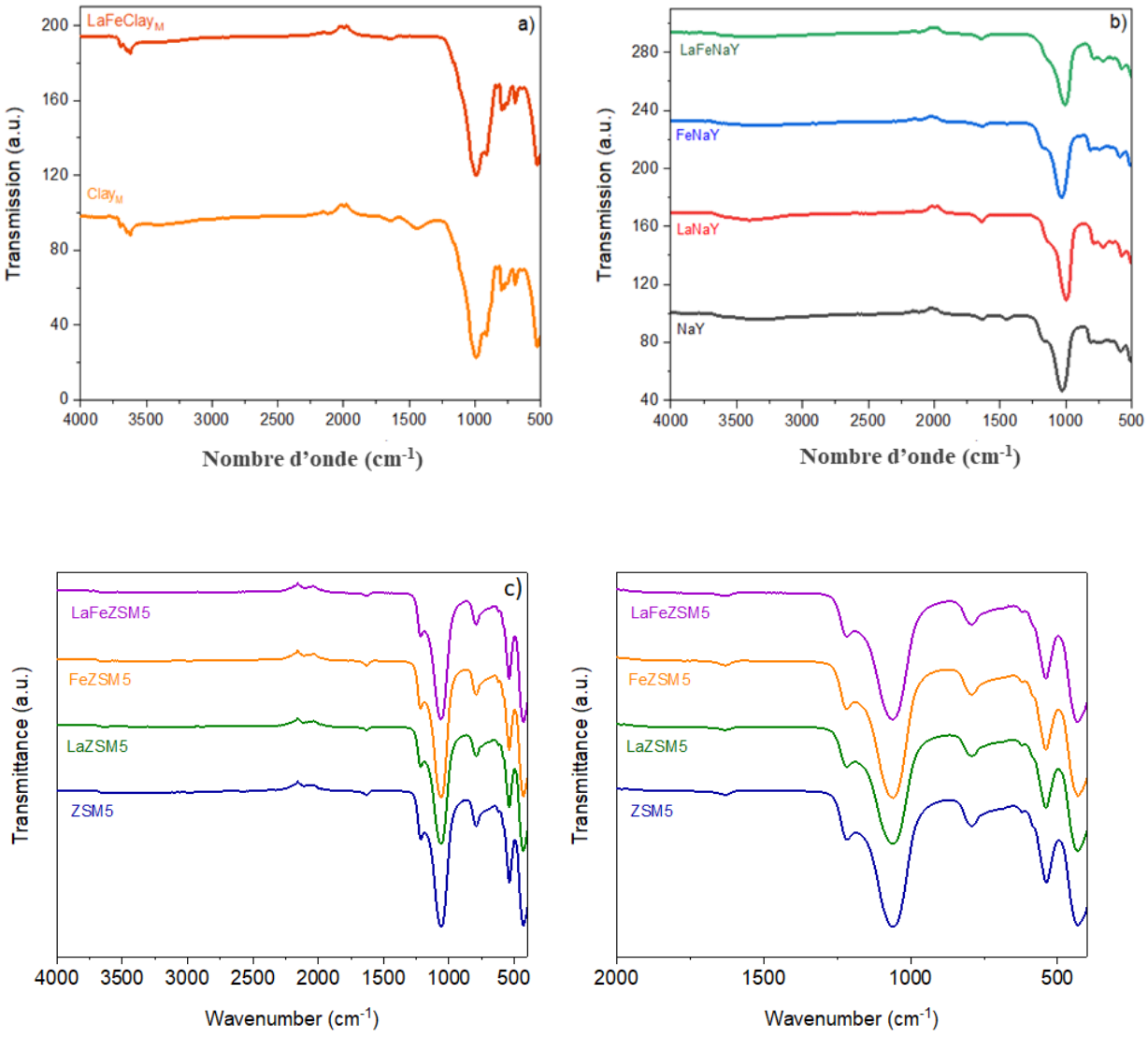


Figure 55. *Spectres FTIR de a) Argile$_M$ et LaFeArgile$_M$; b) NaY, LaNaY, FeNaY et LaFeNaY et c) ZSM5, LaZSM5, FeZSM5 and LaFeZSM5*

D'après l'analyse TPR, un profil similaire à celui du support vierge a été détecté pour le catalyseur bimétallique LaFeArgile$_M$, avec un large pic de réduction centré à 630 °C, ce qui montre que la présence de La^{3+} n'affecte pas la structure argileuse. Cependant, les catalyseurs bimétalliques préparés avec des zéolites ne présentent pas de pics de réduction, en raison de la plus faible quantité des espèces métalliques échangées ioniquement et de leur bonne dispersion dans les structures zéolitiques. Un comportement similaire a été observé pour les catalyseurs hétérogènes préparés avec du palladium ayant subi un échange d'ions dans la zéolite NaY [27].

Les isothermes d'adsorption/désorption N_2 acquises à -196 °C pour les catalyseurs hétérogènes sont décrites dans la figure 56, où celles des supports vierges sont également rapportées pour comparaison. Selon la classification IUPAC, $Argile_M$ et le catalyseur bimétallique présentent tous deux une isotherme de Type IIb avec une boucle d'hystérésis, caractéristique des argiles de nature mésoporeuse [28]. Tous les catalyseurs à base de zéolithe présentent des isothermes de type I typiques des solides microporeux ; cependant, la présence d'une certaine mésoporosité, notamment dans le cas de la ZSM5 et des catalyseurs dérivés, est mise en évidence par l'apparition de boucles d'hystérésis [29]. Les paramètres texturaux résultants sont résumés dans le tableau 24. On peut observer sur les figures que, quel que soit le support, l'ajout de La et/ou *Fe* ne modifie pas la forme des isothermes d'origine.

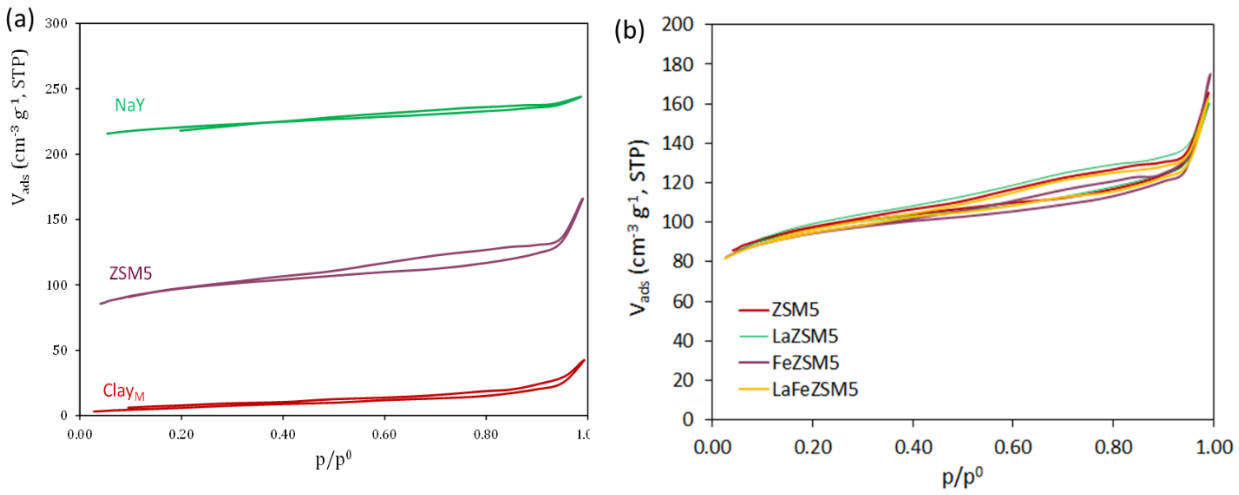


Figure 56. *Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196 °C des supports vierges (a) et de ZSM5, LaZSM5, FeZSM5 et LaFeZSM5 (b)*

Comme prévu, la surface BET (S_{BET}) et le volume des pores (V_{total}) des argiles sont beaucoup plus faibles que ceux des zéolithes, dont les valeurs ne sont presque pas affectées après l'addition de La. D'autre part, une diminution de ces paramètres peut être observée pour les catalyseurs à échange d'ions par rapport au support vierge, à la fois pour les échantillons à base de NaY et de ZSM5. Il convient de noter, contrairement à ceux à base de ZSM5, que l'ajout de La et/ou Fe conduit à une augmentation de Vmeso, pour les échantillons supportés par NaY, particulièrement évidente pour les monométalliques.

