

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

UNIVERSITE

MOHAMED SADDIK BEN YAHIA-JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de chimie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master II en Chimie

Option : Chimie des matériaux

Thème :

Etude de l'adsorption de deux colorants sur les systèmes $NiAl_2O_4$ et $NiAl_2O_4/CeO_2$ et leur élimination photo-catalytique sous irradiation solaire

• **Réalisé par :**

- HAMMACHI Hanane.
- FAFA Loubna.

• **Membres du jury**

- | | | |
|-----------------|--------------|---------------------|
| ○ Dr. Lahmer.H | Président | Université de Jijel |
| ○ Dr. Kouras.S | Examinatrice | Université de Jijel |
| ○ Dr. Akika.F.Z | Encadreur | Université de Jijel |
| ○ Dr. Rouibah.I | Co-Encadreur | Université de Jijel |

Promotion : 2020/2021

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au laboratoire de CHIMIE de la faculté des sciences exactes et informatique à l'université MSBY de Jijel.

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, la force et la patience pour terminer ce travail.

D'abord, nous tiens à remercier Dr .Akika F.Z, notre directrice de mémoire, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques précieuses, et ses conseils.

Nous tenons aussi à remercier Dr. Rouibah Ikram pour sa participation et conseils scientifiques.

Nos remerciements vont également aux membres de jury Dr .Lahmer .H et Dr. Kouras .S pour l'honneur d'évaluer ce travail.

Nous adresse, de même, nos sincères remerciements au chef de département HAROUCHE Kamel, pour sa gentillesse et ses encouragements.

Enfin, Un énorme merci à tous nos amis et toute personne qui nous a aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail. nous remercions aussi **Hamida** et **Ilhem** en souvenir des moments partagés de travail et de convivialité.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père **Marrezak**.

A ma chère mère **Zahia** pour son amour, et qu'elle m'a toujours accordé en témoignage de ma reconnaissance envers sa confiance, ses sacrifices et sa tendresse.

A mon soutien moral et source de joie et de bonheur, mon fiancé **Haroun** pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.

A mes chers frères **Hakim, Loukman** et **Wassim** que dieux les protèges pour moi.

A ma chère sœur **Marwa**, qui a toujours répondu présente et n'a cessé de m'encourager.

A tous mes collègues, mes cousines et mes amis **Rokiya, Hamida** et **Yousra**.

Je termine avec la personne qui a partagé avec moi tous le travail, qui a supporté mon humeur au moment de stresse, ma binôme **Hanane**.

A tous les membres de ma famille et ma belle-famille, à toute personne qui porte le nom **Fafa**.

je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite.

Loubna

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père **Ahmed**.

A ma chère mère **Souhaila**, pour son amour qu'elle m'a toujours accordé en témoignage de ma reconnaissance envers sa confiance, ses sacrifices et sa tendresse.

A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, mon fils **Mohamed El-Hachimi** que j'adore.

A mon soutien moral et source de joie et de bonheur, mon mari **Sami**, pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.

A mes chère frères **Imad**, **Alaa** et **Housseem** que dieux les protèges pour moi, sans oublié mon petit amour **Anes**.

A tous mes collègues, mes cousines et mes amies **Khaoula**, **Maroua**, **Chaima**, **Fatima** et **Amina**

Je termine avec la personne qui a partagé avec moi tous le travail, et qui a supporté mon humeur au moment de stresse, ma binôme **Loubna**.

A tous les membres de ma famille et ma belle-famille, Particulièrement ma belle-mère **Noura** et mon beau -père **El Hachemi** Allah yarahmou ; et à toute personne qui porte le nom **HAMMACHI**.

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite.

Hanane

Liste des abréviations**Liste des figures****Liste des tableaux****Introduction générale1****Références bibliographique3****Chapitre I : Généralités sur les spinelles et l'adsorption****I. Introduction4****I.1.les spinelles massiques et supportés4****I.1.1. La structure spinelle4****I.1.2. Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_45****I.1.3. Propriétés des spinelles5****I.1.3.1. Propriétés optiques5****I.1.3.2. Propriétés électronique5****I.1.3.3. Propriétés magnétiques6****I.1.3.4. Propriétés optoélectroniques6****I.1.4. Le spinelle Aluminate de Nickel $NiAl_2O_4$ 6****I.1.5. Les spinelles supportés7****I.1.6. L'oxyde de cérium7****I.1.6.1. Les propriétés des oxydes mixtes8****I.1.6.2. Application des oxydes de cérium8****I.2. Généralités sur l'adsorption8****I.2.1. Type d'adsorption8****I.2.1.1. L'adsorption physique9****I.2.1.2. L'adsorption chimique9****I.2.2. Cinétique d'adsorption9****I.2.3. Isothermes d'adsorption10****I.2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption10**

