

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études
Présenté pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Sciences et Génie de l'Environnement
Option: Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

***Contribution à l'étude de l'adsorption et
la photodégradation solaire de deux
colorants cationiques***

Présenté par:

Laouici Amani
Boumaza leila

Encadré par:

Dr Rouibah Karima
Dr Fatima Zohra Akika

Promotion 2020/2021



Dédicaces Amani

A mon cher père Foudil

A ma chère mère Linda

A mes sœurs Zineb, Anfal, Nouna

Et mon frère Abdelfateh

A toute ma famille

A tous mes amis et camarades

A mon encadrante Mme K. Rouihak

et mon co-encadrante Mme F.Z. Akika

A mon binôme Leila

A tous mes enseignants

A tous ceux qui m'ont aidée, de près

ou de loin, pour réaliser ce travail

A tous ceux que j'aime...

Ce mémoire leur est dédié

Dédicaces

A mon très cher père

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin.

J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

A ma très chère mère

Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous m'avez aidée et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mon mari Nasreddine Pour l'amour et l'affection qui nous unissent. Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragée, incitée à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu.

Je prie Dieu le tout puissant de préserver notre attachement mutuel, et d'exaucer tous nos rêves.

A mes Sœurs DOUNIA, AYA, SOUHILA

Aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et ma gratitude de vous avoir comme sœurs. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans vous, vous comptez énormément pour moi, je n'oublierais jamais vos encouragements et vos soutien le long de mes études, je vous souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.

A ma fille, mon trésor le plus précieux, Si tu savais comme tu me rends heureuse, je suis une autre femme depuis ta naissance, Tu ne sais pas encore la force que tu détiens, Qui me rend plus forte au quotidien, pour l'éternité je vivrais, Dans le seul but de t'aimer. JE T'AIME MA LOULI.

A mes chères amies AMIRA, LAMIS, ILHEM et AMANI : En souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité.

Remerciements

Nous commençons par remercier Dieu pour nous avoir données le courage et la volonté pour mener à terme ce travail.

*Nous voudrions présenter nos sincères remerciements à notre encadrante, **Dr. KARIMA ROUIBAH**, pour sa disponibilité et sa patience et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion. Nos sincères remerciements vont également à notre Co-encadrante, **Dr. AKIKA FATIMA ZOHRA**, pour sa disponibilité et son orientation.*

*Nous exprimons notre gratitude et nos remerciements au **Pr. Rida Kamel** qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.*

*Nos plus vifs remerciements sont adressés au **Dr. Benhamada Nora** pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'examiner et de juger ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à l'égard du **Pr. Benhamideche Sonia** de l'Université de Skikda pour sa précieuse aide.*

*Nous remercions également le responsable des laboratoires de Chimie au niveau de notre Faculté **Mr Boubelout Riad** ainsi que toute personne ayant apporté son aide au niveau de nos laboratoires.*

Nos remerciements sont également adressés aux personnels des laboratoires de Chimie et de Physique de la Faculté SEI.

Bien évidemment, ce mémoire n'aurait pu voir le jour sans l'enseignement de qualité reçu tout au long de notre formation. Nous remercions donc très sincèrement tous les enseignants du département de Génie des Procédés et les personnes qui ont contribué par leurs conseils grâce à leurs compétences, à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous souhaitons remercier nos familles. Elles ont toujours cru en nous. Elles nous ont toujours soutenues au fil des années. Ce soutien sans faille est l'élément le plus précieux à nos yeux.

Table de matières

I	Introduction	1
	Chapitre I: Etude Bibliographique	
I.1.	La pollution de l'eau.....	3
I.2.	La pollution organique	3
I.3.	Généralités sur les colorants	4
I.3.1.	Définition d'un colorant	4
I.3.2.	Classification des colorants.....	4
	a) Les colorant cationiques	4
	b) Les colorants anioniques	4
	c) Les colorants azoïques	5
I.3.3.	Impact des colorants sur l'environnement	6
	a) L'eutrophisation	6
	b) La sous-oxygénation	6
	c) La couleur, la turbidité, l'odeur	6
I.3.4.	Méthodes de traitement des colorants (action curative)	7
I.4.	les Procédés d'oxydation avancée	8
I.4.1.	Définition	8
I.4.2.	Les radicaux hydroxyls	8
I.4.3.	Classification des procédés d'oxydation avancée	9
	a) Les procédés d'oxydation homogène	9
	b) La photolyse homogène UV	9
	c) La photocatalyse hétérogène	9
	d) La radiolyse	9
	e) Les procédés électrochimiques d'oxydation	9
	f) Procédés électriques et sonochimiques	10
I.4.3.1	La photocatalyse hétérogène	10
I.4.3.2.	Principe de la photocatalyse hétérogène	11
I.4.3.3.	Choix du photocatalyseur	13

I.4.3.4.	Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique.....	13
I.4.3.5.	Domaines d'application de la photo catalyse hétérogène	14
I.5.	Généralités sur l'adsorption	15
I.5.1.	L'adsorption physique (ou physisorption)	16
I.5.2.	l'adsorption chimique (la chimisorption)	16
I.5.3.	Description du mécanisme d'adsorption.....	17
	a) la diffusion externe	17
	b) La diffusion interne.....	17
	c) La diffusion de surface	18
	d) L'adsorption	18
I.5.4.	Modélisation de la cinétique d'adsorption	18
I.5.5.1.	Modèle cinétique du pseudo premier ordre PS1	18
I.5.5.2.	Modèle de pseudo second ordre PS2	19
I.5.6.	Les Isothermes d'adsorption	20
I.5.7.	Modélisation des isothermes d'adsorption	21
	a) Isotherme de Langmuir	21
	b) Isotherme de Freundlich	22
	c) Isotherme d'Elovich	22
	d) L'isotherme de Temkin	23
	e) Isotherme de Dubinin-Radushkevich	23

Chapitre II.Méthodes et procédures expérimentales

	Introduction	25
II .1	Caractérisation du semi-conducteur	25
II .1 .1.	Principe de l' analyse par DRX	25
II .1 .2.	Appareillage	26
II.2.	Polluants étudiés	27
	a) Le Vert de Méthyle (VM)	27
	b) Le Cristal violet (CV)	28
	c) Préparation des solutions	28

II.3.	Déroulement des expériences d'adsorption	28
II.4.	Dégradation photocatalytique sous lumière solaire	29
II.5.	Dosage des colorants par spectrophotométrie UV-visible	29
II.5.1.	Loi de Beer –Lambert	29
II.5.2.	Spectres UV – visible des polluants	30
II.5.3.	Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage)	32

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1	Caractérisation de $ZnFe_2O_4$	34
III.2	Etude de l'adsorption du VM sur $ZnFe_2O_4$	35
III.2.1	Etude de la cinétique d'adsorption	35
III.2.2	Effet du pH	35
III.2.3	Influence du rapport solide/liquide $r_{s/l}$	37
III.2.4	Influence de la température	37
III.2.5	Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM	38
III.2.6	Etude de l'isotherme d'adsorption	41
III.3	Etude de l'adsorption du Cristal violet (CV) sur $ZnFe_2O_4$	44
III.3.1	Effet de la température sur l'adsorption du CV	45
III.3.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV	46
III.3.3	Etude de l'isotherme d'adsorption du CV	49
III.4.	Essai de la photodégradation du VM et CV sous irradiation solaire.....	53
Conclusion		57

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1:Caractéristiques du radical HO•.....	9
Figure I.2:Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles HO•.....	10
Figure I.3:Principe générale de la photocatalyse hétérogène.....	12.
Figure I.4:Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène.....	14
Figure I.5:Les Différentes applications industrielles du dioxyde de titane.....	15
Figure I.6:Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	16
Figure I.7:Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.....	17
Figure I.8:Schéma représentant le mécanisme d'adsorption.....	18
Figure I.9: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	20

Chapitre II

Figure II.1:Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X.....	26
Figure II.2:Diffractomètre Bruker D8 Advance.....	27
Figure II.3:Structure chimique du Vert de Méthyle.....	27
Figure II.4:Structure chimique du cristal violet.....	28
Figure II.5: Spectrophotomètre UVILINE 9600.....	30
Figure II.6:Spectre UV-visibl du VM	31
Figure II.7: Spectre UV-visibl de CV	31
Figure II.8:Effet du pH sur la longueur d'onde du vert de méthyle.....	31
Figure II.9:Effet du pH sur la longueur d'onde du cristal violet.....	32...
Figure II.10:Courbe d'étalonnage du VM	33
Figure II.11: Courbe d'étalonnage du CV	33

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogramme du catalyseur ZnFe ₂ O ₄ calciné à 900°C.....	34
Figure III.2: Cinétique d'adsorption du VM sur ZnFe ₂ O ₄	35
Figure III.3: Effet du pH sur l'adsorption du VM.....	36
Figure III.4: Effet de la masse sur l'adsorption du VM.....	37
Figure III.5:Effet de la température sur l'adsorption du VM	38
Figure III.6:Modèle de PS1 (adsorption du VM).....	39
Figure III.7:Modèle de PS2 (adsorption du VM).....	40
Figure III.8:Isotherme d'adsorption du VM sur ZnFe ₂ O ₄	42
Figure III.9:Linéarisation du modèle de Langmuir 2(adsorption du VM).....	42
Figure III.10 :Linéarisation du modèle de Freundlich(adsorption du VM).....	43
Figure III.11 :Linéarisation du modèle de Temkin(adsorption du VM)	43
Figure III.12:Cinétique d'adsorption du CV	45
III.13:l'effet de température sur l'adsorption du CV.....	46
figure III.14: modèl de PS1 de l'adsorption de CV.....	47
figure III.15 :modèl de PS2 de l'adsorption de CV	48
figure III.16 :isotherme d'adsorption de CV.....	50
figure III.17:l'iénarisation de modèl de langmuir I.....	50
figureIII.18 : l'iénénrasitaion de modèl langmuir II.....	51
figureIII.19: l'iénéarisation de modèl de freundlich.....	51
figureIII.20:l'inéarisation de modèl de temkin.....	52
figureIII.21:cénitique de la photodégradation de VM.....	54
figureIII.22:c'énitique de la photodégradation de CV.....	55

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante	4
Tableau I.2 : Classification tinctoriales des colorants	5.
Tableau I.3 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse hétérogène	13
Tableau III-1: Effet du pH sur l'adsorption du VM	35
Tableau III-2 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM	41
Tableau III-3 : Constantes des isothermes d'adsorption du VM sur ZnFe ₂ O	44
Tableau III- 4: Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV	49
Tableau III-5: Constantes des isothermes d'adsorption du CV sur ZnFe ₂ O ₄	53
Tableau III.6 : Résultats des modèles cinétiques de la photo dégradation du VM et du CV	56

Liste des Abréviations

	Signification
POA	Procédé d'oxydation Avancée
DRX	Diffraction des rayon X
UV	Ultra-violet
VM	Vert de méthyle
CV	Cristal violet
BV	Bande de valance
BC	Bande de conduction
e⁻/h⁺	Paire électron/tous
r_{s/l}	Rapport solide liquide
PS1	Pseudo premier ordre
PS2	Pseudo second ordre

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la photo dégradation catalytique de deux colorants cationiques (Le Vert de méthyle et le Cristal violet) sous irradiation solaire, par l'oxyde métallique $ZnFe_2O_4$ synthétisé par coprécipitation puis caractérisé par DRX. L'étude de l'adsorption des colorants sur le semi-conducteur a montré une meilleure affinité du catalyseur vis-à-vis du Vert de méthyl et a indiqué que le phénomène dépend de la concentration initiale, du pH, de la masse du catalyseur et de la température. De plus, Les isothermes d'adsorption ont été étudiées. La photodégradation solaire des deux colorants par $ZnFe_2O_4$ a donné un rendement photocatalytique égal à 81 et 41.7% respectivement pour le Vert de méthyle et le Cristal violet.

Mots clés : Photocatalyse solaire, $ZnFe_2O_4$, Adsorption, Vert de méthyle, Cristal violet.

Abstract

The aim of this work is to study the catalytic photodegradation of two cationic dyes (Methyl green and Crystal violet) under solar irradiation, by metal oxide ZnFe_2O_4 synthesized by coprecipitation and characterized by XRD. The study of dyes adsorption on the semiconductor showed a better affinity of the catalyst towards Methyl green and indicated that the phenomenon depends on the initial concentration, the pH, the mass of the catalyst and the temperature. In addition, adsorption isotherms were investigated. The solar photodegradation of the two dyes by ZnFe_2O_4 gave a photocatalytic yield equal to 81 and 41.7% respectively for Methyl green and Crystal violet.

Keywords: Solar photocatalysis, ZnFe_2O_4 , Adsorption, Methyl green, Crystal violet.

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة التحلل الضوئي التحفيزي لاثنين من الاصباغ الكاتيونية (الميثيل الأخضر و البنفسجي الكريستالي) تحت الإشعاع الشمسي, بواسطة الاكسيد $ZnFe_2O_4$ نم تحضيره عن طريق الترسيب و تميزه بواسطة DRX . أظهرت دراسة امتزاز الأصباغ على شبه الناقل تقاربا أفضل مع الميثيل الأخضر بالإضافة الى ذلك فان ظاهرة الامتزاز تتعلق بالتركيز الاولي درجة الحموضة كتلة المحفز و درجة الحرارة تمت ايضا دراسة ازوتارمات الامتزاز الاصباغ اعطى التحلل الضوئي الشمسي للصبغتين بواسطة $ZnFe_2O_4$ مردودا تحفيز ضوئي يساوي 81 و 41.7 % على التوالي للاخضر الميثيل و البنفسجي الكريستالي.

الكلمات المفتاحية : التحفيز الضوئي الشمسي, $ZnFe_2O_4$, الامتزاز, الميثيل الأخضر , البنفسجي الكريستالي.

*« Certes, il y'a des travaux pénibles ;
mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à compenser
nos douleurs ? »*

Jean de la bruyère



Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution est définie comme la dégradation de l'environnement par des substances naturelles, chimiques ou radioactives. Bien que son origine puisse être naturelle, elle est principalement le résultat d'activités humaines. Elle peut toucher l'air, les sols et l'eau, or ces milieux sont indispensables à la survie de l'être humain et doivent être préservés. Ainsi, des normes fixant les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives ont été établies [1].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (textile, agroalimentaire, papeterie, plastique, cosmétiques...) et sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies, en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels [1].

Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydation chimique ...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse [2]. Parmi les techniques de traitement des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Les avantages principaux de cette méthode sont : le faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluant dégradable et la forte efficacité de la dégradation des polluants [2].

Le présent travail est une modeste contribution à la protection de l'environnement. Nous nous sommes intéressées à l'adsorption de deux colorants, en l'occurrence le Vert de méthyle et le Cristal violet, sur un catalyseur ($ZnFe_2O_4$) préparé par Coprécipitation, puis à leurs dégradations sous irradiations solaires.

La progression de cette étude s'étale sur trois chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur les colorants, les procédés d'oxydation avancée POA, la photocatalyse et les phénomènes d'adsorption.

Introduction Générale

- Le deuxième chapitre décrit toutes les méthodes et procédures expérimentales utilisées dans cette étude.
- Le troisième chapitre comporte les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin, on termine l'ensemble des travaux effectués par une conclusion générale.

Références bibliographiques

[1] N. Boudebouda, M. Bouchabou, Elimination photocatalytique de deux colorants par le spinelle CuAl_2O_4 massique et supporté sur ZnO et CuO, Mémoire de Master, Université de Jijel, 2019.

[2] I. Bouchlita, N. Mohamedi, Etude de la photodégradation de deux colorants par un catalyseur à base de Nickel, Mémoire de Master, Université de Jijel, 2018.



Etude théorique

I.1. La pollution de l'eau

La pollution peut être définie comme une dégradation ou une perturbation du milieu, qui résulte en général de l'apport de la matière ou des substances exogènes. Ses effets peuvent être des modifications ou destructions vis-à-vis du fonctionnement du milieu, selon la nature ou la quantité du polluant [1].

Les origines de la pollution sont variées et intimement liées aux activités humaines connues : domestiques, urbaines, agricoles (engrais, pesticides, etc..) et industrielles (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage. etc...) [2,3].