Tableau 24. *Propriétés physico-chimiques des supports vierges et des échantillons*

Échantillons	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)[a]	V_{total} ($cm^3.g^{-1}$)[b]	S_{meso} ($m^2.g^{-1}$)[c]	V_{micro} ($cm^3.g^{-1}$)[c]	V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)[e]
$Argile_M$	23	0.039	23	0	0.039
$LaFeArgile_M$	22	0.043	22	0	0.043
NaY	792	0.378	19	0.340	0.038
FeNaY	623	0.344	87	0.222	0.122
LaNaY	536	0.256	88	0.106	0.150
LaFeNaY	586	0.272	83	0.208	0.064
ZSM5	401	0.260	185	0.091	0.169
FeZSM5	347	0.197	141	0.087	0.110
LaZSM5	355	0.203	174	0.076	0.127
LaFeZSM5	347	0.201	127	0.091	0.110

[a]Surface calculée à partir de l'équation BET ; [b]Volume poreux total déterminé à partir de la quantité adsorbée à P/P_o = 0.95 ; [c]Surface externe et volume des micropores calculés par la méthode-t ; [d]Volume du mésopore calculé par la différence V_{total}-$V_{micro.}$ [30].

4. Dégradation des polluants par oxydation de type Fenton avec LaFeZSM5

La validation des conditions expérimentales optimisées a été effectuée afin de vérifier les valeurs prédites par le modèle mathématique. Pour cela, ZSM5, LaZSM5, *FeZSM5*, et LaFeZSM5 ont été utilisés comme catalyseurs hétérogènes pour vérifier leur performance dans la dégradation des polluants sous les paramètres expérimentaux optimisés. Nous avons également étudié l'influence de l'H_2O_2 comme oxydant en existence de polluants. La figure 57 montre les résultats catalytiques pour l'oxydation de type Fenton pour la Tar (figure 57a) et la Caf (figure 57b), en utilisant 0.8 $g.L^{-1}$ de catalyseurs, qui sont significativement conformes aux valeurs théoriques indiquées par le

modèle. Les essais de contrôle ont été effectués en présence seulement de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 - courbes rouges), de zéolithe vierge (ZSM5 - courbes bleues) ou de catalyseur LaFeZSM5 (courbes vertes) obtenant des conversions négligeables de la Tar et de la Caf.

Lorsque H_2O_2 et les catalyseurs hétérogènes sont simultanément présents, des performances remarquablement améliorées sont obtenues, prouvant que la réaction suit un processus typique de type Fenton. Pour les composés Tar et Caf, la dégradation par oxydation de type Fenton en présence des catalyseurs hétérogènes suit la même tendance (LaZSM5 < FeZSM5 < LaFeZSM5). En ce qui concerne les catalyseurs monométalliques, des conversions plus élevées sont montrées par FeZSM5 (courbes violettes) en comparaison avec LaZSM5 (courbes orange), avec des différences beaucoup plus notables dans le cas de Tar. Ceci n'est pas surprenant, puisque le fer est un métal crucial pour les réactions de Fenton, comme déjà signalé dans d'autres travaux [15,17,18,31,32].

Fait intéressant, pour les deux polluants, le catalyseur LaZSM5 (courbes orange) montre des conversions comparables avec 34.7 % et 40.1 % pour la Tar et la caf, respectivement. A l'inverse, des différences remarquables dans la dégradation des deux polluants sont observées en présence du catalyseur bimétallique. En effet, 96.6 % de Tar a été dégradé après 180 min de réaction, avec une efficacité de minéralisation de 45.5 %, alors que seulement 51 % du Caf a été converti après 300 min, avec un degré de minéralisation comparable, 47.0 %. Les valeurs de conversion les plus élevées sont obtenues avec le catalyseur LaFeZSM5 (courbes noires), ce qui indique que l'effet synergique des deux ions métalliques et les propriétés d'acidité du ZSM5 permettent la combinaison optimale pour obtenir les meilleures performances catalytiques, en particulier dans le cas de Tar.

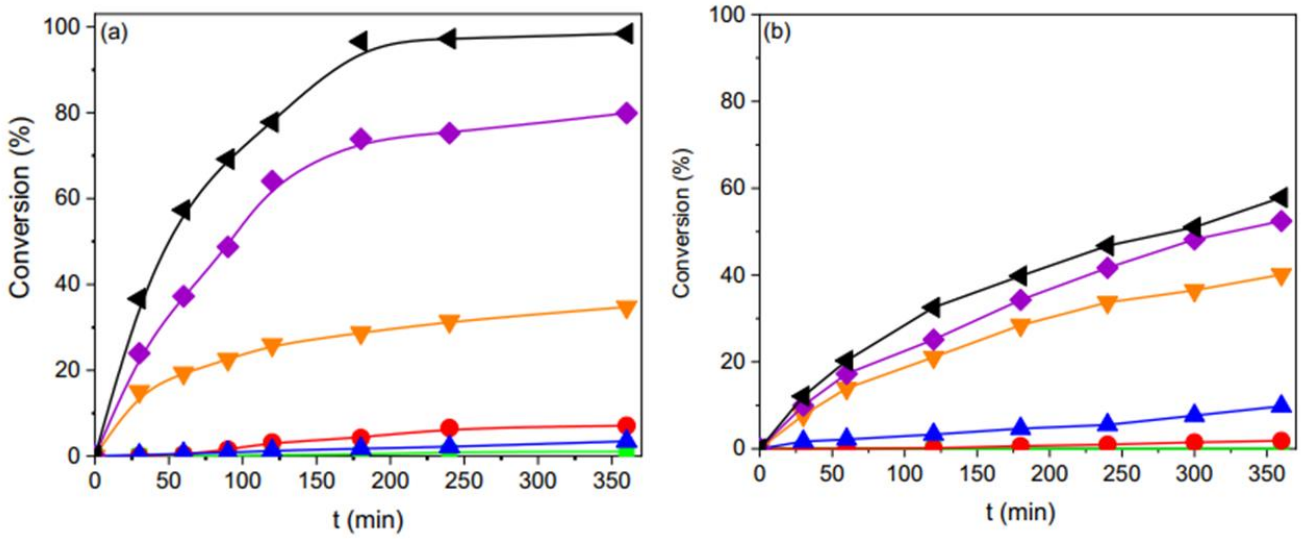


Figure 57. *Conversion de Tar(a) et Caf(b), en fonction du temps de réaction sur H_2O_2 (courbes rouges), ZSM5 (courbes bleues), LaFeZSM5 (courbes vertes), LaZSM5 + H_2O_2 (courbes orange), FeZSM5 + H_2O_2 (courbes violettes) et LaFeZSM5 + H_2O_2 (courbes noires)*

La stabilité et la réutilisabilité du meilleur catalyseur dans la dégradation de type Fenton de Tar et de Caf ont été étudiées pendant quatre cycles et à la fin de chaque cycle, en quantifiant le COT (figure 58). La figure 58a montre que le catalyseur bimétallique est très stable dans le cas de Tar, avec des conversions supérieures à 96 % et des efficacités de minéralisation importantes de 45.5 % conservées au cours des quatre cycles. A l'inverse, LaFeZSM5 perd son activité dans la dégradation de Caf, dont la conversion diminue significativement après chaque cycle de réaction (figure 58b). Cependant, le rapport Xcaf/TOC reste presque constant durant le test de réutilisation, variant entre 1.10 (cycle 1º) et 1.25 (cycle 4º), indiquant que le catalyseur conserve sa capacité de minéralisation malgré les performances de dégradation.