I.2.4.Modèles d'isothermes d'adsorption	11
I.2.4.1.Isotherme de Langmuir	11
I.2.4.2.Isotherme de Freundlich	13
I.2.5.Capacité d'adsorption	14
I.2.6.Paramètres influençant l'adsorption	14
Références bibliographiques	15

Chapitre II : Généralités sur les colorants et la photo catalyse

II. Introduction	17
II.1.Généralités sur Les colorants	17
II.1.1. Définition et structure d'un colorant	17
II.1.1.1. Classification des colorants	17
II.1.1.1.1. Colorant naturels	17
II.1.1.1.2. Colorant synthétiques	17
II.1.1.1.2.1 Classification chimique	17
II.1.1.1.2.2. Classification tinctoriale	19
II.1.1.2. Utilisation et application des colorants	20
II.1.1.3. Toxicité des colorants	20
II.1.2.Impacts environnementaux	21
II.2. La photochimie	21
II.2.1.Procédés d'oxydation classique	21
II.2.2.Procédés d'oxydation avancés POAs	22
II.2.2.1.Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes	22
II.2.3.Procédés photochimiques	22
II.2.3.1.La Photolyse	23
II.2.3.2.La photo catalyse	23
II.2.3.2.1.Principe de la photo catalyse	23
II.2.3.2.2.Domains d'application de la photo catalyse	24
II.2.3.2.3.Facteurs influençant la photo catalyse hétérogène	25
Références bibliographiques	26

Chapitre III : Méthodes et procédures expérimentales

III. Introduction	26
III.1. Matérielles et Produits	26
III.1.1. Caractéristiques des colorants (polluants)	27
III.1.1.1. Structure du Vert de méthyle	27
III.1.1.1. Structure du Rose Bengale	28
III.2. Etude photochimique	28
III.2.1. Préparation des solutions de colorants VM et RB	28
III.2.2. Spectres d'absorption UV-visible et détermination de λ_{\max}	29
III.2.3. Principe de la loi de Beer-Lambert	29
III.2.4. Courbes d'étalonnage	30
III.2.5. Etude de la cinétique d'adsorption des deux colorants	30
III.2.6. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption	31
III.2.6.1. Influence de la concentration	31
III.2.6.2. Influence du pH	31
III.2.6.3. Influence de la masse du catalyseur	31
III.3. Processus Photochimique	32
Références bibliographiques	34

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Introduction	35
IV.1. Analyse des deux colorants	35
IV.1.1. Balayage spectral et détermination de λ_{\max}	35
IV.1.2. Courbes d'étalonnages	36
IV.2. La cinétique des deux colorants	36
IV.2.1. Pour le rose Bengale	36
IV.2.2. Pour le vert de méthyle.....	37
IV.3. Influence de concentration des deux colorants	38
IV.4. Isotherme d'adsorption des deux colorants.....	39
IV.4.1. Pour le rose Bengale.....	39

IV.4.2.Pour le vert de méthyle.....	39
IV.5.Modélisation des isothermes des deux colorants.....	40
IV.5.1.Pour le rose Bengale	40
IV.5.2.Pour le vert de méthyle.....	41
IV.6.Influences de quelque de paramètres	43
IV.6.1.Influence de pH de Rose Bengale.....	43
IV.6.2.Influence de la masse de catalyseur pour le vert de méthyle.....	43
IV.7.Photodégradation du VM par NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et du RB par NiAl_2O_4	44
IV.7.1. photo dégradation du Rose Bengale.....	44
IV.7.2.photo dégradation du Vert de méthyle.....	45
IV.7.3.Etude comparative	47
IV.7.3.1.Selon le semi-conducteur.....	47
IV.7.3.2.Selon la nature du colorant.....	48
IV.8.Conclusion	49
Références bibliographiques	50
Conclusion générale	51
Résumé	