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est une interface entre l'air et le sol et elle subit donc les dégradations de ces deux milieux. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit n'importe quelle matière ajoutée à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire est considérée comme de la pollution [4].

Il existe plusieurs manières de classer la pollution de l'eau. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en deux catégories :

- La Pollution organique.
- La Pollution inorganique.

I.2 La pollution organique

La pollution organique est un type de pollution chimique. Les contaminations organiques sont des molécules chimiques issues des activités humaines et qui ont un effet nocif sur l'environnement. Ces composés organiques sont utilisés ou fabriqués industriellement [5].

Parmi Les composés organiques connus comme polluants des eaux, on cite : [6]

- les acides carboxyliques ;
- les phénols, l'acide benzoïque et ses dérivés (composés aromatiques) ;
- les composés chlorés comme le trichloréthylène, tétrachloréthylène et dichlorométhane ;
- les composés azotés comme les amines ou les amides ;
- Les composés soufrés comme les résidus pétroliers ;
- Les substances humiques regroupant les acides humiques.
- Les colorants.

I.3.Généralités sur les colorants**I.3.1.Définition d'un colorant**

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. Le traitement qui conduit à ce résultat est appelé suivant le cas : teinture, impression,

peinture, enduction, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple adhésion dans le substrat.

Un colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le Tableau ci-dessous.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante [7].


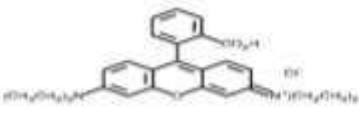
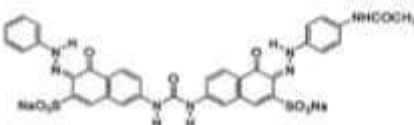
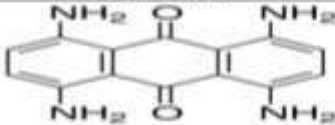
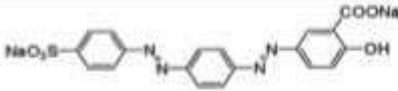
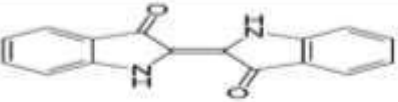
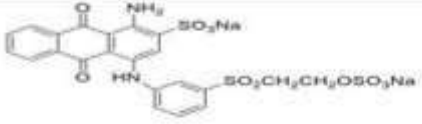
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C-CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3.3. Classification des colorants

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Color index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Certains auteurs ont regroupé les colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent (azoïques, anthraquinones, triarylméthanes et phtalocyanines). D'autres ont regroupé les colorants d'après leur technique d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) tel qu'il est montré dans le tableau (I.2).

- a) **Les colorants cationiques** : Les colorants cationiques ou basiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.
- b) **Les colorants anioniques** : Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates.
- c) **Les colorants azoïques** : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.

Tableau I.2 : Classification tinctoriales des colorants [8].

Classe tinctoriale	Affinité pour les fibres et autres utilisations	Nature chimique	Exemples
Colorants acides	Nylon, la laine, la soie, le papier et le cuir	Azoïques, Anthraquinones, triphénylméthane, nitro et nitroso	 <p>Acid orange 7</p>
Colorants basiques	Papier, acryliques, polyester, encres	Diphénylméthane, triarylméthane, cyanines, azoïques, xanthènes, oxazines et anthraquinones	 <p>Rhodamine B</p>
Colorants directs	Coton, nylon, la viscose, le lin, le cuir, la soie et les fibres polyamides	Azoïques, stilbéniques, oxazines phtalocyanines	<p>OU</p>  <p>Direct Red 23</p>
Colorants dispersés	Le polyester, fibres cellulosiques(acétate et triacétate), les fibres de polyamide	Azoïques, anthraquinoniques, nitro et naphthoquinone	 <p>Disperse blue 1</p>
Colorants à mordant (au chrome)	Fibres polyamides, laine	Azoïques et anthraquinoniques	 <p>Mordant orange 6</p>
Colorants de cuve	Fibres cellulosiques	Anthraquinoniques et indigoïdes	 <p>Indigo</p>
Colorants réactifs	Fibres cellulosiques, coton, lin, laine, soie et certains polyamides	Azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines, oxazine	 <p>Reactive blue 19</p>

I.2.4. Impact des colorants sur l'environnement

Les dangers liés aux rejets chargés en colorants sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme, pour la première on distingue :

a) **L'eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de ces derniers et conduit à l'appauvrissement en oxygène, par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

b) **La sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes [9] suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c) **La couleur, la turbidité, l'odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Des chercheurs [10] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme sont les plus menaçant car moins apparents et on distingue :

✓ **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Notons aussi que par exemple, les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.

✓ **La bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

✓ **Le cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [11]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits

d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [12], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [13].

✓ **Les sous-produits de chloration (SPC)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L[14]. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [15].

On peut juger, donc, que le traitement des effluents chargés en colorants est indispensable pour la sauvegarde de l'environnement, donc de l'homme.

I.2.5. Méthodes de traitement des colorants (action curative)

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter les effluents colorés :

- ✓ **La première méthode** consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un prétraitement primaire spécifique ; traitement physicochimique qui permet d'éliminer la pollution particulaire et/ou dissoute afin d'abattre le maximum de pollution [16]. Elle englobe les procédés suivants :
 - Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbon actif) et puis l'incinération.
 - Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaClO, H₂O₂), les méthodes complexométriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (utilisant par exemple le Na₂S₂O₄).
 - Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie ou un traitement anaérobie [16].
- ✓ **La deuxième méthode** consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [17].

I.4. Les Procédés d'oxydation avancée

I.4.1. Définition

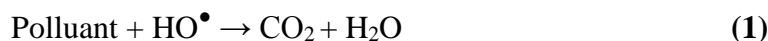
Les POA sont un groupe de procédés physicochimiques utilisés pour le traitement d'effluents gazeux et aqueux, car ils produisent des transformations profondes dans la structure chimique

des polluants organiques. Les POA peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques ou peuvent être utilisés pour la récupération de métaux nobles. Les procédés d'oxydation avancée permettent même la désinfection, à travers la destruction de bactéries et de virus. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés (entre eux ou avec des méthodes conventionnelles) pour traiter des effluents gazeux ou aqueux.

Le concept a été initialement proposé par Glaze et al qui ont établi que les POA sont des procédés conduisant à la génération transitoire d'espèces ayant un grand pouvoir oxydant, principalement des radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Ce radical, qui est très efficace pour l'oxydation de polluants organiques, peut être produit par des méthodes photochimiques ou non photochimiques.

I.5.2. Les radicaux hydroxyles

Grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 V, ces radicaux sont capables d'oxyder la majorité des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau, mais aussi sous forme d'espèces simples telles que les acides formiques, acétique, maléique et oxalique, l'acétone ou dérivés chlorés comme le chloroforme; cependant ces espèces simples restent très intéressantes car elles prennent place dans les cycles énergétiques de la plupart des organismes vivants: leur oxydation biologique est alors possible.



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques (RH ou PhX), organométalliques et minéraux par les trois modes de réaction suivants :

- a) Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



- b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation):



- c) Transfert d'électron (oxydo-réduction):



Sur la Figure (I.1), nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres HO^\bullet

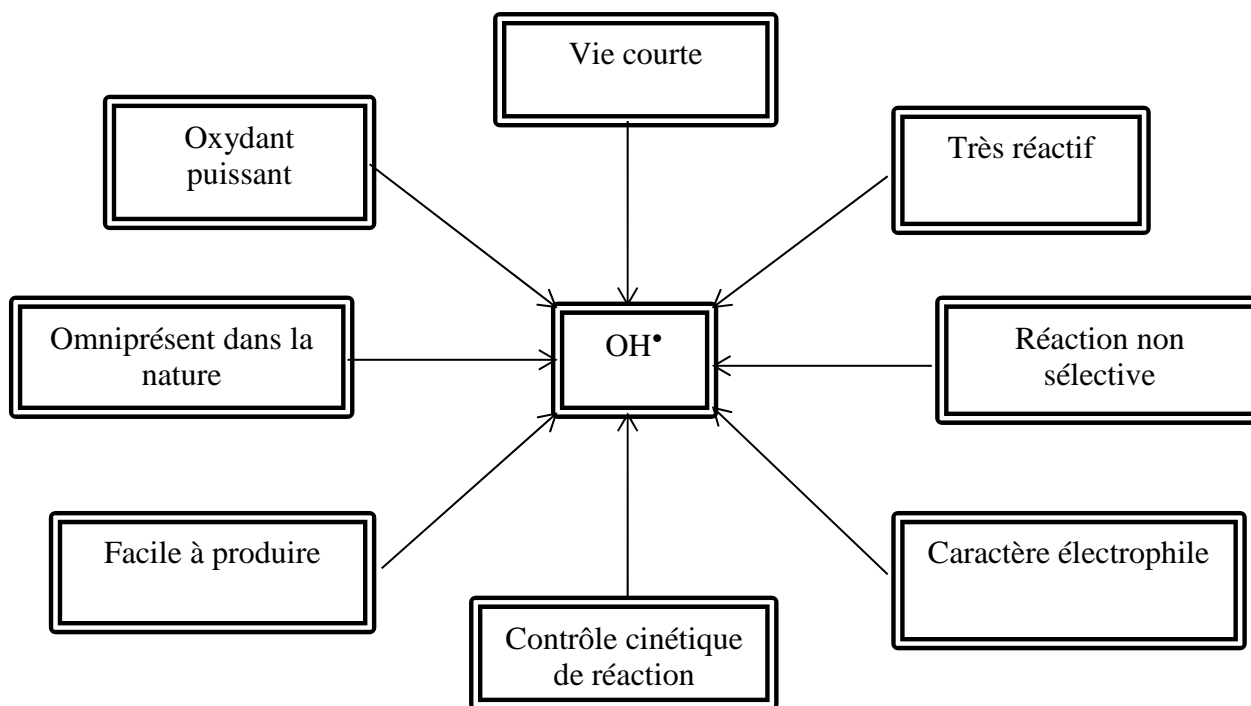


Figure (I.1): Caractéristiques du radical HO^\bullet

I.5.2. Classification des procédés d'oxydation avancée

a) **Les procédés d'oxydation homogène** : Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .

b) **La photolyse homogène UV** : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .

c) **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 , ZnO ...

d) **La radiolyse** : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.

e) **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

f) **Procédés électriques et sonochimiques** : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu,

l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des HO^\bullet par des composés organiques et/ou inorganiques.

La Figure (I.5) illustre les procédés producteurs des radicaux hydroxyles HO^\bullet .

Le tableau (I.8) présente les séquences réactionnelles initiales simplifiées pour les principaux POA,

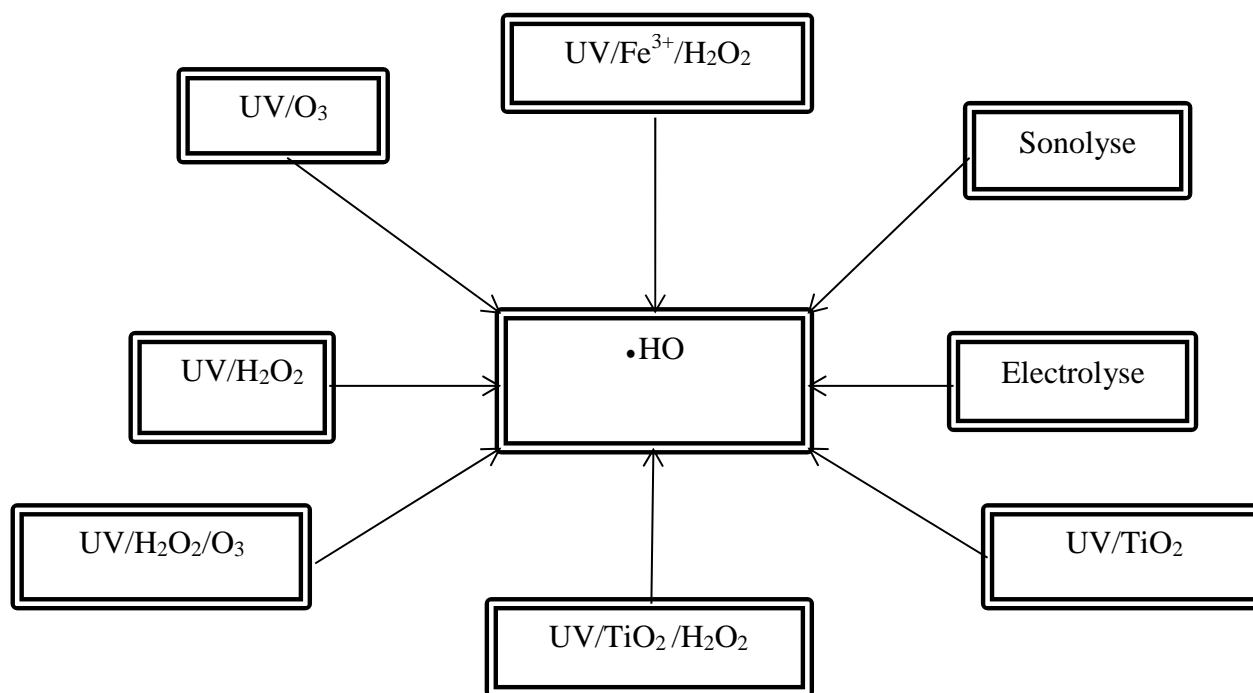


Figure (I.2): Procédés d'oxydation producteurs des radicaux hydroxyles HO^\bullet .

I.4.3. La photocatalyse hétérogène

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 par Formenti & al et dès 1975 par Careyet & al [19]. Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable.

Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photo catalytique [20].

I.4.3.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la

photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [21].

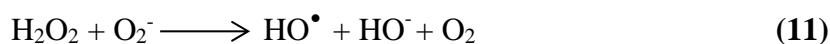
La photocatalyse est donc un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [22] :

- a) **Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière :** la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- b) **Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur :** elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- c) **Réaction de la molécule adsorbée :** c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie (EG), un électron peut passer de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) en créant une lacune communément appelée trou ou hole h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) :

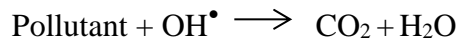


Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires : radicaux libres.

Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieux aux radicaux HO• qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO₂ et H₂O selon les réactions suivantes :



- **Désorption des produits de réaction:** les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H₂O et CO₂.
- **Transfert des produits vers la phase fluide :** les produits diffusent vers le fluide.

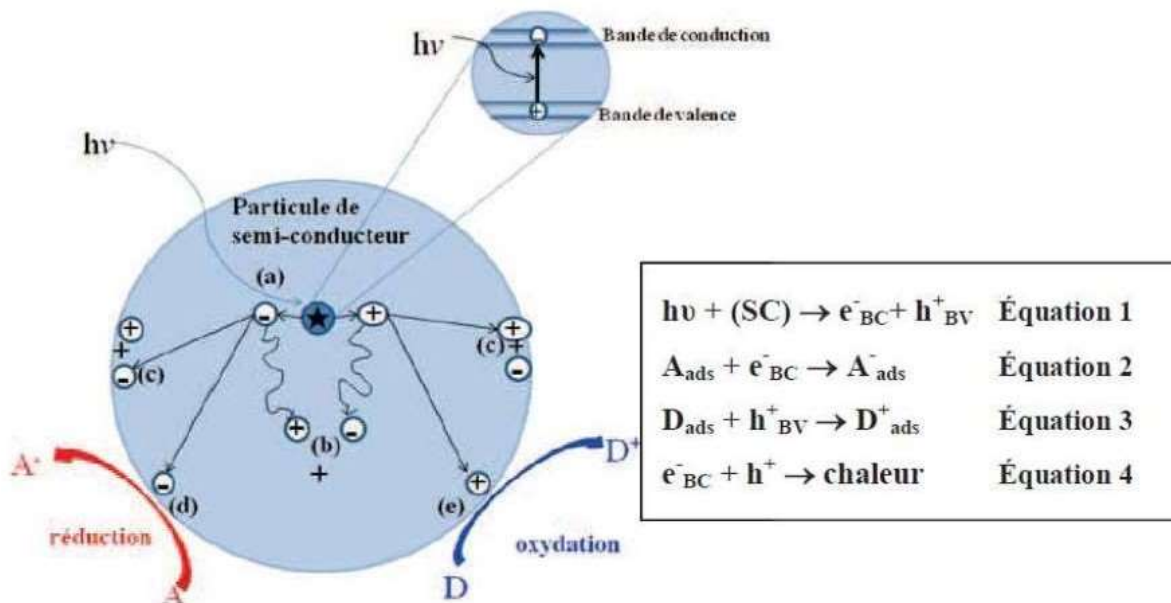


Figure (I.3) : Principe générale de la photocatalyse hétérogène [23].