Des analyses FTIR et MEB/EDX du catalyseur ont été réalisées après le quatrième cycle de tests de réutilisation lors de la dégradation de Tar et de Caf. Les spectres FTIR de LaFeZSM5 avant et après les tests de recyclage sont très similaires à ceux de la zéolithe vierge, indiquant la stabilité du catalyseur pendant la dégradation de type Fenton (figure 58c), ce qui indique que la structure du catalyseur est préservée pendant la réaction. Après dégradation de Tar, l'analyse EDX confirme l'absence de phénomènes de lixiviation pour les ions métalliques La et Fe. Par contre, le spectre

EDX de LaFeZSM5 après dégradation de Caf (figure 58d), seul le fer est détecté, probablement La est lessivé. La perte des ions *La* pourrait expliquer la diminution de l'activité d'oxydation de la Caf par LaFeZSM5, alors qu'elle ne semble pas affecter l'efficacité de la minéralisation, comme le suggère la valeur constante du rapport Xcaf/TOC.

A la fin de la dégradation de Tar, aucune lixiviation de La ou Fe n'a été détectée (à l'intérieur de l'erreur expérimentale), révélant que les catalyseurs LaFeZSM5 sont stables. Cependant, après la dégradation de Caf, seul Fe a été détecté en accord avec l'analyse EDX.

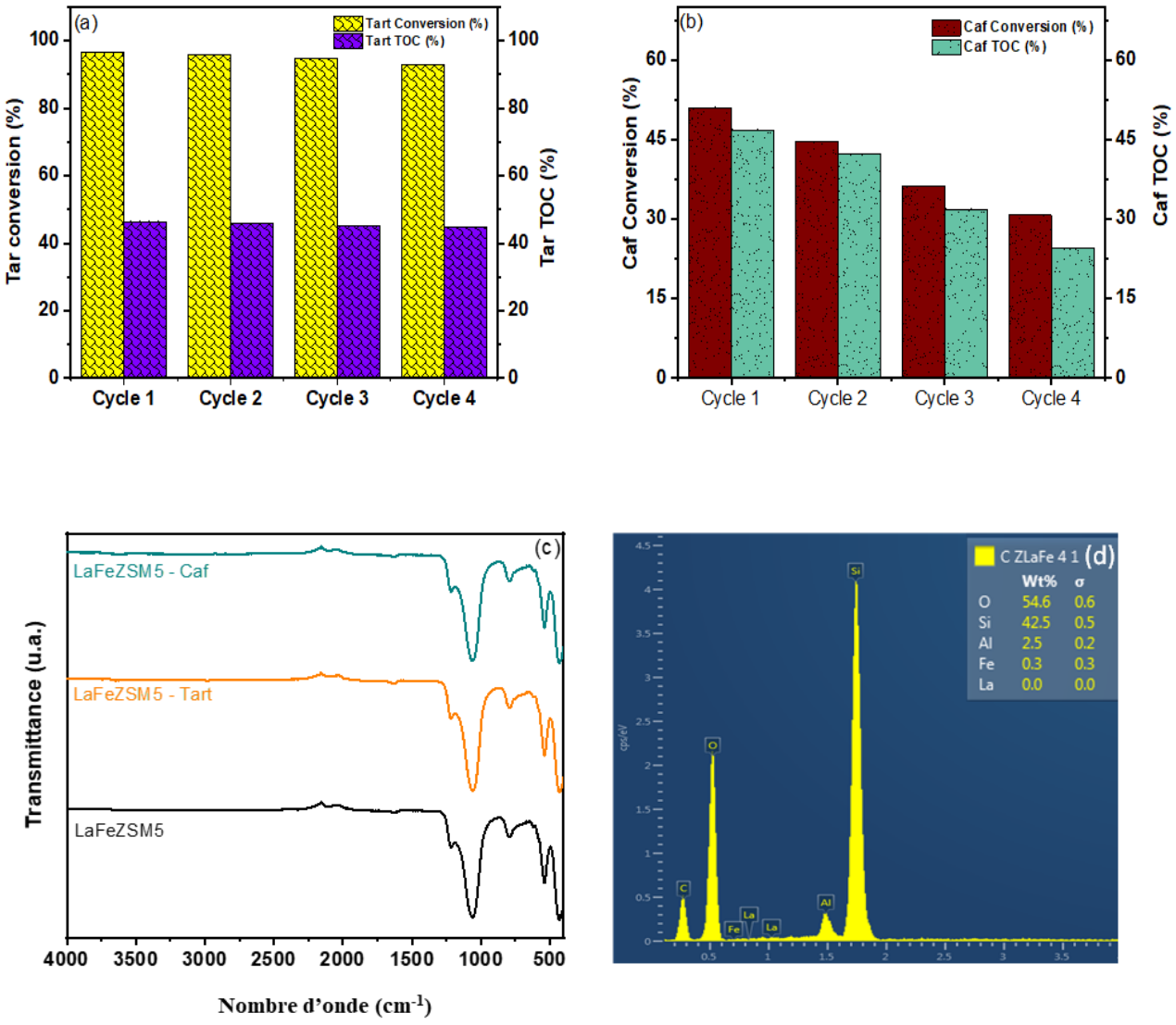


Figure 58. *Pourcentages de conversion et de COT pendant les cycles consécutifs pour Tar (a) et Caf (b) sur LaFeZSM5 ; FTIR (c) et spectres EDX à la fin du dernier cycle de Caf (d)*

III. Dégradation catalytique de la caféine par oxydation de type Electro-Fenton

L'oxydation de type Electro-Fenton a été réalisée afin d'augmenter la dégradation de la caféine à température ambiante sans utiliser de H_2O_2. La voltampérométrie cyclique (CV) enregistrée à une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$ en l'absence de Caf (lignes noires) et en présence de Caf (lignes rouges) entre +1.70 V et -1.70 V par rapport au SCE est présentée dans les figures 59a et b. En l'absence de Caf, deux processus redox ont été identifiés ; un enregistré à -0.30 vs. SCE et un à 0.56 V vs. SCE. Ces valeurs sont liées aux différentes espèces métalliques, la première étant probablement attribuée au couple La(0)/La(III) tandis que la seconde au couple Fe(II)/Fe(III) [23,33,34].

La présence d'espèces La dans l'électrode modifiée La-mordonite a également été étudié par Ismail et al [34]. Les auteurs ont mentionné qui améliore le processus d'oxydation et un pic anodique et cathodique reproductible attribué à couple redox $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ ont été observés à la surface de l'électrode (0.17/0.30 V vs. SCE), prouvant que les espèces La sont disponibles pour les processus redox [34].