Liste des abréviations

Symboles	Signification	Unités
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg.L ⁻¹
Td	Tétraédrique	-
Oh	Octaédrique	-
OMT	Oxyde de Métaux de Transition	-
BV	La bande de valence	-
BC	La bande de conduction	-
UV	Ultra-violet	-
Q _e	La capacité d'adsorption	mg.g ⁻¹
C _e	La concentration de l'adsorbat à l'équilibre	mg.L ⁻¹
BET	La méthode Brunauer Emmett et Teller	-
k _L	Constante de Langmuir	L.mg ⁻¹
k _F	Constante de Freundlich	L.mg ⁻¹
1/n	Le facteur d'hétérogénéité	-
Q _{max}	Quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche	-
b	La coefficient d'adsorption	L.mg ⁻¹
C ₀	Concentration initiale du substrat	mg.L ⁻¹
C _t	Concentration du substrat à l'instant t	mg.L ⁻¹
V	Volume de la solution (substrat)	L
m	Masse du support	g
R	Rendement	%
POAs	Les procédés d'oxydation avancée	-
h	Constante de plank	J.S
v	La fréquence	Hz
VM	Vert de Méthyle	-
RB	Rose Bengale	-
DRX	Diffraction des rayons X	-
DRS	La spectroscopie de réflexion diffuse	-
SC	Semi-conducteur	-
λ _{max}	la longueur d'onde maximale	nm
T	La transmittance de la solution	-
I ₀	Intensité de faisceau incident	-
I	Intensité de faisceau émergent de la solution	-
ε	Coefficient d'extinction molaire	l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
l	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve)	cm
C	Concentration de la solution Analyser	mol.L ⁻¹
C _{eq}	Concentration du substrat à l'équilibre	mg.l ⁻¹
Q _{ads}	Quantité adsorbée à l'instant t	mg.g ⁻¹
R ²	Coefficient de corrélation	-

Chapitre I : Généralités sur les spinelles et l'adsorption

Figure I.1 : La structure spinelle.....	5
Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.....	6
Figure I.3 : Structure de l'oxyde de cérium	7
Figure I.4 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface.....	9
Figure I.5 : les quatre types d'isotherme.....	11
Figure I.6 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	13
Figure I.7 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich	13

Chapitre II : Généralités sur les colorants et la photo catalyse

Figure II.1 : Dangers des rejets textiles	21
Figure II.2 : Principe de la photo-catalyse	24

Chapitre III : Méthodes et procédures expérimentales

Figure III.1 : Structure de vert de méthyle	27
Figure III.2 : Structure de rose Bengale.....	28
Figure III.3 : Principe de la loi de Beer-Lambert.....	29

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV.1 : Le balayage spectral des deux colorants.....	35
Figure IV.2: Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant RB (A) et VM(B)	36
Figure IV.3: Rendement et quantité adsorbée du rose Bengale sur le catalyseur NiAl ₂ O ₄ ...37	37
Figure IV.4 : Rendements et quantités adsorbés du vert de méthyle sur les deux catalyseurs.....	37
Figure IV.5 : Spectre UV-Vis du RB pour NiAl ₂ O ₄ à différentes concentrations.....	38
Figure IV.6 : Spectres UV-Vis du VM pour NiAl ₂ O ₄ et NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂ à différentes concentrations.....	38
Figure IV.7: représente l'isotherme d'adsorption du RB sur le catalyseur NiAl ₂ O ₄	39
Figure IV.8 : l'isotherme d'adsorption du VM sur les deux catalyseurs NiAl ₂ O ₄ massique et NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂	40

Figure IV.9: Modélisation selon Langmuir et Freundlich du Rose Bengale sur le NiAl ₂ O ₄	40
Figure IV.10 : Modélisation selon Langmuir et Freundlich du vert de méthyle sur le NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂	41
Figure IV.11 : Modélisation selon Langmuir et Freundlich du vert de méthyle sur le NiAl ₂ O ₄	42
Figure IV.12 : influence du pH du RB sur le catalyseur NiAl ₂ O ₄	43
Figure IV.13 : L'influence de la masse des catalyseurs (VM)	43
Figure IV.14: Photo-dégradation du RB pour NiAl ₂ O ₄ à pH naturel et température ambiante.....	44
Figure IV.15: Spectres UV-visible du processus de la dégradation du Rose Bengale par NiAl ₂ O ₄	45
Figure IV.16: photo- dégradation du VM pour NiAl ₂ O ₄ et NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂ à pH naturel et température ambiante.....	46
Figure IV.17 : Spectres UV-visible du processus de la dégradation du vert de méthyle par NiAl ₂ O ₄ et NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂	47
Figure IV.18 : la photo-dégradation du VM par les deux systèmes NiAl ₂ O ₄ et NiAl ₂ O ₄ /CeO ₂	48
Figure IV.19 : la photo-dégradation du VM et RB sur NiAl ₂ O ₄	48