I.4.3.3. Choix du photocatalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau (I.4) présente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés.

Tableau (I.4) : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse hétérogène [24].

Semi-conducteur	Potentiel de la bande de valence (V)/ ESH	Potentiel de la bande de conduction (V) / ESH	Energie de gap (eV)	exc.λ (nm)
TiO₂	+3,1	-0.1	+3.2	387
ZnO	+3,0	-0.2	+3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	+3.7	335
SnO₂	+4.1	+0.3	+3.8	318
CdS	+2.1	-0.4	+2.5	496
WO₃	+3.0	+0.2	+2.8	443

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO₂ s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO₂ n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement [24].

I.4.3.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du photocatalyseur. Ces facteurs sont résumés dans la figure (I.4).

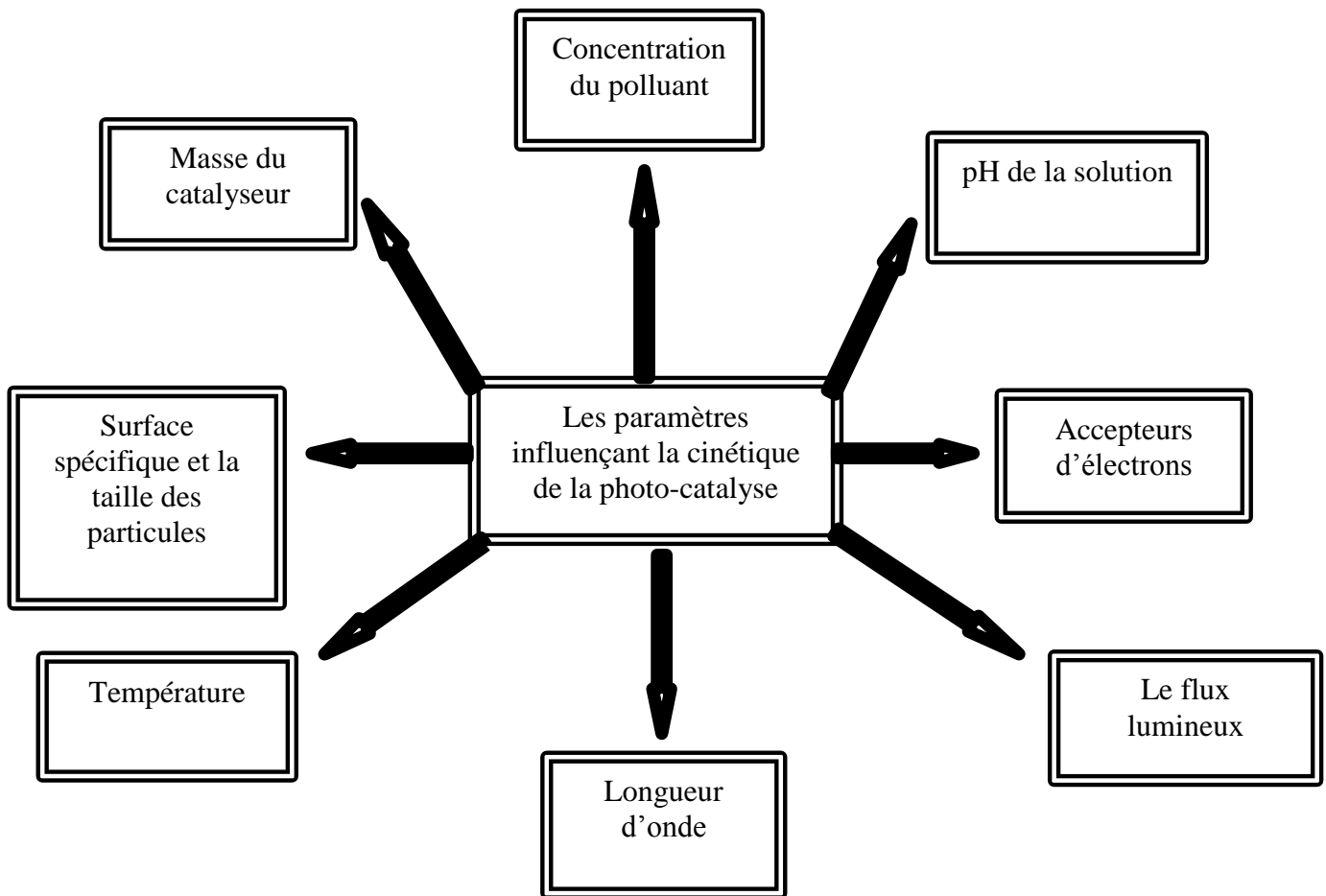


Figure (I.4) : Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

I.4.3.5. Domaines d'application de la photo catalyse hétérogène :

Parmi les applications de la photocatalyse hétérogène on cite l'exemple de TiO_2 dans le schéma suivant (Figure (I.5)) :

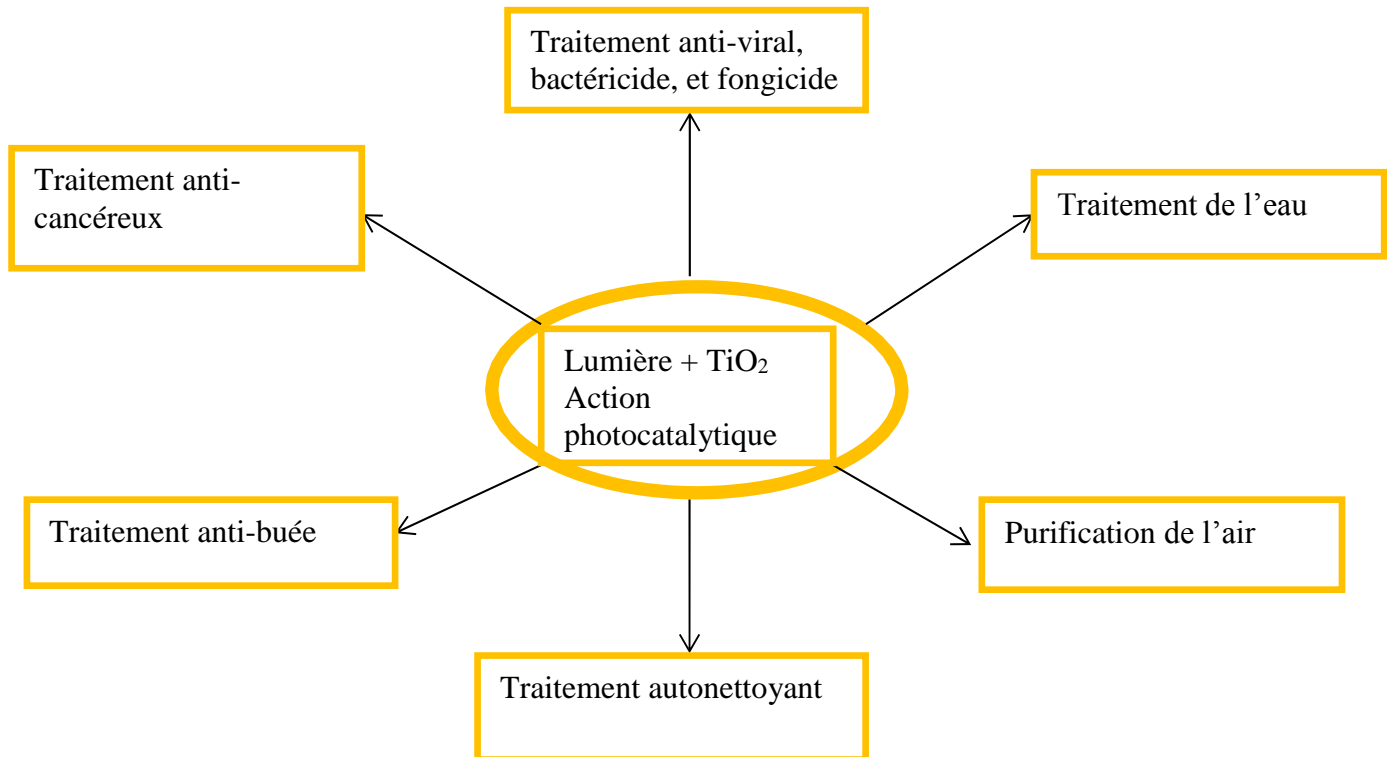


Figure (I.5) : Les Différentes applications industrielles du dioxyde de titane [25].

I.5. Généralités sur l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la capacité d'un solide de fixer des molécules d'un gaz ou liquide sur sa surface. Les molécules adsorbées sont appelées soluté ou adsorbat et le solide est nommé adsorbant. La surface de l'adsorbant comprend les surfaces externes et internes. Plus le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant est important, plus sa surface est importante [26].

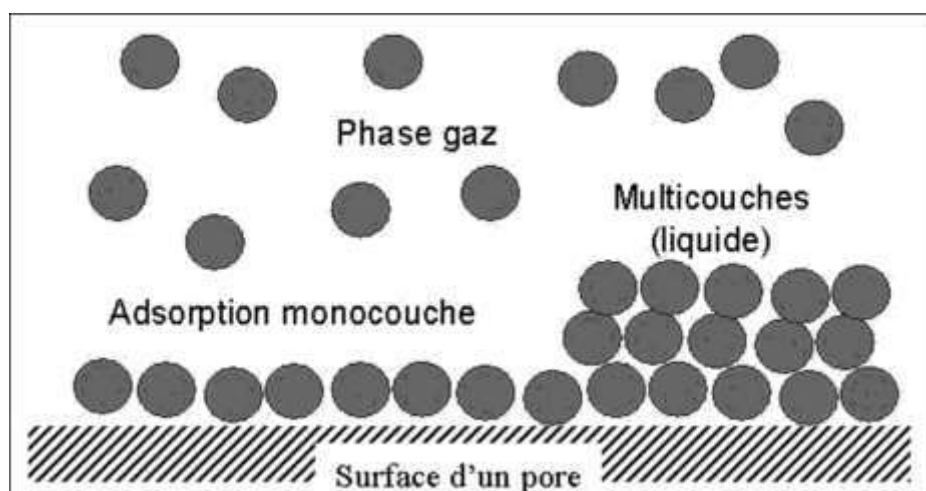


Figure (I.6) : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [26].

Le phénomène d'adsorption peut être décomposé en deux types à savoir la physisorption et la chimisorption.

I.5.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (liaison de type électrostatique). Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile (c à d que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) et une absence de spécificité.
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.
- Elle peut se faire en monocouche ou en multicouche.
- Elle se fait sans modification de la structure moléculaire.
- Elle est favorisée par un abaissement de température.

I.5.2. L'adsorption chimique (la chimisorption)

C'est une adsorption qui résulte des forces de liaison de nature chimique (liaison de valence), nettement supérieures aux forces de Van der Waals, avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité cela veut dire que la désorption est nulle ou très difficile.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.
- Elle se fait juste en monocouche (car la formation de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de formation de multicouches [27]).

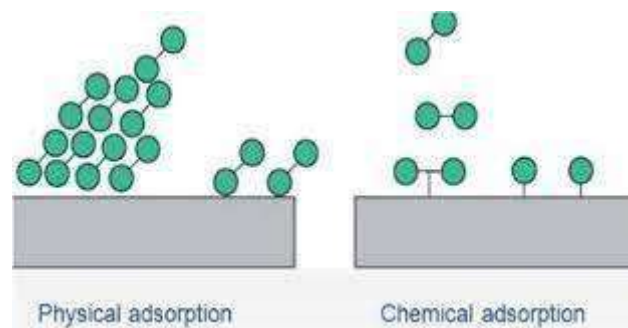


Figure (I.7) : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique [27].

I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption peut se faire en quatre étapes différentes :

- 1) **la diffusion externe:** La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant (appelée encore transfert de masse externe) correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide, gaz) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- 2) **La diffusion interne:** Ou « diffusion intra-particulaire » représente la diffusion dans les pores de l'adsorbant, ou transfert de masse interne dans les pores. Les molécules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté. Cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- 3) **La diffusion de surface:** Ou « la réaction d'adsorption et de désorption » elle correspond à la fixation des particules du soluté sur toute la surface des pores de l'adsorbant.

- 4) **L'adsorption :** Ou réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

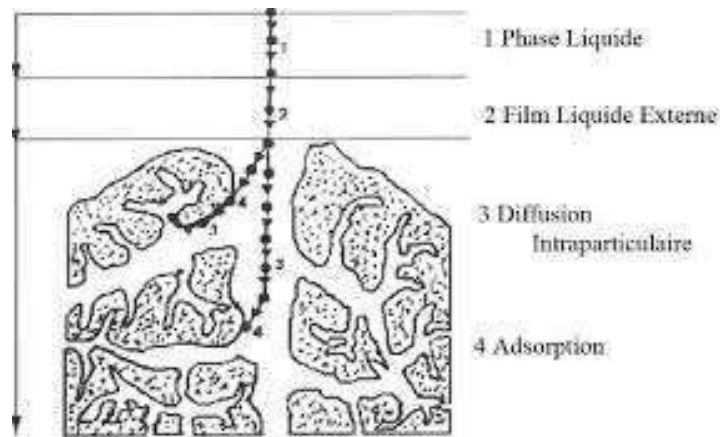


Figure (I.8) : Schéma représentant le mécanisme d'adsorption

I.5.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'exploitation des différents transferts de masse a entraîné le développement d'un grand nombre de modèle afin de décrire les étapes de la cinétique. Généralement, la cinétique d'adsorption est souvent étudiée en utilisant les modèles de réaction de surface suivants :

I.5.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre PS1

Appelé aussi modèle de Lagergren. Il est supposé dans ce modèle que la vitesse d'un système d'adsorption solide-liquide à l' instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant q_t et que l'adsorption est réversible. L'équation peut être représentée comme suit [29] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I-1})$$

Avec :

k_1 est la constante de vitesse du PS1 (min^{-1})

q_e et q_t présentent la quantité du soluté adsorbée par unité de masse à l'équilibre et celle adsorbée à l'instant t (mg/g).

L'intégration de l'équation (I-2) devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I-2})$$

Rappelons que la capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée, elle est exprimée en mg de polluant/g d'adsorbant par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_e) V/m \quad (\text{I-3})$$

Où :

- **q**: la capacité d'adsorption (mg/g)
- **C₀** : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)
- **C_e** : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L)
- **V** : le volume de la solution (L)
- **m** : la masse de l'adsorbant (g).

L'équation du PS1 est celle d'une cinétique de pseudo premier ordre global pour la réaction d'adsorption, avec un ordre partiel un (1) par rapport à la concentration en sites libres et un ordre partiel zéro (0) par rapport au soluté dans la solution.

I.5.5.2. Modèle de pseudo second ordre PS2

Ho et McKay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation suivante [32]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I-4})$$

Avec :

k_2 : la constante de vitesse de PS2 (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (I-4) devient :

$$t/q_t = t/q_e + [1/k_2 q_e^2] \quad (\text{I-5})$$

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre décrit

par l'équation (I-5) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

I.5.6. Les Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée.

Différentes formes d'isothermes d'adsorption correspondent à différents types d'adsorption Figure (I-3) selon Giles et al [30].