L'oxydation de la Caf (100 ppm) commence à 0.8 V vs SCE correspondant à des valeurs de potentiel supérieures à celle observée pour le couple redox Fe(III)/Fe(II), ce qui suggère que la présence des deux espèces de métaux, en particulier l'espèce Fe(III) sur la surface de l'électrode améliore l'oxydation du composé. La voltampérométrie cyclique (CV) à la fin de l'électrolyse (pendant 90 min) de la Caf sur l'électrode modifiée LaFeZSM5 dans du Na_2SO_4 (0.1 M) avec une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$, suggère que l'électrode modifiée conserve ses processus redox, montrant la stabilité de l'électrode (figure 59c).

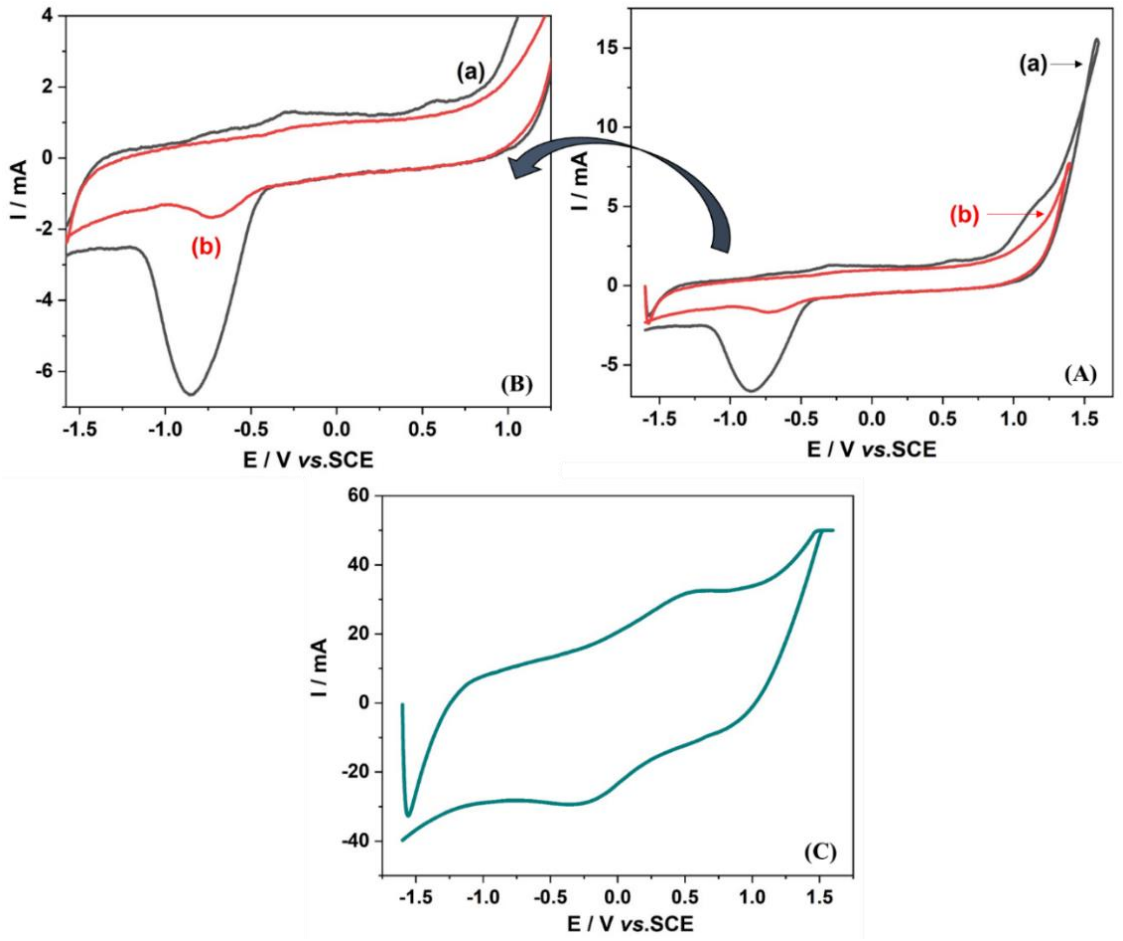


Figure 59. *Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée LaFeZSM5 enregistrés à 100 mV/s en l'absence de Caf (a) et en présence de Caf (100 ppm, b) (A, B) ; la fin de l'électrolyse Caf (100 ppm) sur l'électrode modifiée LaFeZSM5 dans Na_2SO_4 (0.1 M) (C)*

L'électrolyse de la Caf (100 ppm) sur l'électrode modifiée LaFeZSM5 à 2.0 V vs. SCE à température ambiante, montre que la dégradation du composé pur après 90 min atteint 62.4 % de conversion avec 20.8 % de minéralisation (figure 60). Nos résultats montrent que l'oxydation de type électro-Fenton augmente la dégradation de la Caf par rapport à la réaction de type Fenton (51 %, 30 ppm).