Chapitre II : Généralités sur les colorants et la photo catalyse

Tableau II.1: Classification chimique des colorants18

Tableau II.2: Classification tinctoriale des colorants19

Chapitre III : Méthodes et procédures expérimentales

Tableau III.1: produits et matériels utilisés26

Tableau III.2 : les caractéristiques physico-chimique du VM et du RB27

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1: Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de RB sur le NiAl₂O₄41

Tableau IV.2: Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de VM sur le NiAl₂O₄/CeO₂ et NiAl₂O₄42

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Ces composés constituent ce que l'on appelle la DCO réfractaire. De grandes quantités de colorants sont utilisées dans le secteur du textile à travers le monde de façon massive, puis rejetés dans la nature sans prétraitements, et de ce fait menacent dangereusement la qualité des eaux et l'environnement.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange des ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [1].

De nombreux procédés de traitement chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces méthodes les procédés d'oxydation avancée (POAs) [2,3], comme la photo-catalyse hétérogène, qui s'avère l'une des alternatives les plus prometteuses, en matière de dépollution des eaux, car c'est une technologie facile à mettre en œuvre et surtout propre, et qui ne nécessite pas l'ajout d'autres agents chimiques. Ce procédé est basé essentiellement sur la production d'espèces actives (comme l'ion hydroxyle $\cdot\text{OH}$) par un catalyseur sous une source d'énergie, qui peut être la lumière du soleil (une énergie renouvelable et propre), suivi d'un transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface pour enclencher les réactions d'oxydo-réductions, permettant la dégradation totale ou partielle.

Plusieurs catalyseurs ou plus précisément photo-catalyseurs sont utilisés de nos jours, parmi eux les spinelles (formule AB_2O_4), qui sont des matériaux très prometteurs et qui attirent toujours de grandes attentions, car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels ; notamment dans le domaine de la protection de l'environnement.

Dans ce modeste travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de deux colorants (polluants) à savoir le *Vert de Méthyle* et le *Rose Bengale*, sur deux photo-catalyseurs en l'occurrence NiAl_2O_4 massif et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, puis à leur dégradation sous irradiation solaire.

Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en deux parties :

- Partie A : c'est une étude bibliographique qui contient :
Chapitre I : qui englobe des généralités sur les spinelles massiques et supportés ainsi que l'adsorption.
Chapitre II : qui couvre l'essentiel des données bibliographiques sur les colorants utilisés. Un aspect théorique de la photochimie et l'application des POAs dans le traitement des différentes substances toxiques (colorant, pesticide...) est également présenté.
- Partie B : c'est l'étude expérimentale, elle est essentiellement formée de :
Chapitre III : qui est consacré à la description du matériel, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux utilisés pour étudier l'adsorption et la dégradation des colorants choisis.
Chapitre IV : qui rassemble les principaux résultats obtenus concernant l'adsorption et la dégradation photo-catalytique.

A l'issu de ces travaux une conclusion générale incluant les perspectives est dégagée.

Références bibliographiques

[1] LOUIS SOUFFLOT. Le "rejet zéro" en traitement de surface. Paris. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, p136, Mars 1998.

[2] Bedding N.D., McIntyre A.E., Perry R, and Lester J.N., Organic contaminants in the aquatic environment: II. Behaviour and fate in the hydrological cycle. Sc. Tot. Environ. 255-312 (26) (1983).

[3] Miller G.C. and Zepp R.G., Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment. Residue Rev. 88-110 (85) (1983).

I. Introduction

Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter en premier lieu une généralité sur les spinelles ; à savoir leurs structure, les différentes propriétés, et leurs domaines d'applications. Ensuite, nous traiterons le phénomène d'adsorption ainsi que les différents types d'isothermes avec leur modélisation. Nous présenterons aussi les paramètres et facteurs qui influent sur l'adsorption.

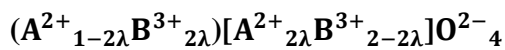
I.1. les spinelles massiques et supportés

I.1.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [1,2].