- **Type S**: elle indique une adsorption « verticale » de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L** : elle indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H**: Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité est signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [30].
- **Type C**: la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

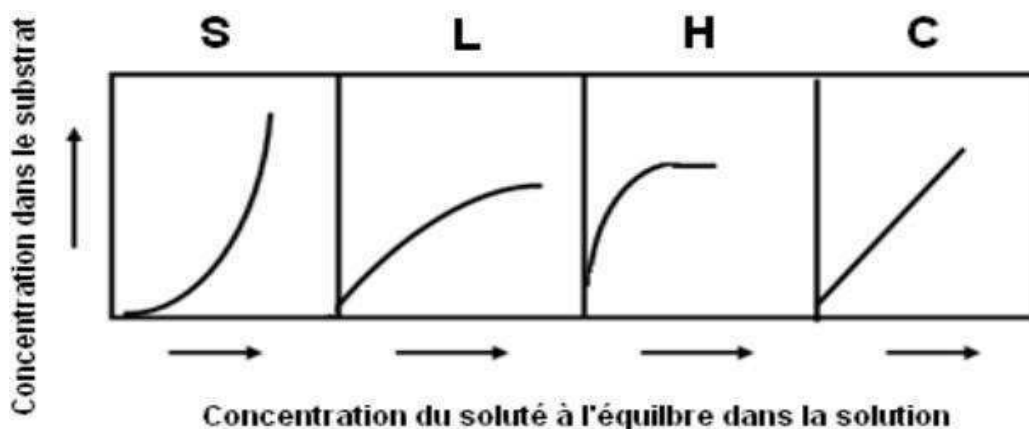


Figure (I.9) : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [30]

I.5.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [29].

a) Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes:

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini d'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).
- Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

La forme non linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (I-6)$$

Avec :

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : la constante d'équilibre de Langmuir, liée à la température et au système adsorbant- adsorbé en étude.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme ($b.C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé.

La relation de Langmuir devient :

$$q_e = (q_m b C_e) \quad (I-7)$$

Des développements de l'équation de Langmuir ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées [31]:

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b C_e \quad (I-8)$$

$$C_e/q_e = 1/q_m b + c_e / q_m \quad (I-9)$$

b) Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est la suivante:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (I-10)$$

Où :

q_e : la quantité d'adsorbat adsorbé (mg/g) à l'équilibre.

C_e : la concentration à l'équilibre mg/l).

k_f et n : les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire [32]:

$$\ln q_e = \ln k_f + 1/n \ln c_e \quad (I-11)$$

c) Isotherme d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est basée sur un principe cinétique en supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche [37].

$$q_e/q_m = k_E C_e \exp (q_e/q_m) \quad (I-12)$$

Où :

k_E : la Constante d'Elovich en (l/mg).

q_m : La capacité maximal d'Elovich (mg/g).

La linéarisation de l'équation d'Elovich conduit à l'équation suivante [34]:

$$\ln(q_e/c_e) = \ln (k_E q_m) - q_e/q_m \quad (I-13)$$

d) L'isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption et suggèrent qu'à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [35]:

$$q_e = (RT/b_T) \ln (K_{Tem} C_e) \quad (I-14)$$

Linéarisée sous la forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{b} \ln a + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (I-15)$$

Où :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K).

T : la température (K).

RT/b_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

K_{Tem} : Constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

e) Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Elle est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie sur une surface hétérogène [36,37].

$$q_e = q_m \exp (B \epsilon^2) \quad (I-16)$$

B : constante de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich (mol^2/kJ^2) liée à l'énergie d'adsorption selon la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (I-17)$$

La valeur de l'énergie E donne une indication sur le mécanisme d'adsorption :

- Pour les valeurs de E comprises entre **8 et 16 KJ.mol^{-1}** : il s'agit d'une chimisorption par échange d'ions.

- Pour $E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$: Il s'agit d'un processus physique.

Le potentiel de Polanyi est donné par la relation :

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (I-18)$$

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

T: température absolue (K).

Le tracé de la courbe $\ln q_e$ vs ϵ^2 permet de déterminer q_m et E.

Références Bibliographiques

- [1] S. Fassi, Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de Doctorat, Université de Skikda, 2014.
- [2] M Z. Belhadj, Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la wilaya de Skikda, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [3] T. Drias, La pollution de l'eau, mémoire de Master, Université de Batna, 2020.
- [4] L. Khalil, L. Rahmi, Hydroxy arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques, mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.
- [5] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, *Culture et technique*, 1999.
- [6] N. J Willmott, J. T Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *JSDC*, 1998, 114, 38–41.
- [7] N. Benaissa, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, mémoire de Master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, 2012.
- [8] S. Hammami, Etude de la dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Université de Marne La Vallée, 2008.
- [9] M. A. Brown, S. C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, *Critical reviews in environmental science and technology*, 1993, 23, 249-324.
- [10] S.J, Culp, F.A, Beland, R.H, Heflich et al, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leuco malachite green. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2002, 506, 55-63

- [11] C. Mills, R. Bull, K. Cantor *et al*, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable: rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au Canada*, 1998, 19, 3.
- [12] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter, *Les eaux résiduaires industrielles*. 2eme édition. s.l. : Masson, 1977.
- [13] S. Helali, *Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon, 2012.
- [14] L. Arab, N. Djerada, *Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂*, Mémoire de Master, Université A. Mira Bejaïa, 2016.
- [15] P. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry*, *Chem. Technol. Biotechnol*, 1998, 72, 289-302.
- [16] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Reverse Osmosis and Nanofiltration in Water Treatment Membrane Processes*, J. Mallevialle, P. Odendall, and M.R. Wiesner, Editors. American Water Works Association, 1996, pp. 1-9
- [17] B. Gouarir, *Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieux aqueux*, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2017.
- [18] R. Tafer, *Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque)*, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2007.
- [19] A. Queffeulou, *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides*, Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 2009.

[20] A. Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2012.

[21] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Solar energy, 2004, 77, 445-459.

[22] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk -Ahras, 2013.

[23] S. Aga, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.

[24] K. Rouibah, Valorisation de supports solides naturels : Application à l'élimination, par adsorption, de polluants organiques et minéraux dans les effluents liquides, Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, 2013.

[25] A. Khoualdi, A. Medjani, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de Master, Université Eloued, 2017.

[26] R. Ghemit, Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires, Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2018.

[27] J. Avom et al, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, African Journal of Science and Technology, 2, 2001, 1-7.

[28] R. Farouq, N. S. Youcef, Equilibrium and kinetics Studies of adsorption Of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent ; International Journal of Chemical Engineering and Applications, 6(5) (2015)319-324.

- [29] N. Bounaidja, Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût, Mémoire de Master, Université de Annaba, 2018.
- [30] Y. Boulkroune, Y. Khalfi, Etude de la biosorption du zinc sur l'inule visqueuse (*Dittrichia Viscosa*), Mémoire de Master, Université de Jijel, 2017.
- [31] S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2007.
- [32] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.
- [33] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique des polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble et Université Mentouri Constantine, 2013.
- [34] C. Belmir et al, préparation et caractérisations de nouveaux matériaux par voie sol-gel pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2019.
- [35] J. Gervasi, Conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs), en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Mons, France, 2018.
- [36] D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [37] R. Aurelie, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via domitia, 2017.



Méthodes et procédures expérimentales

Ce chapitre est consacré aux méthodes et procédures expérimentales. Nous présentons en premier lieu le principe de la DRX, que nous avons utilisé pour la caractérisation structurale de notre semi-conducteur, les colorants que nous avons traités et les protocoles expérimentaux relatifs aux essais d'adsorption et de la photocatalyse solaire. Enfin on termine par la méthode de dosage des colorants.

II .1 Caractérisation du semi-conducteur

Dans cette étude nous avons utilisé un oxyde métallique à base de zinc qui a été synthétisé par la méthode de co-précipitation, en utilisant les nitrates de zinc et de fer et l'ammoniaque comme agent précipitant. L'objectif était d'obtenir un semi-conducteur de structure spinelle $ZnFe_2O_4$. A cet effet, le matériau synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX).

II .1 .1. Principe de l'analyse par DRX

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) [1].

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante [1] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

Avec :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire exprimée en Å ;

n : un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion ;

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) liée à la nature de l'anticathode ;

θ : l'angle de diffraction ($^\circ$).

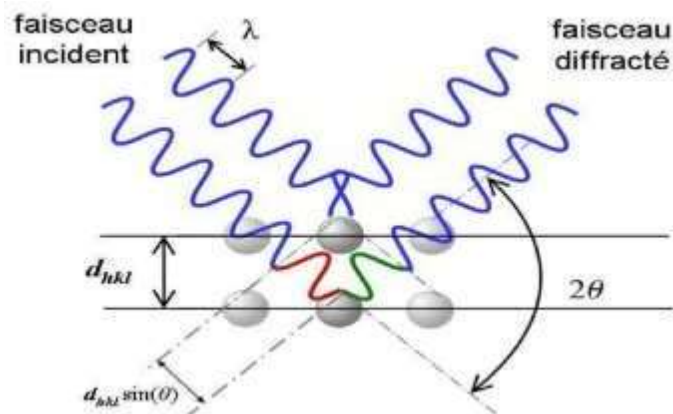


Figure (II.1) : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X [1]

II .1 .2. Appareillage

L'analyse par DRX a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Buker AX à goniomètre automatique, il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : $U = 40$ kV et $I = 40$ mA. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 10 et 80° avec un pas de comptage de 0.026°.



Figure (II.2) : Diffractomètre Bruker D8 Advance [2].

II.2. Polluants étudiés

Notre étude expérimentale a été consacrée à l'élimination de deux colorants cationiques (basiques) : le Vert de méthyle et le Cristal violet.

a) Le Vert de Méthyle (VM)

Le vert de méthyle est un colorant cationique toxique et irritant. C'est un triphénylméthane de formule chimique $C_{26}H_{33}Cl_2N_3$ et de masse molaire 458.27 g/mol [4]. La structure de la molécule est reportée dans la figure (II.3).

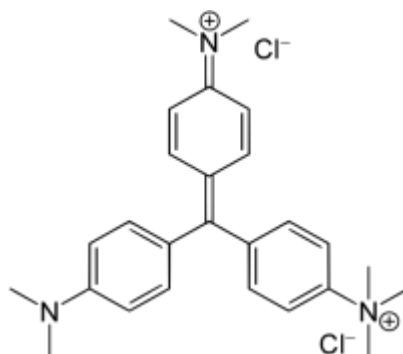


Figure (II.3) : Structure chimique du Vert de Méthyle [4].

b) Le Cristal violet (CV)

Le cristal violet est également un colorant cationique appartenant aux triphénylméthanés de formule chimique $C_{25}N_3H_{30}Cl$ et de masse molaire 407.99 g/mol. Il est soluble dans l'eau, et dans l'alcool [5]. La structure de la molécule est reportée dans la figure (II.4).

Ce colorant est sensibilisant, reprotoxique, mutagène et cancérigène pour les êtres humains et dangereux pour le milieu aquatique.

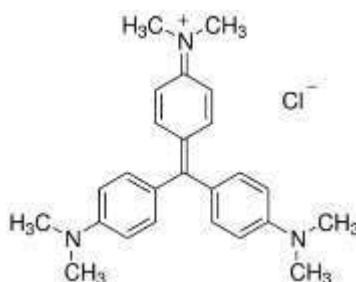


Figure (II.4) : Structure chimique du Cristal violet .

c) Préparation des solutions

Tous d'abord les solutions mères des deux colorants (500 mg/L), en l'occurrence le VM et le CV, ont été préparées par dissolution du colorant dans l'eau distillée avec une bonne agitation pour une meilleure homogénéisation et conservées à l'abri de la lumière. Ensuite, des solutions filles ont été obtenues par dilution et utilisées dans le cadre des essais.

II.3. Déroulement des expériences d'adsorption

Les expériences ont été réalisées en mode batch dans des béchers de 50 ml à l'abri de la lumière. Dans chaque bécher, on introduit un volume de la solution du colorant et on ajoute la masse du semi-conducteur. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 350 t/min, à une température constante ; après un temps déterminé la suspension sera soumise à une centrifugation pendant 10 minutes à une vitesse de 2000 tr/min pour la décantation de l'adsorbant et la concentration du colorant est mesurée par spectroscopie UV-visible.

II.4. Dégradation photocatalytique sous lumière solaire

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 11h et 14h30 au mois de Juin. Le protocole expérimental consiste à introduire un volume précis d'une solution

fraichement préparée du colorant de concentration 20 et 40 mg/l pour le CV et le VM respectivement, avec la masse adéquate du catalyseur en poudre dans un bécher. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à atteindre l'équilibre. Ensuite la solution est directement exposée au soleil, toujours sous agitation. Après un temps déterminé, une séparation est effectuée par centrifugation (2000 tr/min pendant 10 min) pour effectuer la mesure de la concentration résiduelle par spectroscopie UV-visible.

II.5. Dosage des colorants par spectrophotométrie UV-visible

II.5.1. Loi de Beer –Lambert

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 200 et 800 nm, désignée par l'UV –visible [5].

La détermination de l'absorbance du VM et du CV est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en se basant sur la loi de Beer -Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \log T = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique (sans unité).

I₀ / I= T : la transmittance.

ε: Coefficient d'extinction molaire (**L.mol⁻¹.cm⁻¹**).

C : la concentration du soluté (**mol/L**).

L : épaisseur de la cellule optique (**cm**).

Dans cette étude, l'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UVILINE 9600 au niveau des laboratoires de chimie de notre Faculté.



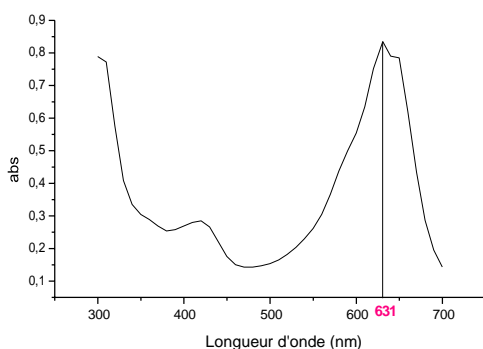
Figure(II.5) : Spectrophotomètre UVILINE 9600.

II.5.2. Spectres UV – visible des polluants

Les spectres UV-visible du VM (figure II.6) et du CV (figure II.7) ont été enregistrés à pH libre et à température ambiante.

Le spectre du VM est caractérisé par la présence de trois (03) bandes d'intensités variables situées successivement à 305, 420 et 631nm. Par ailleurs, le spectre du CV présente deux (02) bandes d'intensités variables situées successivement à 296 et 581nm.

Les valeurs obtenues sont en accord avec celles reportées dans la littérature.



Figure(II.6) : Spectre UV-visible du VM à pH libre

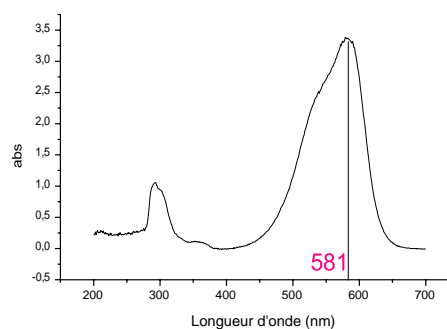


Figure (II.7) : Spectre UV-visible de CV à pH libre

La figure (II.8) montre que le pH influence le comportement du VM, principalement, en milieu basique à pH=11 pour lequel nous avons constaté une disparition totale des trois (03) bandes, en plus de la disparition de la couleur de la solution (solution transparente).

Pour le CV, il est clair (figure (II-9)) que le pH n'a pas d'influence sur la stabilité du colorant puisque les bandes d'absorption ne sont pas déplacées, cependant le spectre montre une diminution de l'absorbance à pH=11.