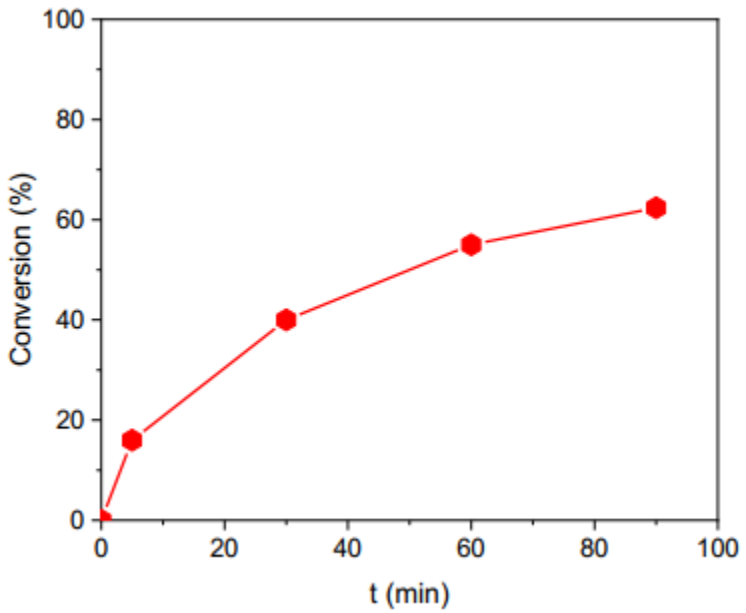


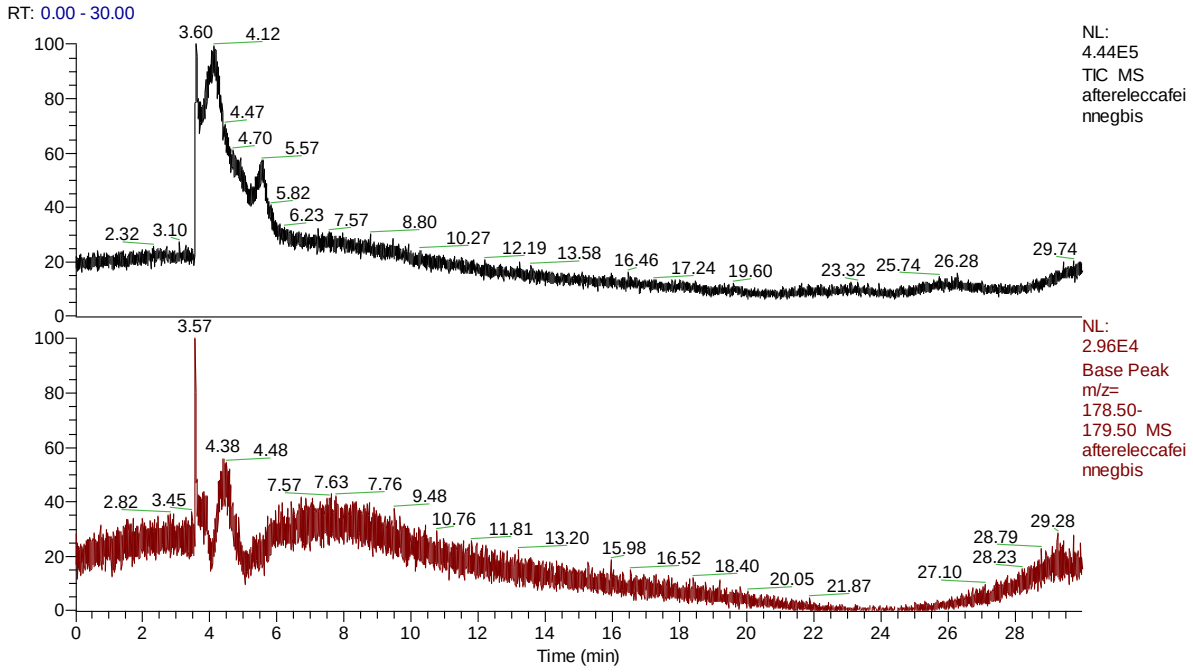
Figure 60. *L'évolution de la concentration de Caf dans l'électrode modifiée LaFeZSM5*

L'identification des produits au cours de l'électrolyse a été réalisée par analyse HPLC-ESI/MS, la concentration initiale de Caf étant de 100 ppm. Une telle analyse a permis à plusieurs composés dérivant du produit de dégradation de Caf et de suggérer la formation des produits intermédiaires jusqu'à la minéralisation. La formation des composés intermédiaires lors de la dégradation de Caf confirme que l'oxydation a été favorisée par l'électro-génération des espèces radicalaires oxygénées

[23]. Dans les deux processus de type Fenton, les agents oxydants sont les radicaux $OH^{\bullet}$ et ils sont responsables de la formation de plusieurs composés identifiés jusqu'à la minéralisation. 8 intermédiaires ont été identifiés dans les produits de l'électrolyse, dans lesquels les composés C1, C2 et C3 sont aromatiques, tandis que les composés C4 à C7 sont aliphatiques. Le poids moléculaire et la formule structurelle des produits identifiés sont présentés dans le tableau 25, et leurs spectres ESI/MS sont affichés dans la figure 61.

Certains de ces composés ont été décrits dans la littérature concernant les voies de dégradation de la caféine sur Co-MCM41 [35]. Les composés identifiés et les différentes voies sont dus à la présence de radicaux $OH^{\cdot}$ et $SO_4^{\cdot -}$ qui sont responsables de l'attaque de la double liaison N=C de la structure purine de la molécule de Caf [35]. Une voie de dégradation catalytique de la Caf sur LaFeZSM5 a pu être proposée en tenant compte des composés C1, C2, C3, C4, des acides organiques de faible poids moléculaire, conduisant à la minéralisation (figure 62).

Deux voies ont été proposées. La voie 1 est similaire à l'une des voies décrites dans [35].]. Le composé C1 est similaire à la forme hydroxylée de l'acide 1,3,7-triméthylurique, qui contient deux atomes d'oxygène supplémentaires sur la molécule Caf [35]. Dans la voie 2, un nouveau composé a été proposé, C2, issu de la perte d'un groupement méthyle dans la molécule Caf. Les deux voies se rencontrent en C3, connu comme un métabolite biologique de la Caf, [35], qui est produit à partir de C1 et C2. C3 est obtenu à partir de la voie 1 par la perte d'OH et la protonation des atomes N, CO et du groupe méthyle. Le même produit est obtenu à partir de la voie 2 par l'attaque des radicaux $OH^{\cdot}$ sur la liaison C=C. La génération de groupements carbonyle conduit à l'ouverture du cycle à six chaînons C3 [35] avec la formation de C4 qui, suite à l'ouverture totale du cycle, évolue vers les acides organiques de bas poids moléculaire (Tableau 25). Ces acides, identifiés comme acide tartronique, acide oxamique, acide oxalique et acide propionique par analyse HPLC, continuent de subir les attaques des radicaux jusqu'à la minéralisation.



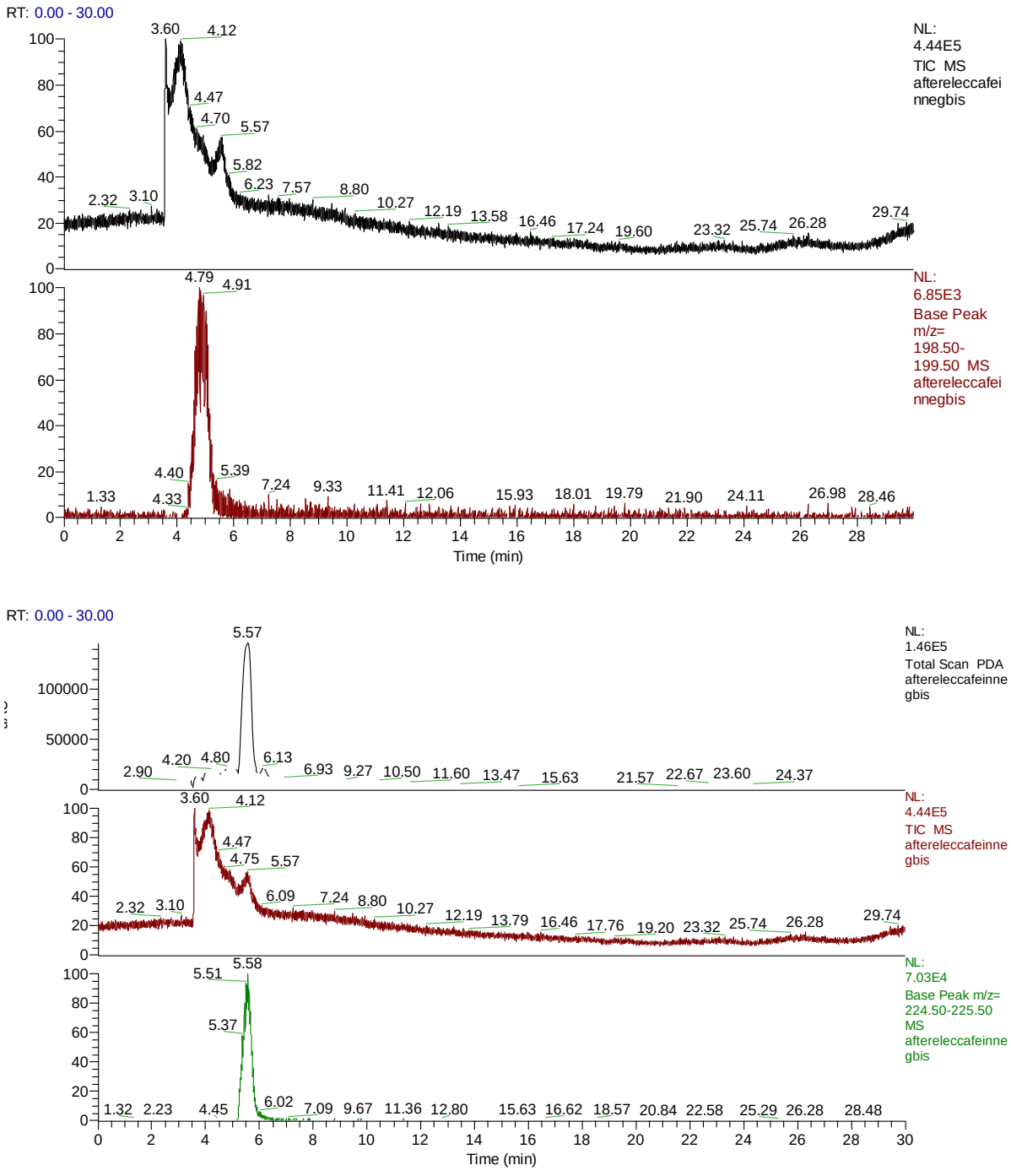
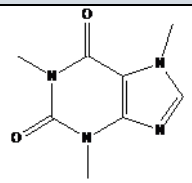
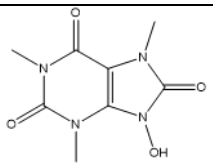
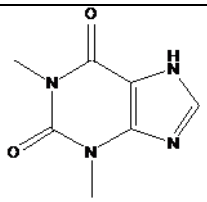
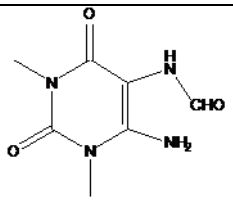
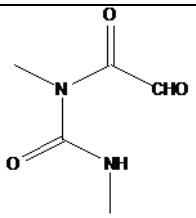
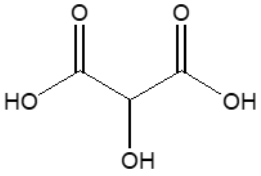
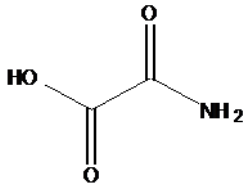
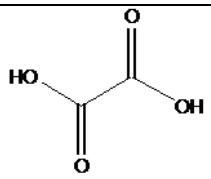
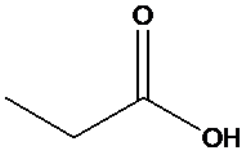