Le spinelle est un minérale d'oxyde ternaire de formule générale AB_2O_4 (comme l'Aluminate de Nickel $NiAl_2O_4$). Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B (figure I.1). La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 .

La formule d'un oxyde spinelle s'écrit de la façon suivante :



Où λ représente le taux d'inversion ou le degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

- Pour un spinelle normal : $\lambda=0$, tous les cations A occupent uniquement les sites tétraédrique. $[A^{2+}]_t [B^{3+}]_o [O^{2-}]_4$
- Pour un spinelle mixte : $0 \leq \lambda \leq 0.5$, le spinelle est statistiquement désordonné.
- Pour un spinelle inverse : $\lambda=0.5$, la moitié des cations B occupent les sites tétraédrique alors que l'autre moitié ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques [3].

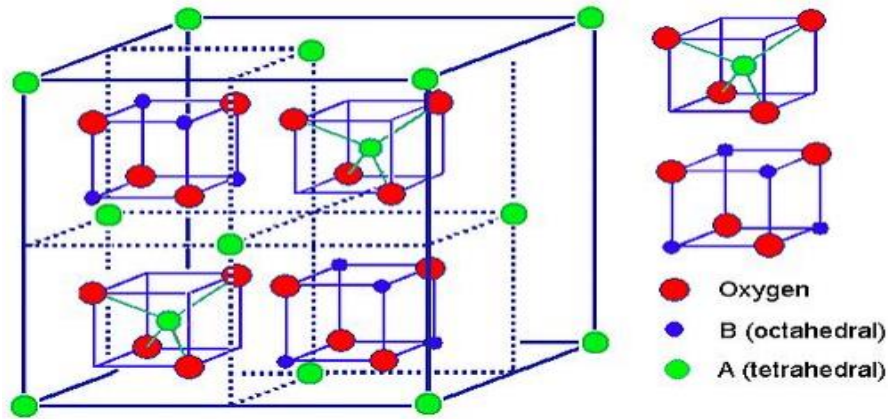


Figure I.1 : La structure spinelle.

I.1.2. Applications des oxydes de type spinelle AB_2O_4

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple : dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore de la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et/ou magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électro-catalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie. Cependant, pour certains, les applications continuent à être encore limitées. C'est le cas des oxydes spinelles $NiAl_2O_4$ qui ont été largement étudiés comme des matériaux d'électrode pour la réaction de réduction de l'oxygène [4].

I.1.3. Propriétés des spinelles [5]

I.1.3.1. Propriétés optiques

Les spinelles sont généralement colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle.

- Cr^{3+} (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- Fe^{3+} (en coordination octaédrique) : vert.
- Fe^{2+} (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.

I.1.3.2. Propriétés électroniques

La conduction électronique des spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celles éparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente.

I.1.3.3. Propriétés magnétiques

Dans les spinelles, le ferrimagnétisme peut être observé en dessous d'une température critique si les sites Td et Oh sont occupés par des cations métalliques possédant un moment magnétique. Les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent du type de cation et de leur répartition parmi les sites. Le ferrimagnétisme dans les ferrites, a été largement abordé dans les études de Néel.

I.1.3.4. Propriétés optoélectroniques :

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle Oxydes de Métaux de transition (OMT), comme la plupart des oxydes de métaux de transition, sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales $2p^6$) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation 3d vides, suivant la valeur de la bande interdite comme indique dans la **Figure I.2**.

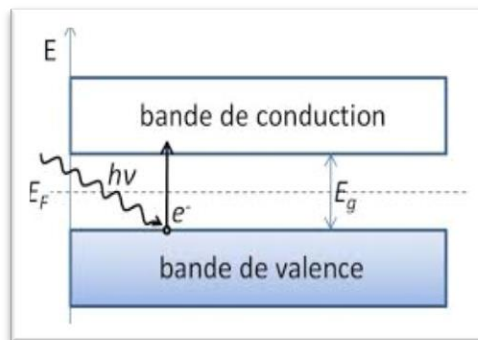


Figure I.2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande.

I.1.4. Le spinelle Aluminate de Nickel $NiAl_2O_4$

L'aluminate de nickel ($NiAl_2O_4$) est un oxyde ternaire très important et largement utilisé, en raison de sa haute résistance mécanique, ainsi que de sa haute stabilité thermique et chimique. Il est employé comme catalyseur support de catalyseur dans diverses réactions chimiques comme l'hydrodéchloration de 1,2,5-trichlorobenzène, l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse, combustion du méthane ... etc[6].