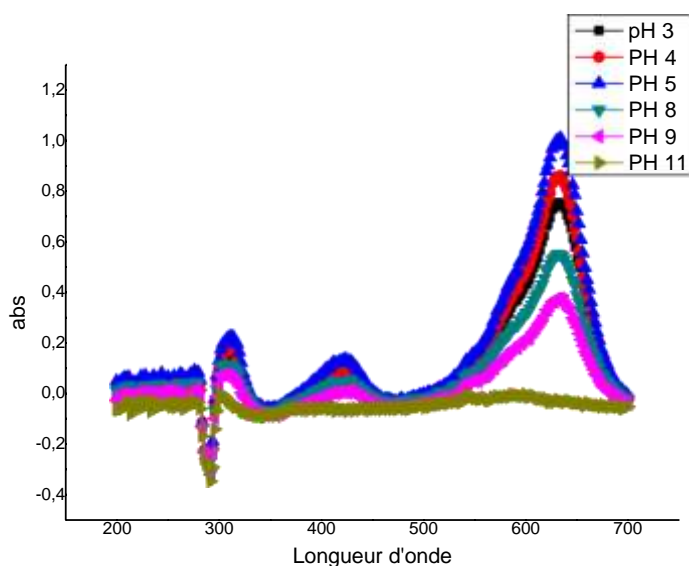


Figure (II.8) : Effet du pH sur la longueur d'onde du VM

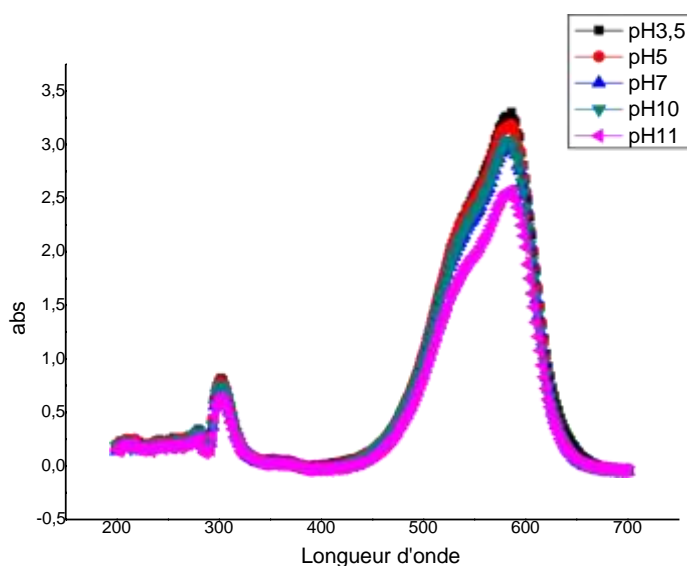


Figure (II.9) : Effet du pH sur la longueur d'onde du CV.

Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage)

Les courbes d'étalonnages du VM ainsi que celle du CV (figure II.10 et figure II.11) ont été établies pour les longueurs d'ondes maximales de **631 et 581nm** respectivement. Les deux droites montrent bien une bonne linéarité avec un coefficient de régression très proche de l'unité ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

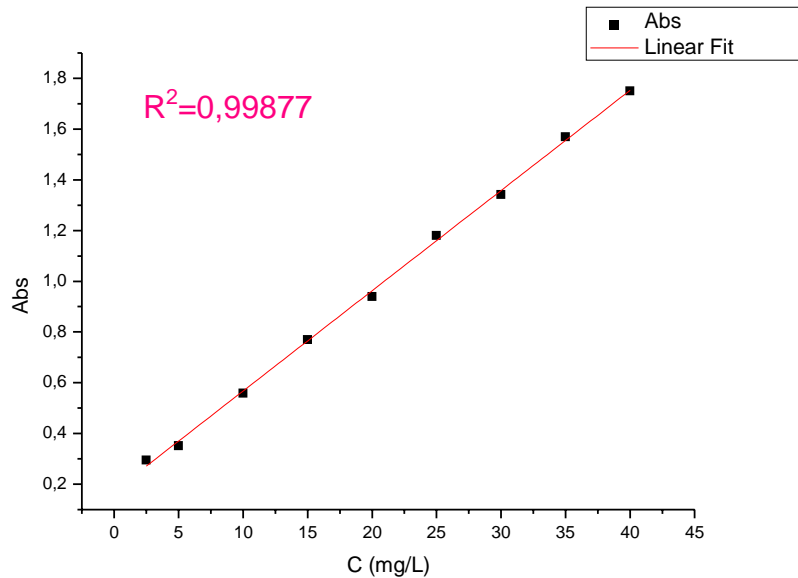


Figure (II.10) : Courbe d'étalonnage du VM ($\lambda_{max}= 631 \text{ nm}$)

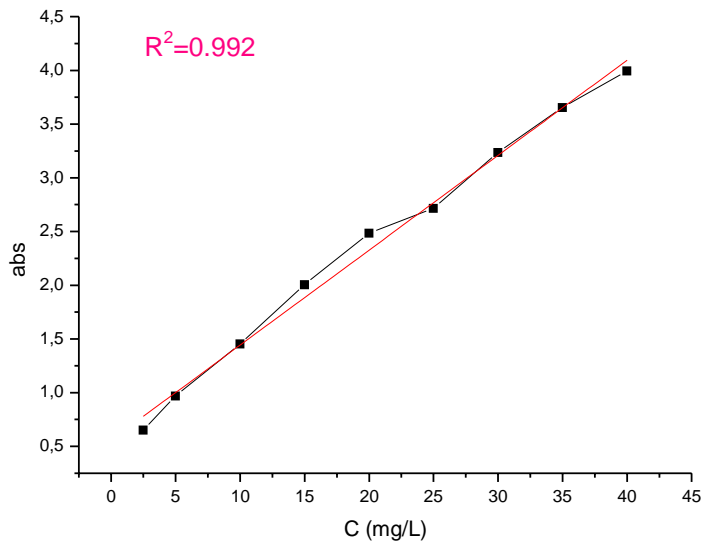


Figure (II.11) : Courbe d'étalonnage du CV ($\lambda_{max}= 581 \text{ nm}$)

Références bibliographiques

[1] S. Addala, Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare DY_2O_3 dispersées dans les matrices diélectrique KBr, KCl et NaCl, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2015.

[2] M. Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : Cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.

[3] B. Gouarir, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieux aqueux, mémoire de Magister, Université Constantine 1, 2000.



Résultats et discussions

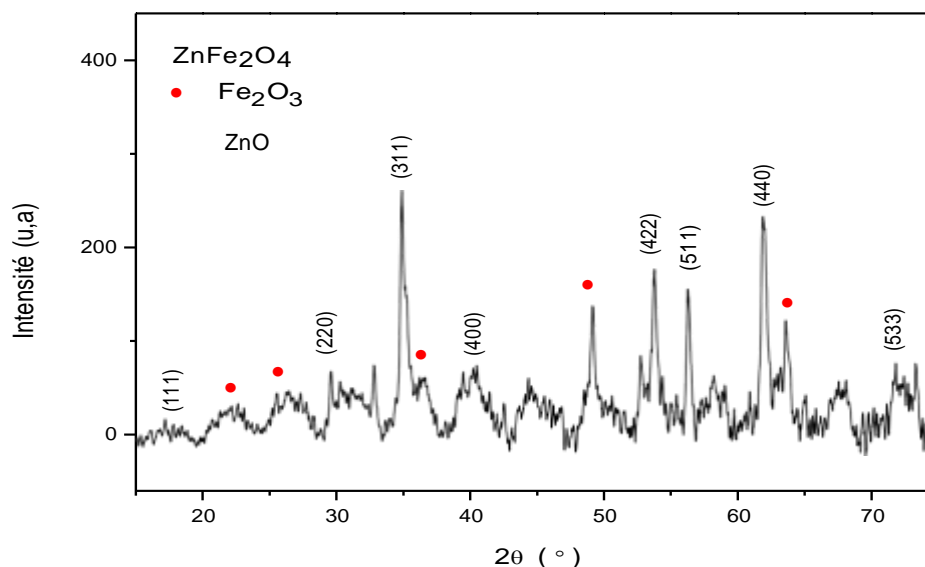
III .1. Caractérisation de $ZnFe_2O_4$

Caractérisation du catalyseur par DRX

Comme il a été mentionné (chap II), le catalyseur que nous avons utilisé dans cette étude a été synthétisé antérieurement par la méthode de co-précipitation et calciné à 900°C .

Nous avons effectué l'analyse XRD après l'étape de calcination. Ceci a conduit à l'identification de trois (03) phases sur le diagramme de diffraction (Figure III-1) du matériau synthétisé :

- La première phase $ZnFe_2O_4$ correspond à la structure spinelle qui se présente comme étant la phase majoritaire, elle est caractérisée par les trois raies principales de diffraction localisées à $2\theta = 35.02^\circ$, 53.76° et 62.12° .
- La deuxième et la troisième phase qui sont des phases secondaires correspondent à l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de zinc (ZnO).



Figure(III-1) : Diffractogramme du catalyseur $ZnFe_2O_4$ calciné à 900°C .

Etude de l'adsorption du VM sur $Zn Fe_2O_4$:

Etude de la cinétique d'adsorption

La figure (III-2) représente la cinétique d'adsorption du VM pour différentes concentrations pour laquelle nous enregistrons une augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la teneur de la solution en colorant. En effet, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules du colorant en solution à travers la surface de

l'adsorbant. De plus, les résultats révèlent que l'équilibre s'établit entre 20 et 120 min pour les concentrations allant de 10 à 30mg/l. Pour une concentration de 40 mg/l la capacité d'adsorption a atteint une valeur 20.97 mg/g pour un temps d'équilibre de 180 min avec un taux de rétention de 52.42%.

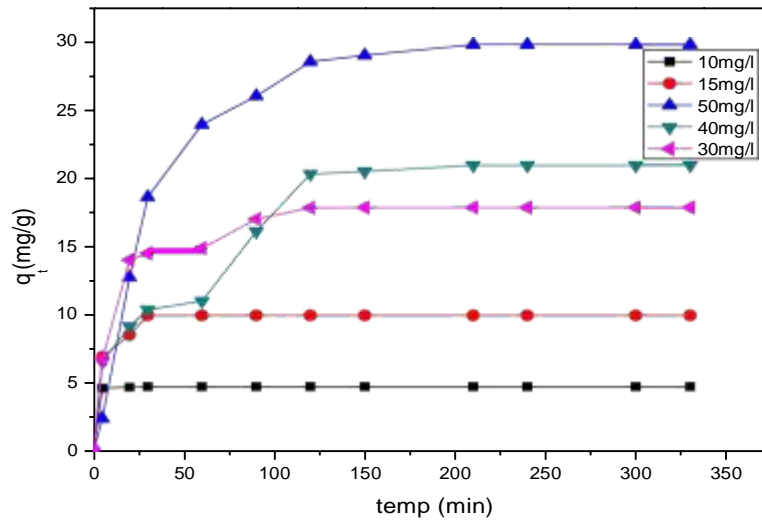


Figure (III-2) : Cinétique d'adsorption du VM sur $ZnFe_2O_4$
 $T = 20^\circ C, r_{s/l} = 1g/l, pH = 5.77, v=350tr/min$

Effet du pH :

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du VM, le pH d'une solution de VM (40 mg/l), avec un rapport adsorbant/adsorbat égale à 1, a été varié en utilisant des solutions de NaOH et HCl. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau (III-1) : Effet du pH sur l'adsorption du VM

pH	q_e (mg/g)
3.09	5.89
5.77	20.97
8.09	36.32
9.15	36.85

D'après les résultats obtenus, la capacité d'adsorption augmente en augmentant le pH dans le domaine basique. Ce résultat peut être interprété par l'attraction (force électrostatique) entre la surface du solide chargé négativement et le colorant cationique chargé positivement en milieu basique avec une diminution de concentration du proton en solution qui favorise l'adsorption de ce colorant.

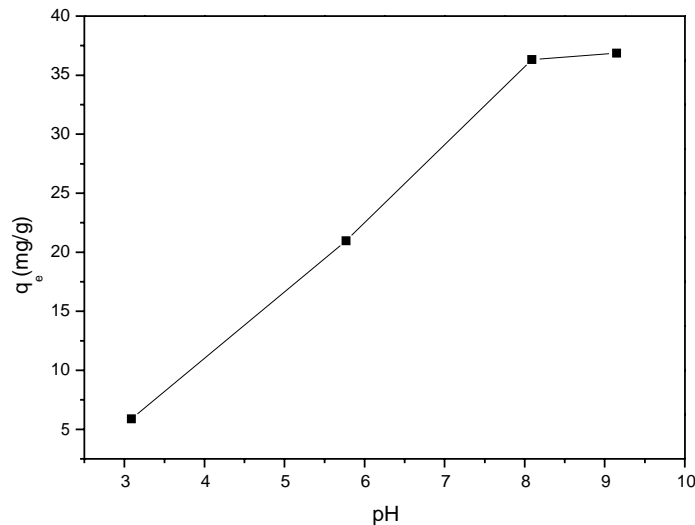


Figure (III-3) : Effet du pH sur l'adsorption du VM

$C_0=40\text{mg/l}$; $T=20^\circ\text{C}$; $r_{s/l}=1\text{g/l}$; $v=350\text{tr/min}$; $t_c=180\text{min}$

Influence du rapport solide/liquide $r_{s/l}$

L'effet de la masse de notre semi-conducteur sur l'adsorption du VM est représenté sur la **figure (III-4)**, quatre (04) valeurs de $r_{s/l}$ ont été choisies en variant la masse de l'adsorbant : 1, 0.5, 0.33 et 0.25 mg/l pour une concentration 40 mg/l à pH= 6,77.

Il est évident que le pourcentage d'adsorption du VM croit quand on augmente la masse du catalyseur, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface de contact et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption. Toutefois, les résultats montrent que notre catalyseur est un bon adsorbant et présente une bonne affinité vis-vis du colorant.

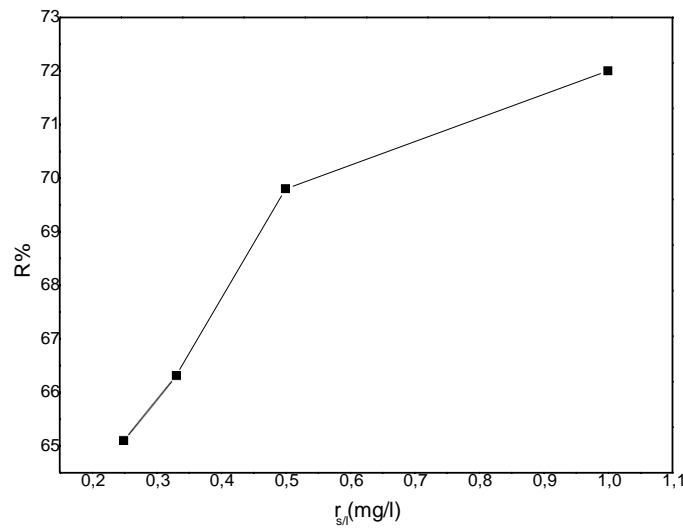


Figure (III-4) : Effet de la masse sur l'adsorption du VM

$C_0=40\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6.77$, $t_c=180\text{min}$

Influence de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du VM sur notre catalyseur est illustré sur la figure (III-5). Les expériences ont été réalisées en considérant 04 températures différentes 20, 30, 40 et 50 °C, les valeurs de q_c obtenues sont respectivement égales à 20.97, 23.55, 36.37 et 37.54 mg/g. Ainsi en augmentant la température à 40 et 50°C, nous avons obtenu des taux d'adsorption de 90 et 93% respectivement.

Ces résultats prouvent que ce paramètre affecte positivement le processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre les forces de répulsion entre le solide et le liquide, donc l'apport de chauffage est intéressant dans la cinétique de ce colorant, indépendamment de son affinité pour ce support. Ceci signifie que le processus d'adsorption pourrait être endothermique (ΔH° positif) et conduirait dans ces conditions à une adsorption chimique.