Figure 61. *Chromatogrammes HPLC-ESI/MS des produits de l'électrolyse de la Caf sur LaFeZSM5*

Tableau 25. *Résumé des composés identifiés déterminés par analyse HPLC-ESI/MS lors de la dégradation de Caf*

Composé	Masse moléculaire	Formule structurale
Caf	194	
C1	226	
C2	180	
C3	198	
C4	144	
Acide tartronique	120	

Acide oxamique	89	
Acide oxalique	90	
Acide propionique	74	

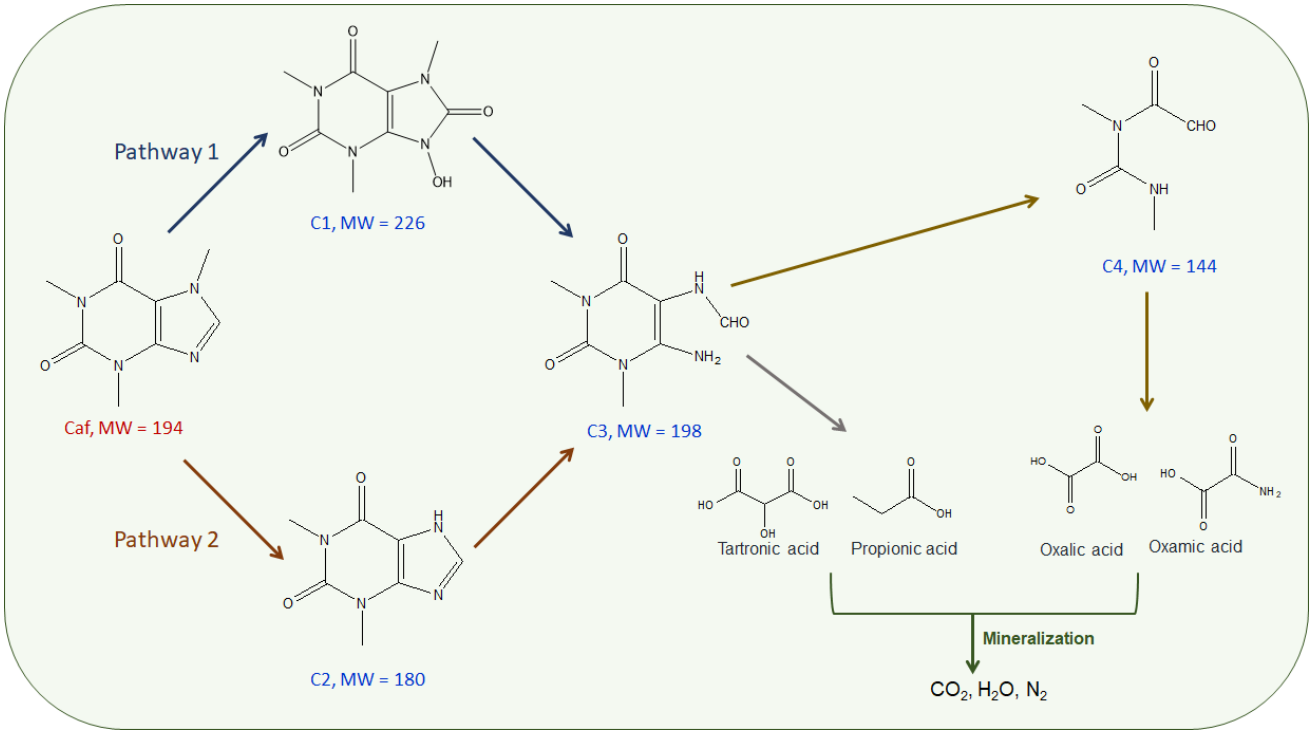


Figure 62. *Proposition de dégradation de type Fenton de la molécule Caf par LaFeZSM5*

Conclusion

Trois catalyseurs hétérogènes basés sur des ions de lanthane(III) et de fer(III) ion-échangés en deux structures zéolitiques et une argile naturelle du Maroc ont été évalués dans des processus de type Fenton afin de dégrader deux polluants, la Tartrazine (Tar) et la caféine (Caf). L'effet des différents paramètres expérimentaux sur la dégradation des deux polluants a été déterminé par le modèle de Box-Behenken et une efficacité catalytique élevée a été obtenue avec 96.6 % et 51.0 % de dégradation de Tar et de Caf, respectivement, en présence de LaFeZSM5. Ce dernier, présente le meilleur catalyseur avec des taux de minéralisation plus élevés dans l'oxydation de type Fenton avec 45.5 % pour la Tar et 47.0 % pour la Caf. La dégradation de la Caf a été améliorée par l'oxydation de type électro-Fenton avec 62.4 % de conversion après 90 min sur l'électrode LaFeZSM5 modifiée. Le taux de conversion des polluants le plus élevée obtenu par le processus de type Fenton, mis en évidence l'importance de la validation des conditions expérimentales optimisées par les modèles mathématiques.

Références

[1] B. Zheng, J. Fan, B. Chen, X. Qin, J. Wang, F. Wang, R. Deng, X. Liu, Rare-Earth Doping in Nanostructured Inorganic Materials, Chem. Rev. 122 (2022) 5519–5603. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00644.

[2] Y. Xin, H. Liu, Study on mechanism of photocatalytic performance of La-doped TiO2/Ti photoelectrodes by theoretical and experimental methods, J. Solid State Chem. 184 (2011) 3240–3246. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.017.

[3] L. Wang, Y. Ma, Y. Wang, S. Liu, Y. Deng, Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst, Catal. Commun. 12 (2011) 1458–1462. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.027.