I.1.5. Les spinelles supportés

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille allant du micromètre jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non.

Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi les catalyseurs les plus répandus, on retrouve les catalyseurs de nickel sur support d'un ou plusieurs oxydes (Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , ... etc.), dans notre étude le spinelle supporté utilisé est le $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

L'utilisation de support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs de nickel telles que la surface spécifique, la dispersion et la stabilité. En effet, le support de nickel le plus courant est l'alumine souvent choisie pour sa disponibilité et stabilité thermique, sauf qu'il reste problématique au niveau de la cokéfaction.

I.1.6. L'oxyde de cérium :

L'oxyde de cérium (CeO_2) adopte une structure de type fluorite (CaF_2 , groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) dans laquelle les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à faces centrées et les anions O^{2-} occupent la totalité des sites tétraédriques (**Figure I.3**) [7].

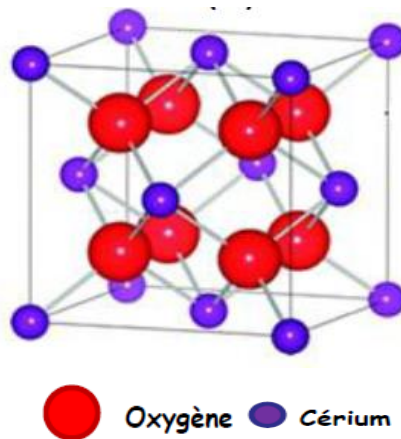


Figure I.3: Structure de l'oxyde de cérium

I.1.6.1. Les propriétés des oxydes mixtes

En général, les nanoparticules CeO_2 sont relativement stables en solution aqueuse, sauf dans les milieux très acides, où la dissolution de CeO_2 sous forme d'ions Ce^{4+} devient significative. Cependant, la stabilité du catalyseur est largement dépendante de la morphologie, l'agglomération et la chimie de surface des nanoparticules.

Concernant les propriétés optiques, le cérium pure présente une couleur jaune-pâle, probablement due au transfert de charge Ce(IV)-O(II) . En revanche, $\text{CeO}_{(2-x)}$ est bleu et devient noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée. La couleur de CeO_2 est sensible à la présence d'autres lanthanides, par exemple l'addition de 0,02% de praséodyme donne une couleur marron-jaunâtre attribuée aux transitions Ce(IV)-Pr(III) [8].

I.1.6.2. Application des oxydes de cérium :

Couramment utilisés en catalyse, les oxydes simples ou mixtes se retrouvent parfois en biologie comme un antioxydant, en électrochimie comme un détecteur d' H_2O_2 et en optique comme un filtre UV. Ils sont plus largement utilisés dans les pots catalytiques des voitures où ils jouent le rôle de régulateurs de la teneur en oxygène grâce à leurs caractéristiques redox. Ils permettent ainsi d'augmenter le rendement des pots catalytiques qui assurent la conversion du CO en CO_2 et des hydrocarbures imbrûlés en CO_2 et H_2O . Ils sont également utilisés pour la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse dans des réactions de reformage et d'oxydation partielle d'hydrocarbures et de composés oxygénés.

Cependant, la présence de lacunes en oxygène au sein du CeO_2 favoriserait la réaction de recombinaison des paires électrons-trous, tout en réduisant son activité catalytique, ce qui expliquerait son utilisation à l'état dopé en photo-catalyse [9].

I.2. Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Type d'adsorptions

L'adsorption à l'interface (soluté/solide) est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [10]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [11]. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimi-sorption et la physisorption.

I.2.1.1.L'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieure des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés.

I.2.1.2.L'adsorption chimique (chimi-sorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y'a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 KJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. La chimi-sorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [12]. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [13].

I.2.2.Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement. Mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [14], elles sont représentées sur la **figure I.4**.