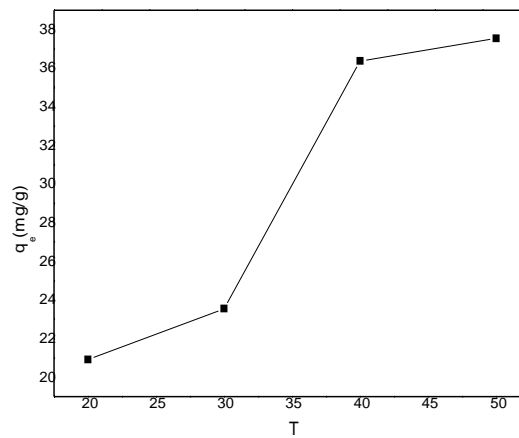


Figure (III-5) : Effet de la température sur l'adsorption du VM

$C_0=40 \text{ mg/l}$ $\text{pH}=5.77$ $r_{s/l}=1\text{g/l}$, $t_c=180 \text{ min}$ $v=350 \text{ tr/min}$

III .2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM

Une modélisation de la cinétique d'adsorption du VM sur notre catalyseur a été effectuée en utilisant les modèles de réaction de surface : le modèle de pseudo-premier ordre PS1 et le modèle de pseudo- second ordre PS2 et ceci pour les solutions de différentes concentrations. Les résultats de cette étude sont illustrés dans les figures suivantes :

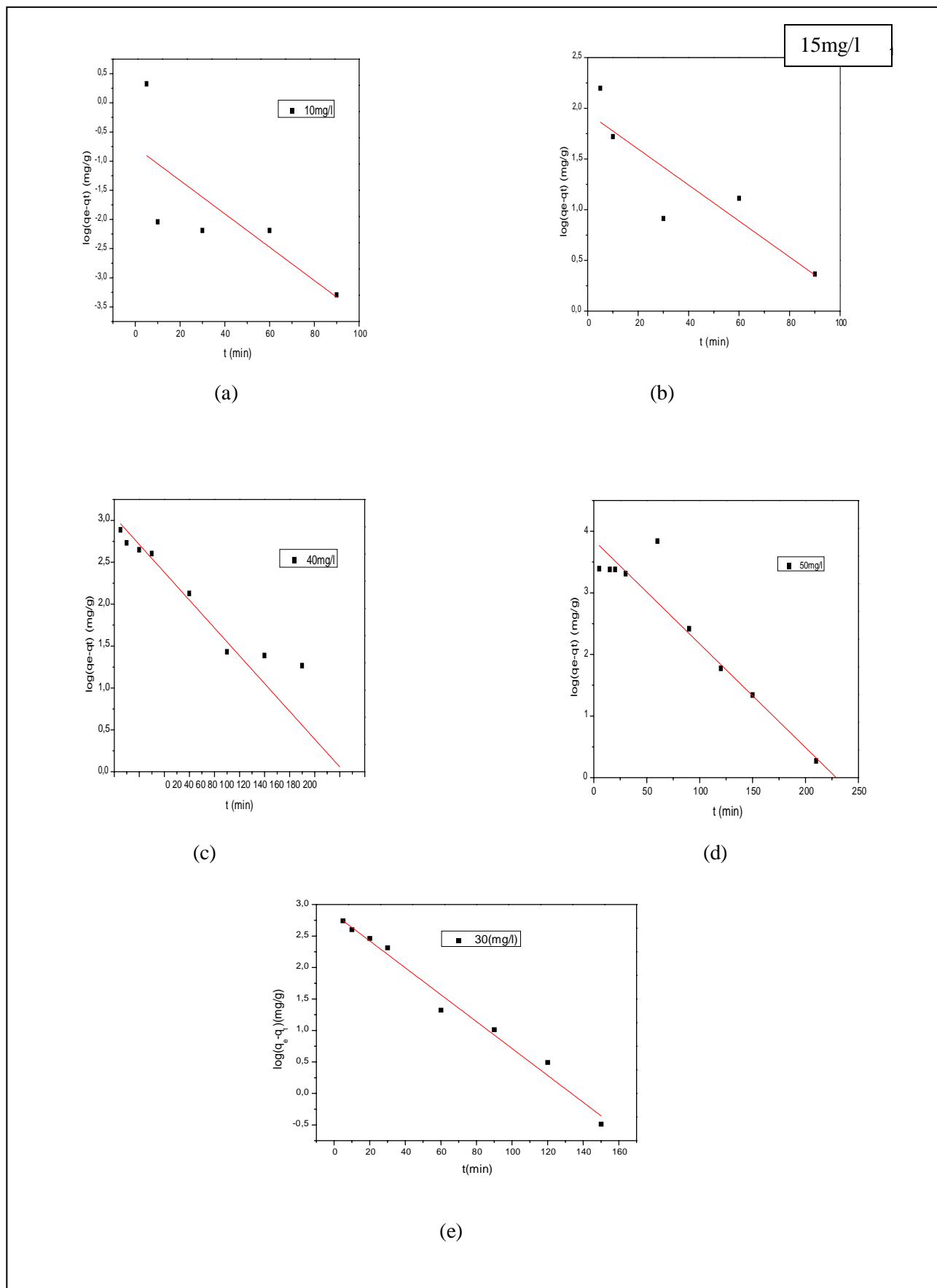
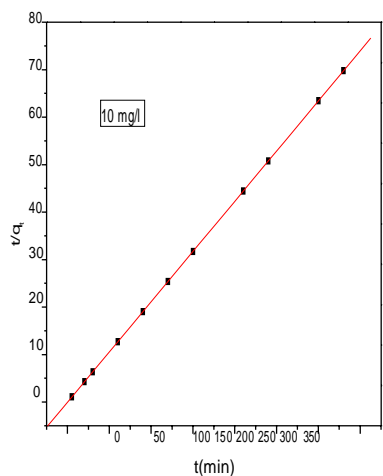
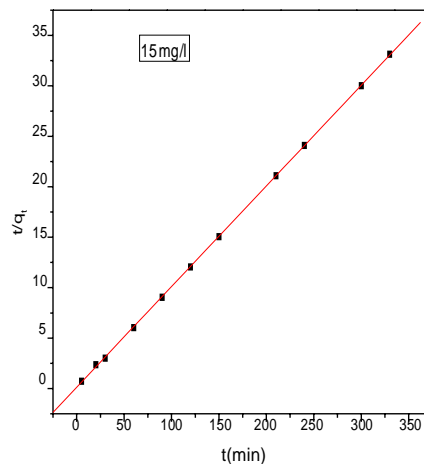


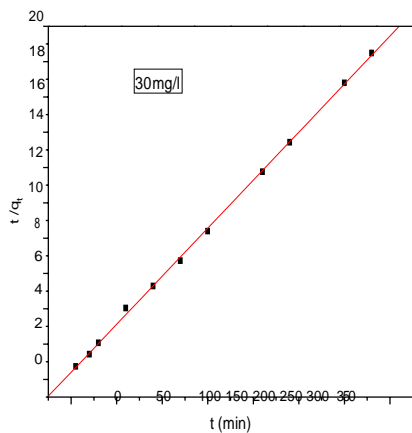
Figure (III-6) : Modèle de PS1(adsorption du VM)
 (a) : 10 mg/l, (b) : 15 mg/l, (c) : 40 mg/l, (d) : 50 mg/l, (e) : 30 mg/l



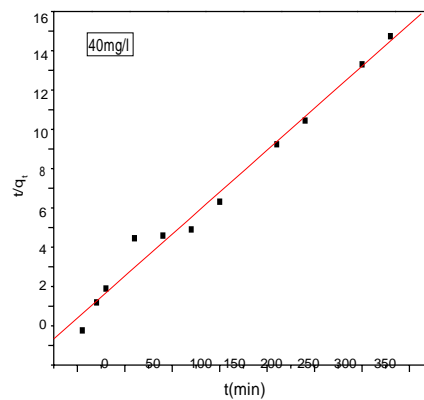
(a)



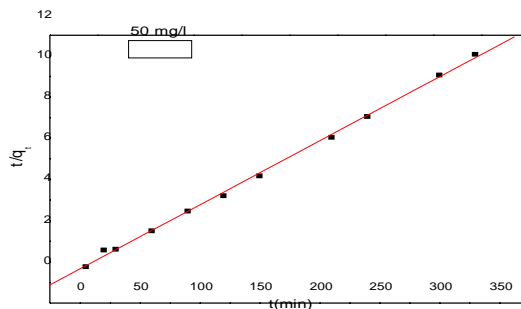
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure (III-7) : Modèle de PS2 (adsorption du VM)
 (a) : 10 mg/l, (b) : 15 mg/l, (c) : 30 mg/l, (d) : 40 mg/l, (e) : 50mg/l,

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [1]. A partir des résultats du tableaux (III-2), nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de PS2 avec un facteur R^2 proche de 1 pour toutes les concentrations. On peut en déduire donc que le modèle de PS2, qui prévoit une chimisorption, est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du VM sur le semi-conducteur. De plus, la comparaison entre les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre expérimentale et calculée confirme la validité de ce modèle.

Tableau (III-2) : Modélisation de la cinétique d'adsorption du VM

C ₀ (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Modèle PS1			Modèle PS2		
		q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
10							
15							
30							
40							
50							

III.2.6. Etude de l'isotherme d'adsorption :

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin qui sont les modèles les plus simples et les plus répandus.

Pour déterminer l'isotherme d'adsorption il faut Connaitre le temps de contact, puis représenter graphiquement $q_e = f(C_e)$, ensuite on procède à la modélisation de l'isotherme obtenue. D'après la figure ci-dessous c'est une isotherme de type « S » avec une capacité d'adsorption maximal égale à 29.41mg/g.

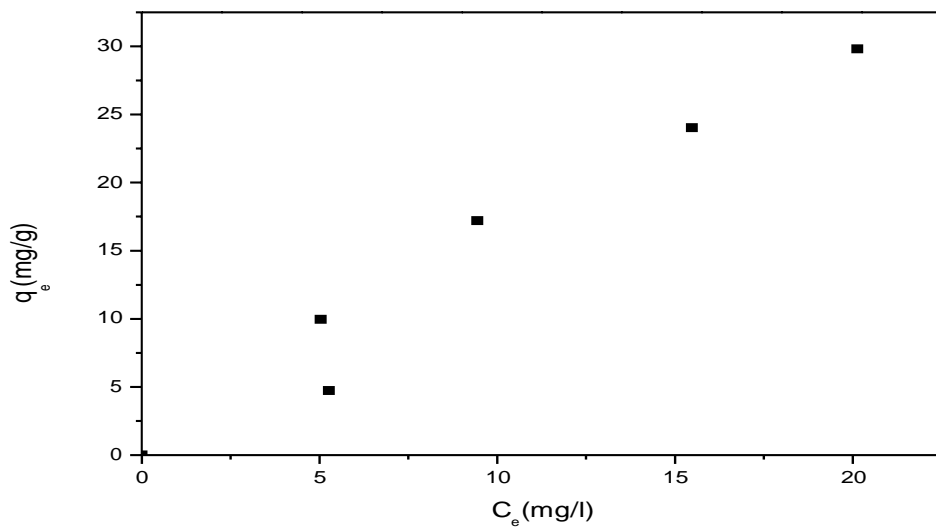


Figure (III-8) : Isotherme d'adsorption du VM sur $ZnFe_2O_4$
 $T=20^\circ C$, $pH=5.77$, $r_{s/l}=1g/l$, $t_c=180min$, $v=350tr/min$

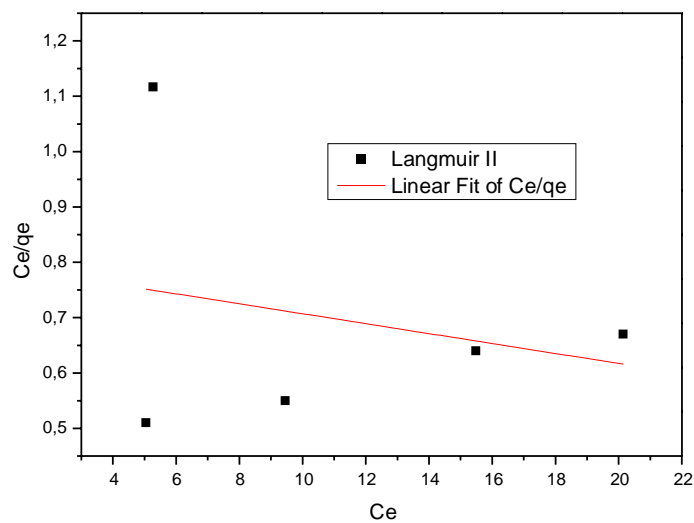


Figure (III-9) : Linéarisation du modèle de Langmuir 2 (adsorption du VM)

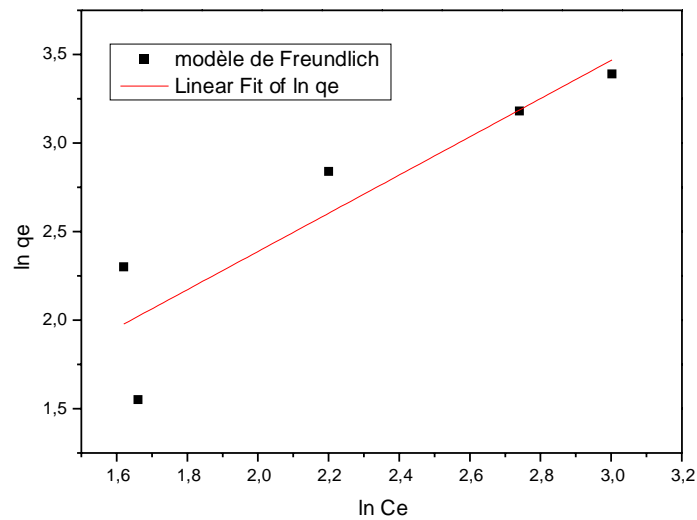


Figure (III-10) : Linéarisation du modèle de Freundlich (adsorption du VM)

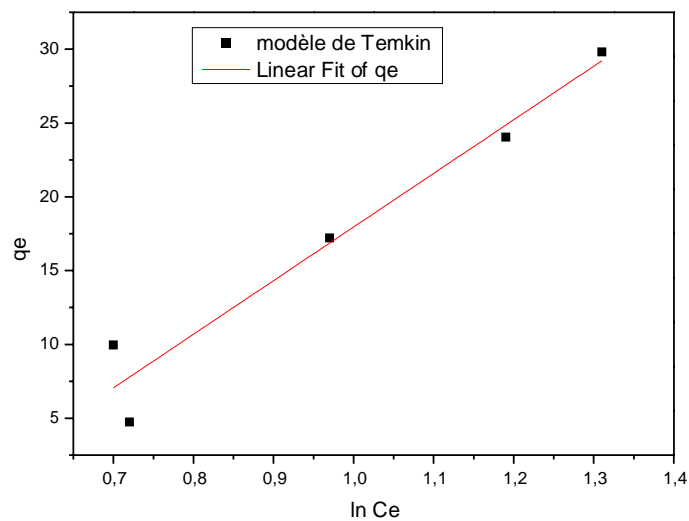


Figure (III-11) : Linéarisation du modèle de Temkin (adsorption du VM)

Le tableau (III-3) résume les valeurs calculées après la linéarisation des différents modèles. Ces résultats montrent que les modèles de Langmuir et Freundlich ne peuvent pas s'appliquer à l'isotherme d'adsorption du VM sur le ZnFe_2O_4 par contre le modèle de Temkin permet de reproduire l'isotherme d'adsorption du VM sur notre catalyseur avec un coefficient de corrélation proche de l'unité ce qui suppose que la surface du catalyseur est hétérogène.

Tableau (III-3): Constantes des isothermes d'adsorption du VM sur $ZnFe_2O_4$

Modèle	Paramètre		
Langmuir II	$q_m(\text{mg/g})$	$B(\text{ml}/\mu\text{g})$	R^2
Freundlich	$K_f(\text{mg/g}).(\mu\text{g/ml})$	n	R^2
Temkin	$K_T(\text{l/g})$	$b_T(\text{kJ/mol})$	R^2

Etude de l'adsorption du Cristal violet (CV) sur $ZnFe_2O_4$

Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du Cristal violet sur notre catalyseur a été étudiée pour des concentrations allant de 5 à 25 mg/l à 23°C à pH basique (pH=10). La figure (III-12) montre que le temps d'équilibre dépend de la concentration initiale, pour une concentration de 20 mg/l, l'équilibre est pratiquement atteint au bout de 120 min avec un taux de rétention de 26% ; correspondant à une capacité d'adsorption de 5.37mg/g.

Par ailleurs et compte- tenu des résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption du VM, nous pouvons conclure que le catalyseur synthétisé a plus d'affinité vis-à-vis du Vert de Méthyl que pour le Cristal violet.