[4] Y. Wei, S. Zhang, S. Yin, C. Zhao, S. Luo, C.T. Au, Solid superbase derived from lanthanum-magnesium composite oxide and its catalytic performance in the knoevenagel condensation under solvent-free condition, Catal. Commun. 12 (2011) 1333–1338. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.010.

[5] X. Zheng, H. Lin, J. Zheng, X. Duan, Y. Yuan, Lanthanum oxide-modified Cu/SiO2 as a high-performance catalyst for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol, ACS Catal. 3 (2013) 2738–2749. https://doi.org/10.1021/cs400574v.

[6] L. Li, X. Wang, Y. Zhang, Enhanced visible light-responsive photocatalytic activity of LnFeO 3 (Ln = La, Sm) nanoparticles by synergistic catalysis, Mater. Res. Bull. 50 (2014) 18–22. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.027.

[7] J. Liu, Z. Zhao, C. ming Xu, A. jun Duan, Simultaneous removal of NOx and diesel soot over nanometer Ln-Na-Cu-O perovskite-like complex oxide catalysts, Appl. Catal. B Environ. 78 (2008) 61–72. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.001.

[8] P. Chen, B. Lei, X. Dong, H. Wang, J. Sheng, W. Cui, J. Li, Y. Sun, Z. Wang, F. Dong, Rare-earth single-atom La-N charge-transfer bridge on carbon nitride for highly efficient

and selective photocatalytic CO2 reduction, ACS Nano. 14 (2020) 15841–15852. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c07083.
[9] E.F. Sousa-Aguiar, F.E. Trigueiro, F.M.Z. Zotin, The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts, Catal. Today. 218–219 (2013) 115–122. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.021.
[10] T. V. Malleswara Rao, X. Dupain, M. Makkee, Fluid catalytic cracking: Processing opportunities for Fischer-Tropsch waxes and vegetable oils to produce transportation fuels and light olefins, Microporous Mesoporous Mater. 164 (2012) 148–163. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.016.
[11] O.D. Mante, F.A. Agblevor, S.T. Oyama, R. McClung, The effect of hydrothermal treatment of FCC catalysts and ZSM-5 additives in catalytic conversion of biomass, Appl. Catal. A Gen. 445–446 (2012) 312–320. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.039.
[12] L. Chen, D. Zhang, Y. Chen, F. Liu, J. Zhang, M. Fu, J. Wu, D. Ye, Porous stainless-steel fibers supported CuCeFeOx/Zeolite catalysts for the enhanced CO oxidation: Experimental and kinetic studies, Chemosphere. 291 (2022) 132778. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132778.
[13] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, Environ. Int. 75 (2015) 33–51. https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027.
[14] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem, Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst, J. Colloid Interface Sci. 490 (2017) 859–868. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.085.
[15] B.L.C. Santos, P. Parpot, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, E. Rombi, A.M. Fonseca, I.C. Neves, Fenton-type bimetallic catalysts for degradation of dyes in aqueous solutions, Catalysts. 11 (2021) 32. https://doi.org/10.3390/catal11010032.
[16] A. Tabasum, M. Zahid, H.N. Bhatti, M. Asghar, Fe3O4-GO composite as efficient heterogeneous photo-Fenton's catalyst to degrade pesticides, Mater. Res. Express. (2018) 11–14. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae6ab.
[17] M.L. Rache, A.R. García, H.R. Zea, A.M.T. Silva, L.M. Madeira, J.H. Ramírez, Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-Kinetics with a model based on the Fermi's equation, Appl. Catal. B Environ. 146 (2014) 192–200. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.028.
[18] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, Water Res. 40 (2006) 641–646. https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.021.
[19] C.R. Reddy, Y.S. Bhat, G. Nagendrappa, B.S. Jai Prakash, Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy, Catal. Today. 141 (2009) 157–160. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.004.
[20] H. V. Lee, J.C. Juan, Y.H. Taufiq-Yap, Preparation and application of binary acid-base CaO-La2O3 catalyst for biodiesel production, Renew. Energy. 74 (2015) 124–132. https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.017.
[21] P. Peixoto, J.F. Guedes, E. Rombi, A.M. Fonseca, C.A. Aguiar, I.C. Neves, Metal Ion-Zeolite Materials against Resistant Bacteria, MRSA, Ind. Eng. Chem. Res. 60 (2021) 12883–12892. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01736.
[22] C.M.A.S. Freitas, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, A.M. Fonseca, M.F.R. Pereira, I.C. Neves, Highly efficient reduction of bromate to bromide over mono and bimetallic ZSM5 catalysts,

Green Chem. 17 (2015) 4247–4254. https://doi.org/10.1039/c5gc00777a.
[23] Z. Bencheqroun, N.E. Sahin, O.S.G.P. Soares, M.F.R. Pereira, H. Zaitan, M. Nawdali, E. Rombi, A.M. Fonseca, P. Parpot, I.C. Neves, Fe (III) -exchanged zeolites as efficient electrocatalysts for Fenton-like oxidation of dyes in aqueous phase, J. Envuronmental Chem. Eng. 10 (2022) 107891. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107891.
[24] J.C. Villalba, V.R.L. Constantino, F.J. Anaissi, Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization, J. Colloid Interface Sci. 349 (2010) 49–55. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.057.
[25] X. Xu, Y. Ding, Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, S. Zhang, M. Yang, Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, Polym. Degrad. Stab. 94 (2009) 113–123. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.09.009.
[26] F. Costa, C.J.R. Silva, M.M.M. Raposo, A.M. Fonseca, I.C. Neves, A.P. Carvalho, J. Pires, Synthesis and immobilization of molybdenum complexes in a pillared layered clay, Microporous Mesoporous Mater. 72 (2004) 111–118. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.04.003.
[27] O.S.G.P. Soares, L. Marques, C.M.A.S. Freitas, A.M. Fonseca, P. Parpot, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, I.C. Neves, Mono and bimetallic NaY catalysts with high performance in nitrate reduction in water, Chem. Eng. J. 281 (2015) 411–417. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.093.
[28] M. Saidian, L.J. Godinez, M. Prasad, Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks), J. Nat. Gas Sci. Eng. 33 (2016) 1095–1106. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.05.064.
[29] C. Ferreira, A. Araujo, V. Calvino-Casilda, M.G. Cutrufello, E. Rombi, A.M. Fonseca, M.A. Bañares, I.C. Neves, Y zeolite-supported niobium pentoxide catalysts for the glycerol acetalization reaction, Microporous Mesoporous Mater. 271 (2018) 243–251. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.010.
[30] N. Vilaça, R. Amorim, A.F. Machado, P. Parpot, M.F.R. Pereira, M. Sardo, J. Rocha, A.M. Fonseca, I.C. Neves, F. Baltazar, Potentiation of 5-fluorouracil encapsulated in zeolites as drug delivery systems for in vitro models of colorectal carcinoma, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 112 (2013) 237–244. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.07.042.
[31] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 557–572. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011.
[32] K.A. Sashkina, E. V. Parkhomchuk, N.A. Rudina, V.N. Parmon, The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability, Microporous Mesoporous Mater. 189 (2014) 181–188. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.033.
[33] M. Ferreira, N.E. Sahin, A.M. Fonseca, P. Parpot, I.C. Neves, Oxidation of pollutants via an electro-Fenton-like process in aqueous media using iron-zeolite modified electrodes, New J. Chem. 45 (2021) 12750–12757. https://doi.org/10.1039/d1nj01077h.
[34] A. Ismail, A. Kawde, O. Muraza, M.A. Sanhoob, A.R. Al-Betar, Lanthanum-impregnated zeolite modified carbon paste electrode for determination of Cadmium (II), Microporous Mesoporous Mater. 225 (2016) 164–173. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.023.
[35] F. Qi, W. Chu, B. Xu, Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxymonosulfate, Appl. Catal. B Environ. 134–135 (2013) 324–332. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.038.