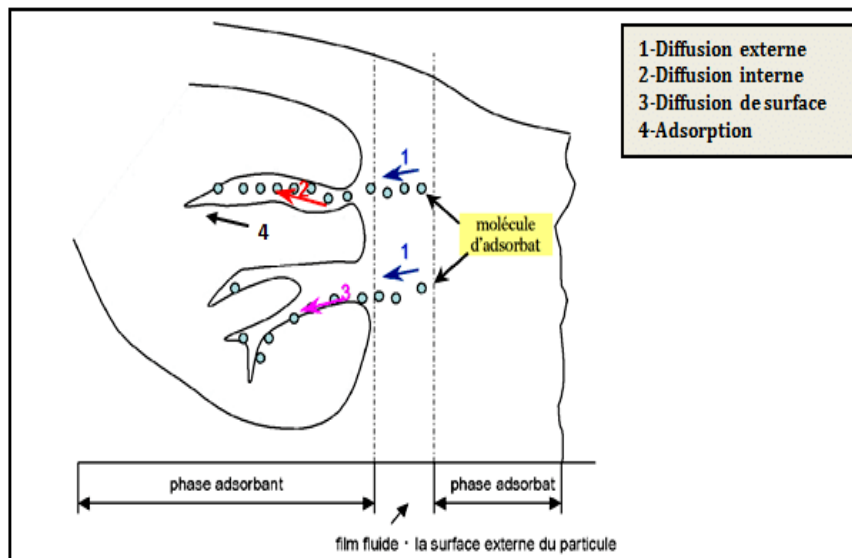


Figure I.4: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion de surface.

I.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques. Ces expressions sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [15,11]. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

I.2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimie-sorption du soluté.
- **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [16,17]

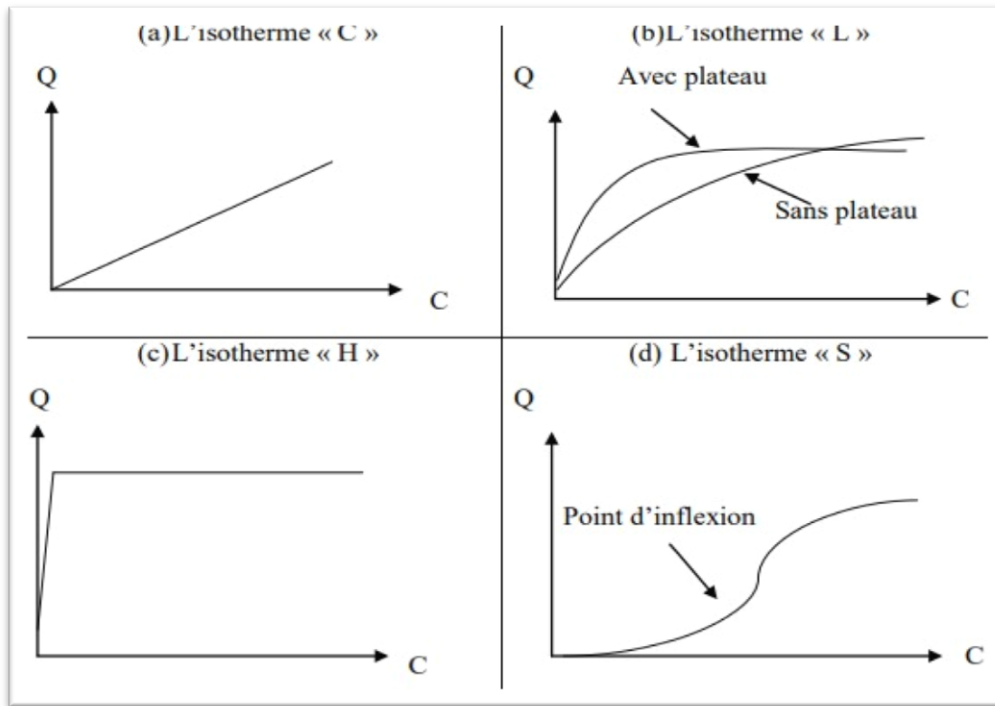


Figure I.5 : les quatre types d'isothermes.

I.2.4. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de Q_e (mg.g^{-1}) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg.l^{-1}) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi elles, on cite l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir.