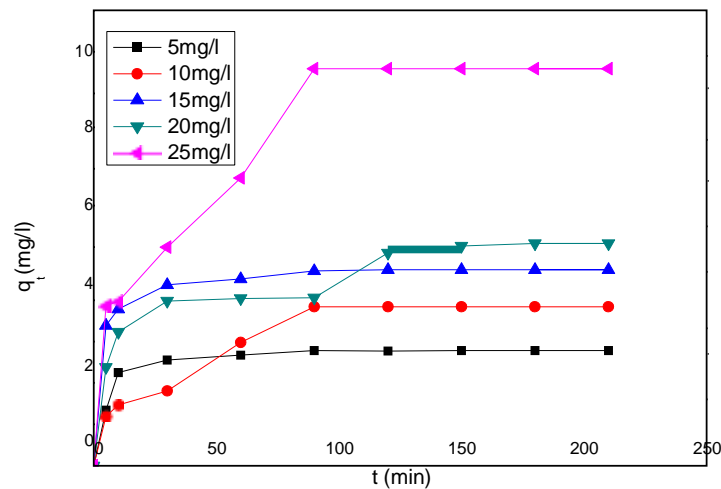


Figure (III-12) : Cinétique d'adsorption du CV :
 $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r_{s/l} = 1\text{ g/l}$, $\text{pH} = 10$, $v = 350\text{ tr/min}$

Effet de la température sur l'adsorption du CV

La figure (III-13) représente l'effet de température du CV sur ZnFe_2O_4 . L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température reflète la nature endothermique du phénomène, en augmentant la température de 22 à 30°C, le taux de rétention du colorant augmente de 26 à 36% pour atteindre 41% à 50°C.

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationique a été étudié dans de nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive, puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules des adsorbats.

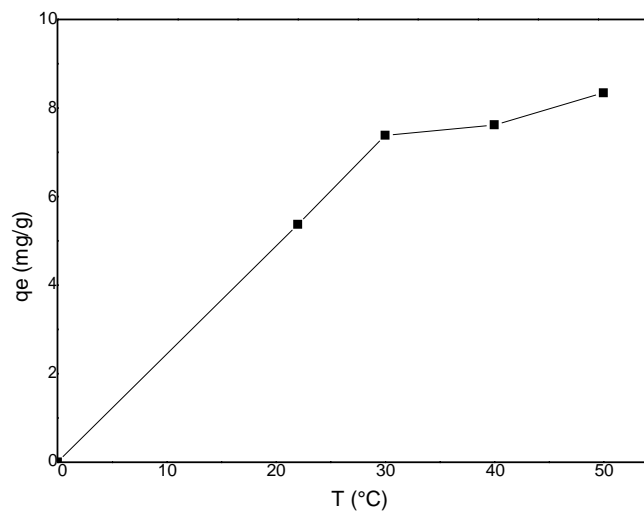
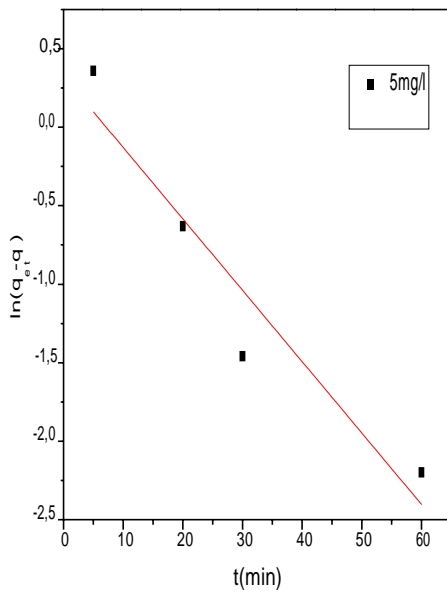


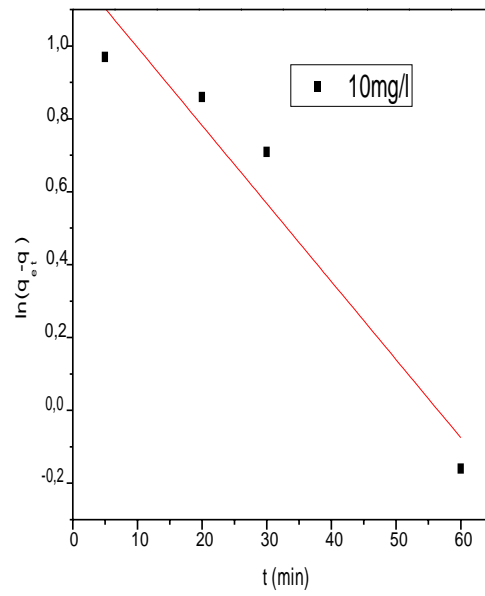
Figure (III-13) : Effet de T sur l'adsorption du CV :
 $C_0=20\text{mg/l}$, $\text{pH}=10$, $r=1\text{g/l}$, $v=350\text{tr/min}$, $t_c=120\text{min}$

Modélisation de la cinétique d'adsorption du CV

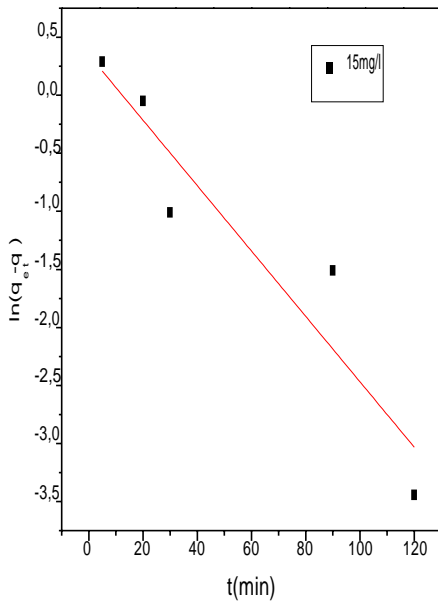
La modélisation de la cinétique d'adsorption du CV pour différentes concentrations est représentée dans les figures ci-dessous. Les résultats des régressions des deux modèles testés (PS1 et PS2) sont résumés dans le tableau (III-13).



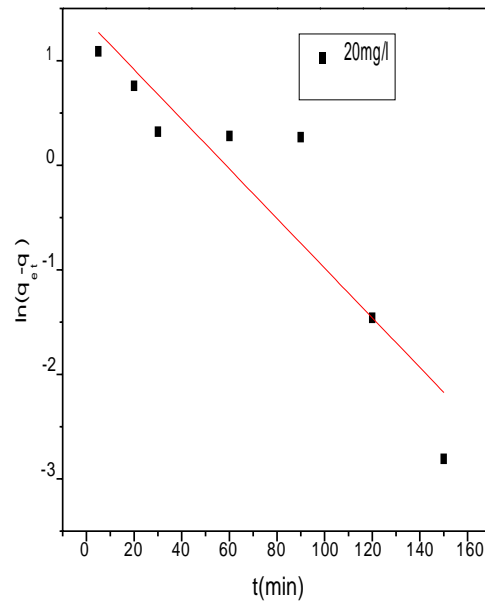
(a)



(b)

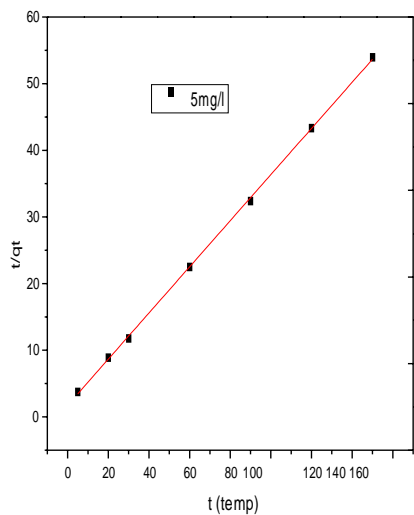


(c)

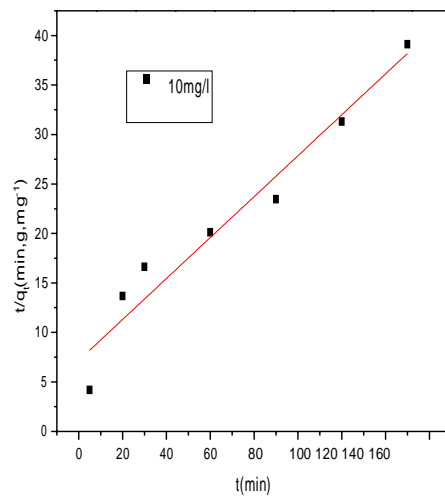


(d)

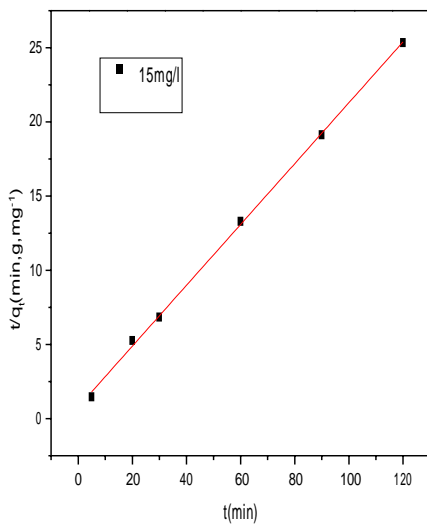
Figure (III-14) : Modèle de PS1 de l'adsorption du CV
 (a) : 5mg/l, (b) : 10 mg/l, (c) : 15 mg/l, (d) : 20 mg/l



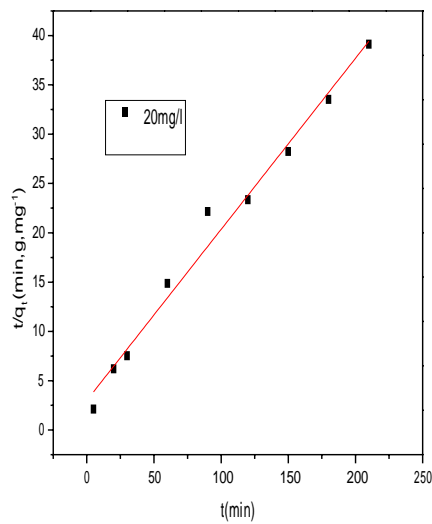
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure (III-15) : Modèle de PS2 de l'adsorption du CV
(a) : 5mg/l, (b) : 10 mg/l, (c) : 15 mg/l, (d) : 20 mg/l

D’après les coefficients de corrélation le modèle de PS1 présente une mauvaise description de la cinétique d’adsorption du CV sur notre catalyseur. En revanche, les coefficients obtenus pour le modèle de PS2 sont très proches de l’unité ce qui montre que l’adsorption peut être de nature chimique.

Comme pour le VM, l’écart entre les valeurs des capacités d’adsorption expérimentales et calculées est très faible ce qui confirme la validité du modèle.

Tableau (III- 4): Modélisation de la cinétique d’adsorption du CV

C ₀ (mg/l)	q _{e,exp} mg/g	Modèle de PS1			Modèle de PS2		
		q _{e,cal} mg/g	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e, cal} mg/g	k ₂ (g/mg.min)	R ²
5							
10							
15							
20							

Etude de l’isotherme d’adsorption du CV

La figure (III- 16) représente l’isotherme d’adsorption du CV sur le catalyseur, d’après la classification de Gil et al, il s’agit d’une isotherme de type L avec une capacité d’adsorption maximale de 5.37 mg/g.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été testés. Les courbes obtenues sont représentées dans les figures (III-17), (III-18) et (III-19) et (III-20).

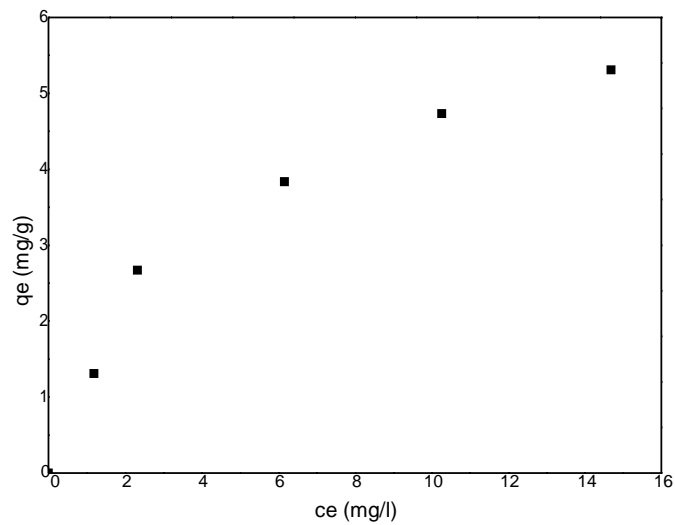


Figure (III- 16): Isotherme d'adsorption du CV :
 $T=23^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10$, $r_{s/l}=1\text{g/l}$, $v= 350 \text{ tr/min}$

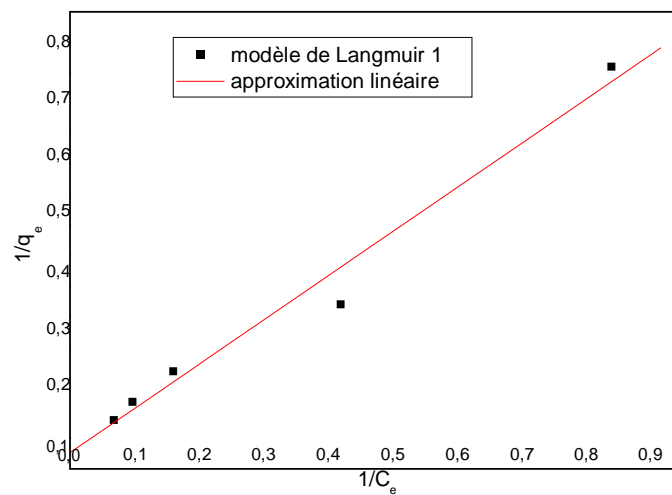


Figure (III- 17) : Linéarisation du modèle de Langmuir 1 (adsorption du CV)

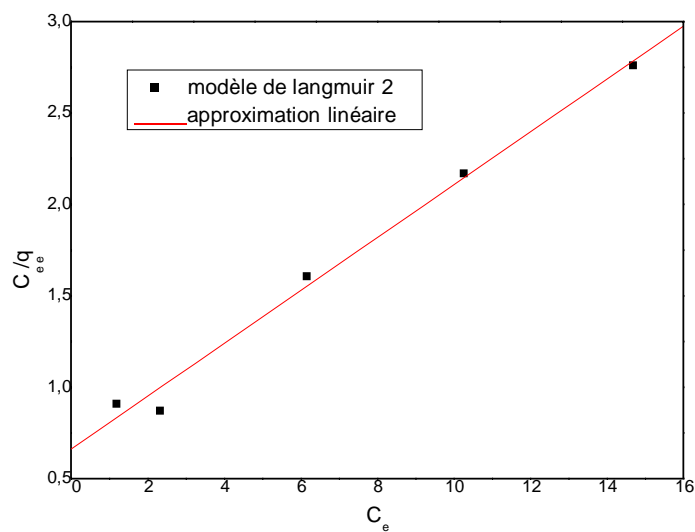


Figure (III-18) : Linéarisation du modèle de Langmuir 2 (adsorption du CV)

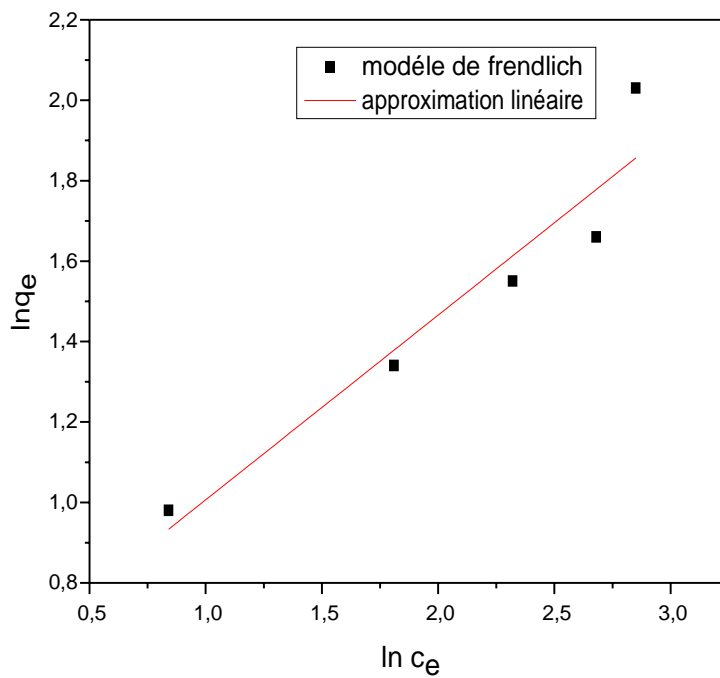


Figure (III-19) : Linéarisation du modèle de Freundlich (adsorption du CV)