Conclusion générale

Ce travail vise à évaluer le processus d'adsorption et d'oxydation catalytique tels que l'oxydation par voie humide catalysée (CWPO ou OVHC), la réaction de type Fenton et type Electro-Fenton pour la dégradation des polluants organiques en milieu aqueux, puisque la source de pollution de l'eau comme les colorants (textile, alimentaires et médicament) sont une des classes problématique des polluants dans l'environnement. Différents supports solides ont été utilisés comme adsorbants et comme supports catalytiques pour préparer des catalyseurs hétérogènes monométalliques et bimétalliques par la méthode d'imprégnation de divers métaux et par la méthode d'ion-échange. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques pour mieux comprendre le comportement de l'activité catalytique des catalyseurs préparé.

Les résultats présentent que le processus d'adsorption se déroule rapidement, atteignant l'équilibre à 90 et 160 min pour M1 (88 %) et M2 (79 %) de DCO, respectivement. Les deux matériaux montrent une plus grande affinité pour le Cr (39 %) et une plus faible affinité pour le Cu (28 %). Comme la toxicité dépend de la concentration des polluants dans les solutions, le taux de germination augmente à faible concentration de polluants. Ces résultats confirment l'efficacité du processus d'adsorption par ces matériaux pour éliminer ce type de polluants organiques et réduire considérablement leur toxicité. Un modèle cinétique de pseudo second ordre fournit le meilleur ajustement aux données expérimentales d'adsorption. Même si le test des cycles d'adsorption-désorption démontre que les deux matériaux ne peuvent pas être utilisés plusieurs fois, ils restent des adsorbants rentables, compte tenu du haut rendement d'adsorption atteint. Un autre atout que garantissent ces deux adsorbants est la possibilité d'éliminer différents types de composés organiques et de métaux lourds ayant un potentiel attractif à la surface des adsorbants.

Les résultats présentent dans la deuxième étude que l'augmentation de la masse du catalyseur et la concentration du colorant Vert de Méthyle (VM) a conduit à une augmentation de l'efficacité de dégradation catalytique, tandis que l'augmentation de la concentration initiale et du volume de peroxyde d'hydrogène et de la température a diminué l'efficacité de conversion par la formation de O_2 ou $HOO^{\bullet}$. Enfin, Les expériences d'oxydation par voie humide catalysée (CWPO) ont montré que les catalyseurs Cu-M2 à 2.5% ont l'activité catalytique maximale pendant la dégradation du colorant Vert de méthyle (VM : 100 $mg.L^{-1}$). La présence de cuivre sur le support

M2 améliore les radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel après le contact avec H_2O_2, augmentant ainsi la conversion catalytique du M2 brut. Les conditions optimales montrant une conversion catalytique importante du colorant VM (95 %) à 2.5 % de teneur de cuivre, 139.10^{-3} $mol.L^{-1}$ H_2O_2, température de 40 °C et à pH 6.0 pendant 30 min comme temps de réaction. Vu la simplicité et la flexibilité du procédé synthétique, nous pouvons suggérer de considérer l'imprégnation instantanée de divers métaux (le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le zinc (Zn)) sur d'autres matériaux naturels avec ou sans traitement préalable, afin d'améliorer l'efficacité de CWPO de ces catalyseurs vis-à-vis des molécules les plus complexes.

Plusieurs catalyseurs de Copper Nickel (Cu-Ni) ont été appliqués à l'argile jaune (YC) avec différents rapports pondéraux de Cu et Ni, afin d'explorer le rôle des deux métaux pendant le processus d'oxydation catalytique CWPO. La molécule de caféine (Caf) a été utilisée dans cette étude comme un polluant persistant et difficilement éliminable à éliminer d'une solution aqueuse dans un réacteur discontinu. Une méthodologie de surface de réponse basée sur la conception Box-Behnken (BBP) a été utilisée avec une conception factorielle à trois niveaux, en vue d'une optimisation des effets de trois facteurs significatifs : cuivre imprégné (%), température (20-60 °C) et dosage de H_2O_2 ($8.2\times10^{-2} – 24.6\times10^{-2}$ $mol.L^{-1}$) qui influencent le processus de CWPO. L'analyse des variances (ANOVA) démontre que le modèle de Box-Behnken (BBD) était valide et que la conversion de 40 $mg.L^{-1}$ de la caféine (Caf) a atteint 86.16 % et la valeur finale de minéralisation COT plus de 68.85 %, lorsque le dosage de H_2O_2 était égal à 0.15 $mol.L^{-1}$, que le cuivre était imprégné (10 %) et que la température atteignait 60 °C durant 120 min. Aussi, la régénération des cycles du catalyseur dans les conditions optimales, a indiqué une plus grande stabilité jusqu'à quatre cycles sans une réduction considérable de sa performance de conversion. Les tests de germination basé sur l'utilisation de grains de maïs indiquent une faible toxicité après le processus d'oxydation CWPO et confirmé la possibilité de réutiliser les eaux usées textiles traitées pour irriguer les plantes des jardins urbains. Un autre avantage de l'utilisation de cette argile modifiée est sa possibilité d'éliminer différents types de composés organiques.

La dernière étude qui présente la dégradation de la Tartrazine (E102) et la caféine par l'oxydation catalytique de type Fenton utilisant le plan d'expériences. D'autre part, pour augmenter la conversion de la Caf, une électrode zéolitique modifiée a été utilisée pour l'oxydation de type Electro Fenton sans H_2O_2 à température ambiante, les polluants ont été sélectionnés en raison de

leur présence dans plusieurs produits commerciaux de consommation quotidienne. Le modèle BBD a indiqué que les conditions catalytiques optimales pour une réaction de type Fenton avec une concentration initiale de polluant de 30 ppm à pH 3.0 étaient T = 40 ºC et 90 mM de H_2O_2. Les valeurs de conversion maximales atteintes avec le meilleur catalyseur. LaFeZSM5, étaient de 96.6 % pour la Tar après 180 min et de 51.0 % pour la Caf après 300 min de réaction avec des taux de minéralisation plus élevés 45.5 % et 47.0 % pour la Tar et la Caf, respectivement. La conversion plus élevée obtenue dans ce travail par des processus de type Fenton pour la dégradation des polluants dans l'eau a mis en évidence l'importance de la validation des conditions expérimentales optimisées par des modèles mathématiques. Ainsi, l'oxydation de type électro-Fenton est une technologie émergente de dégradation de la caféine utilisant 100 ppm de concentration initiale et sans H_2O_2 à température ambiante. Le résultat a indiqué que le taux d'oxydation s'est avéré plus élevé (62.4 %) pendant 90 min et 20.8 % de COT en présence des mêmes catalyseurs bimétalliques (LaFeZSM5). Enfin, une voie plausible de conversion de la caféine par $HO^{\bullet}$ a été suggérée en fonction des intermédiaires détectés par HPLC-MS.

Tous les résultats obtenus de ce travail donnent la motivation pour continuer la recherche et s’étalent sur plusieurs perspectives et prévisions pour un développement futur des matériaux catalytiques ainsi que pour une éventuelle étude de la dégradation d’autres molécules organiques plus complexes, plus nuisibles et pourquoi pas tester une eau usée réelle, non seulement par des procédés batch, mais aussi par des procédés en colonne à l'échelle pilote.