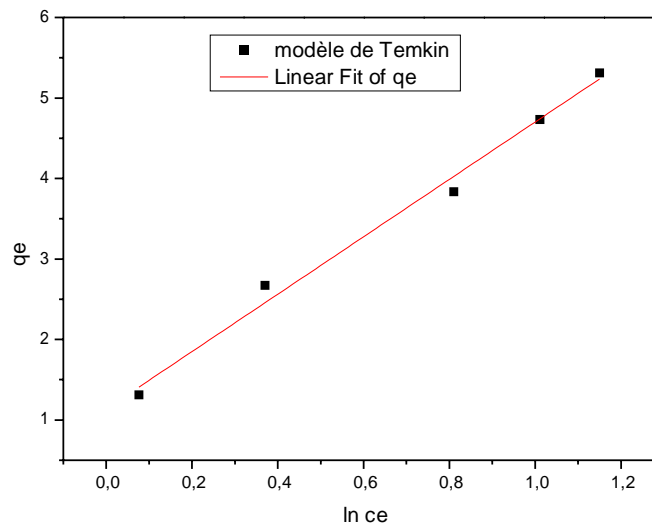


Figure (III-20) : Linéarisation du modèle de Temkin (adsorption du CV)

Le tableau (III-5) résume les paramètres calculés après linéarisation de l'isotherme d'adsorption. Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le modèle de Temkin donne une très bonne représentation de l'isotherme d'adsorption du CV sur notre catalyseur avec un coefficient de corrélation R^2 de 0.9907, ce qui suppose que notre catalyseur possède une surface hétérogène.
- Le modèle de Langmuir s'applique convenablement à l'isotherme d'adsorption du CV, cependant et compte-tenu des coefficients de corrélation R^2 et des valeurs de q_m , il semble que le modèle de type II est plus représentatif des points expérimentaux.
- Le modèle de Freundlich a permis de reproduire l'isotherme d'adsorption du CV sur notre catalyseur mais avec un coefficient de corrélation moins élevé par rapport à ceux de Langmuir et Temkin. De plus, la constante n du modèle de Freundlich renseigne sur la nature d'adsorption [2].
 - Si $n < 1$: l'adsorption n'est pas favorable.
 - Si $1 < n < 10$: l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
 - Si $n=1$: l'adsorption est linéaire ; les sites sont homogènes et il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Dans notre cas, la valeur de n est égale à 1.67, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Tableau (III-5) : Constantes des isothermes d'adsorption du CV sur $ZnFe_2O_4$

Modèle		Paramètre	
Langmuir	q_m (mg/g)	b (ml/ μ g)	R^2
	Type 1		
Type 2			
Freundlich	K_f (mg/g).(μ g/ml)	n	R^2
	Type 1		
Temkin	K_T (l/g)	b_T (kJ/mol)	R^2
	Type 1		

Essai de la photodégradation du VM et CV sous irradiation solaire

Dans cette étape de notre étude, nous avons testé notre oxyde ($ZnFe_2O_4$) comme photo catalyseur pour suivre la dégradation de deux (02) colorants à savoir : le vert de méthyle (VM) et le cristal violet (CV) sous la lumière solaire (irradiation naturelle).

Les figures (III.21) et (III.22) illustrent l'évolution de la cinétique de dégradation du VM et du CV ainsi que les rendements obtenus après exposition directe au soleil pendant un temps de 02heures.

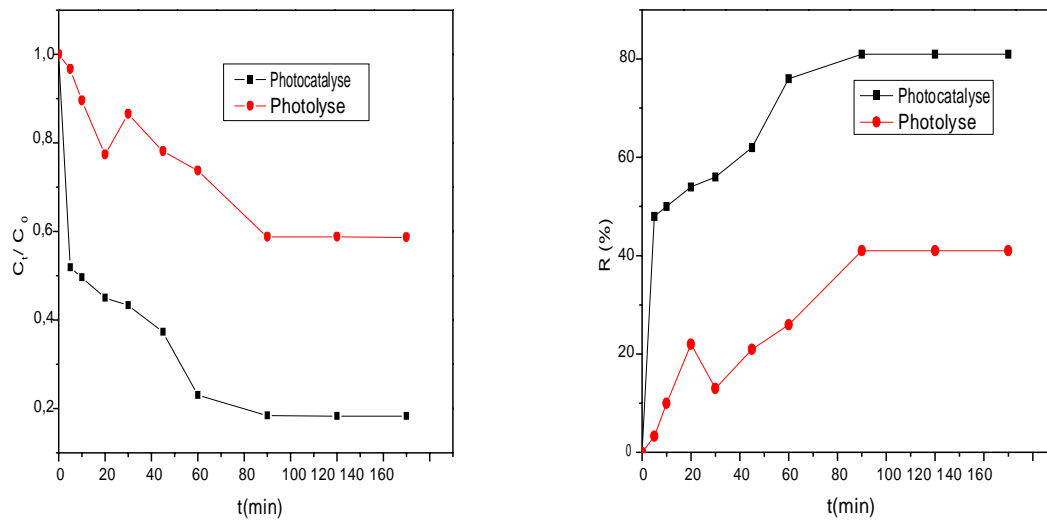


Figure (III.21) : Cinétique de la photo dégradation du VM

Conditions : $C_0 = 40\text{mg/L}$, $\text{pH} = 6.72$, $r_{s/l} = 1\text{ g/L}$, $T = 24^\circ\text{C}$, $v = 350\text{ tr/min}$

Pour le VM, les résultats obtenus montrent clairement que :

- la dégradation du Vert de Méthyle sur ZnFe_2O_4 est très rapide dès les premières minutes (10 premières minutes) avec un taux d'élimination de **50 %**, puis elle ralentit progressivement, tout en évoluant en fonction du temps. Après **90 min** d'irradiation, le pourcentage de la décoloration du VM a atteint une valeur de **81%**.
- la photolyse est assez significative ; en effet, la décoloration s'arrête après **90 min** pour un rendement de **41%**. Ce résultat est très important, il montre clairement l'efficacité de notre photocatalyseur.

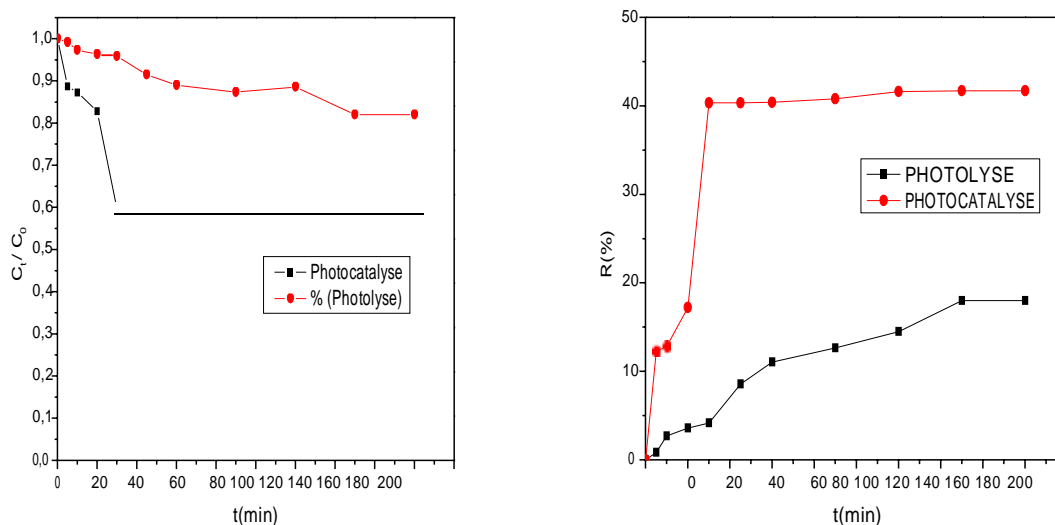


Figure (III.22) : Cinétique de la photo dégradation du CV
Conditions : $C_0 = 20\text{mg/L}$, $\text{pH} = 10$, $r_{s/l} = 1\text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 350\text{ tr/min}$

Les courbes de la photodégradation du CV montrent que :

- La photolyse n'a presque aucun effet sur notre colorant, avec un rendement photo catalytique de **18%** pour un temps de 150 min.
- la photocatalyse, par contre donne de bons résultats dès les premières minutes avec un rendement catalytique de **17.2%** après 20 min d'exposition, ensuite la réaction photochimique continue à évoluer au cours du temps pour atteindre un rendement maximal de **41.7%** après 60 min d'irradiation.

En comparant ces résultats, on peut conclure que la photocatalyse, sous irradiation solaire, par le spinelle ZnFe_2O_4 est un processus très efficace pour l'élimination surtout du Vert de méthyl, qui donne un taux d'élimination de (**81%**), ceci peut être expliqué par une grande et bonne affinité de ce semi-conducteur au VM, par rapport au Cristal violet. Néanmoins ce résultat peut être amélioré en utilisant une lampe UV.

Pour décrire les cinétiques de dégradation du colorant étudié, nous nous sommes inspirées des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photo dégradation de nombreuses molécules organiques suit une cinétique d'ordre apparent 1 mais elle peut être également décrite par une cinétique d'ordre 0 ou encore d'ordre 2 [3].

La vitesse de la photodégradation est exprimée par la relation :

$$V = -dC_t/dt = K_{app}C_t^n \quad (III-1)$$

Avec :

K_{app} : la constante apparente de dégradation.

C : la concentration en solution du colorant (mg /L)

n : l'ordre de la réaction.

Lorsque la photodégradation est décrite par des cinétiques d'ordre 1 et 2, l'intégration de l'équation (III-1) nous donne les équations (III-2),(III-3) et (III-4) respectivement :

$$C_t - C_0 = -k_0.t \quad (III-2)$$

$$\ln C_t/C_0 = -k_1.t \quad (III-3)$$

$$1/C_t - 1/C_0 = k_2.t \quad (III-4)$$

Nous avons donc tracé les courbes ($C_0 - C_t$) vs t , $\ln (C_t /C_0)$ vs t et $(1/C_t - 1/C_0)$ vs t . Les résultats de la linéarisation sont regroupés dans le tableau (III.6).

Ces résultats montrent que la photodégradation des deux colorants étudiés est régie par une cinétique d'ordre 1 avec des constantes apparentes de $2.17.10^{-2}$ et $0.976.10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivement pour le Vert de méthyle et le Cristal Violet.

Tableau (III.6) : Résultats des modèles cinétiques de la photo dégradation du VM et du CV

VM	Ordre 0		Ordre 1		Ordre 2	
	$k_{app}(\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app}(\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1})$	R^2
CV	Ordre 0		Ordre 1		Ordre 2	
	$k_{app}(\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_{app}(\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1})$	R^2

Références Bibliographiques

- [1] Y. S. HO, Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res*, 2003, 37, 2323-2330.
- [2] C. Djamai, A. Boukrouk, Contribution à l'étude de l'élimination de Polluants Émergents de type Pharmaceutiques par Adsorption, Mémoire de Master, Université de Jijel, 2020.
- [3] C. Rouibah, H. Boudermine, Etude de l'Élimination de Polluants Organiques par les procédés d'Adsorption et la Photocatalyse Solaire, Mémoire de Master, Université de Jijel, 2020.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons opté pour la photocatalyse qui est l'une des techniques de traitement les plus efficaces pour éliminer les polluants organiques récalcitrants. A cet effet, nous avons utilisé comme catalyseur un oxyde métallique ZnFe_2O_4 pour la dégradation, en milieu aqueux, de deux colorants cationiques : le Vert de méthyle et le Cristal violet.

Avant de procéder aux essais d'élimination des colorants, une caractérisation structurale du semi-conducteur a été effectuée par DRX et a montré que le catalyseur préparé par co-précipitation est constitué majoritairement de la phase spinelle ZnFe_2O_4 .

La première étape de cette étude a été consacrée à l'adsorption des deux colorants sur le semi-conducteur considéré. Les résultats ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- ✓ La capacité d'adsorption dépend de la concentration initiale, du pH, de la masse du catalyseur et de la température. Dans les conditions choisies, les pourcentages d'adsorption du VM et le CV sont respectivement égaux à **52.42 et 26 %**.
- ✓ L'adsorption des deux colorants est bien régie par une cinétique de pseudo-second ordre.
- ✓ L'isotherme de Temkin représente bien le processus d'adsorption du VM sur le catalyseur. Pour le CV, la modélisation de l'isotherme d'adsorption permet de classer les modèles testés dans l'ordre suivant : Temkin > Freundlich > Langmuir.

Concernant les essais de dégradation des colorants sous irradiation solaire, les résultats montrent que le catalyseur ZnFe_2O_4 a été plus actif pour la dégradation du VM pour lequel nous avons enregistré un taux de dégradation de **81%**. Par ailleurs, la dégradation photocatalytique du CV sur le ZnFe_2O_4 a donné un rendement de **41.7%**. De plus, la cinétique de photodégradation des colorants testés suit le modèle de premier ordre.

En perspectives, nous envisageons:

- ✓ D'étudier l'influence des différents paramètres sur la photodégradation des deux colorants à savoir : la masse du catalyseur, la concentration initiale et la température.
- ✓ Faire une étude de la photodégradation des colorants sous irradiation UV.
- ✓ Tester d'autres colorants de type anioniques et azoïques.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la photo dégradation catalytique de deux colorants cationiques (Le Vert de méthyle et le Cristal violet) sous irradiation solaire, par l'oxyde métallique $ZnFe_2O_4$ synthétisé par coprécipitation puis caractérisé par DRX. L'étude de l'adsorption des colorants sur le semi-conducteur a montré une meilleure affinité du catalyseur vis-à-vis du Vert de méthyl et a indiqué que le phénomène dépend de la concentration initiale, du pH, de la masse du catalyseur et de la température. De plus, Les isothermes d'adsorption ont été étudiées. La photodégradation solaire des deux colorants par $ZnFe_2O_4$ a donné un rendement photocatalytique égal à 81 et 41.7% respectivement pour le Vert de méthyle et le Cristal violet.

Mots clés : Photocatalyse solaire, $ZnFe_2O_4$, Adsorption, Vert de méthyle, Cristal violet.

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة التحلل الضوئي التحفيزي لاثنتين من الاصباغ الكاتيونية (الميثيل الأخضر و البنفسجي الكريستالي) تحت الإشعاع الشمسي, بواسطة الاكسيد $ZnFe_2O_4$ تم تحضيره عن طريق الترسيب و تميزه بواسطة DRX. أظهرت دراسة امتزاز الأصباغ على شبه الناقل تقاربا أفضل مع الميثيل الأخضر بالإضافة الى ذلك فان ظاهرة الامتزاز تتعلق بالتركيز الاولي درجة الحموضة كتلة المحفز و درجة الحرارة تمت ايضا دراسة ازوتارمات الامتزاز الاصباغ اعطى التحلل الضوئي الشمسي للصبغتين بواسطة $ZnFe_2O_4$ مردودا تحفيز ضوئي يساوي 81 و 41.7 % على التوالي للأخضر الميثيل و البنفسجي الكريستالي.
الكلمات المفتاحية : التحفيز الضوئي الشمسي, $ZnFe_2O_4$, الامتزاز, الميثيل الأخضر , البنفسجي الكريستالي.

Abstract

The aim of this work is to study the catalytic photodegradation of two cationic dyes (Methyl green and Crystal violet) under solar irradiation, by metal oxide $ZnFe_2O_4$ synthesized by coprecipitation and characterized by XRD. The study of dyes adsorption on the semiconductor showed a better affinity of the catalyst towards Methyl green and indicated that the phenomenon depends on the initial concentration, the pH, the mass of the catalyst and the temperature. In addition, adsorption isotherms were investigated. The solar photodegradation of the two dyes by $ZnFe_2O_4$ gave a photocatalytic yield equal to 81 and 41.7% respectively for Methyl green and Crystal violet.

Keywords: Solar photocatalysis, $ZnFe_2O_4$, Adsorption, Methyl green, Crystal violet.