I.2.4.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [18] :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie et se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [19] :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \dots\dots\dots (I.1).$$

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($mg.g^{-1}$).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

La linéarisation de l'équation (I.1) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{b Q_{\max} C_e} \dots\dots\dots (I.2).$$

Q_{\max} : Capacité d'adsorption à la saturation ($mg.g^{-1}$) Et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide, noté a sur la **figure I.6**).

b : coefficient d'adsorption ($L.g^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

$Q_{\max} \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($L.g^{-1}$). (avec $Q_{\max}=a$)

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (**figure I.6**). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par **$Q_e = f(C_e)$** qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

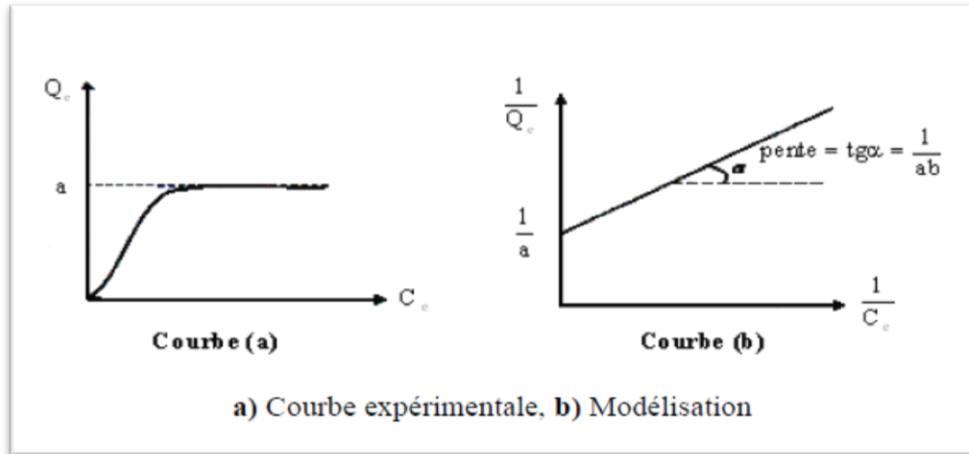


Figure I.6 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

I.2.4.2. Isotherme de Freundlich :

Les isothermes du type " L " ou type " H " sont les plus largement rencontrées. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation suivante [20] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots (I.3).$$

K_F (L.kg-1) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$). K_F est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.4) en $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_F et n [21].

$$\ln Q_e = \ln k + \left(\frac{1}{n}\right) C_e \dots\dots\dots (I.4).$$

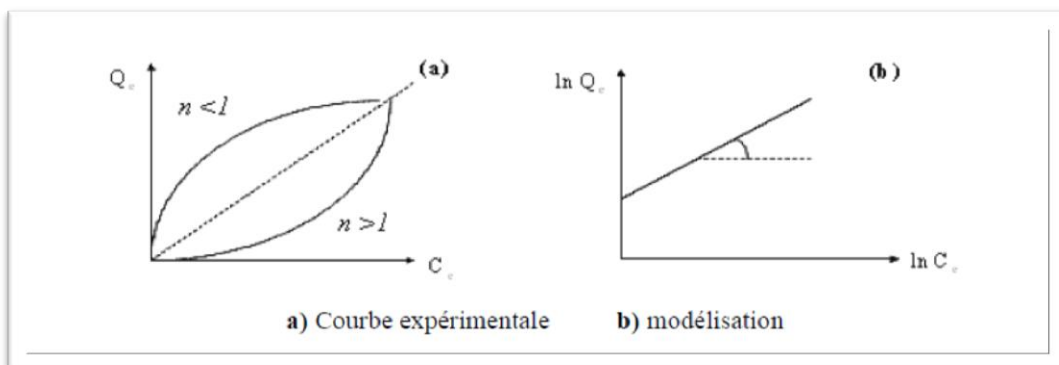


Figure I.7 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

I.2.5.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....).La capacité d'adsorption est généralement exprimée par la relation suivante [15] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)m}{V} \dots\dots\dots (I.5).$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g)

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [15,16]

I.2.6.Paramètres influençant l'adsorption

Certains paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. On peut citer :

- ✓ La température qui définit la nature de l'adsorption.
- ✓ La structure de l'adsorbant et taille de ses particules jouent un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En effet plus la taille des particules est petite, plus on a de surfaces de contact. Ce qui va donc augmenter le pouvoir de rétention.
- ✓ La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau [22].

Références bibliographiques

- [1] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [2] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, *Materials. Science. Technology.* **3** (B), Ed. VCH (1994).
- [3] A.M. Trunov, A. A. Domnikov, G.L. Reznikov, F.R. Yuppets, *Electrokhimiya.* **15**, 674 (1979).
- [4] E. Rios, S. Abarca, P. Daccarett, H. Nguyen Cong, D. Martel, J.F. Marco, J.R. Gancedo, J.L. Gautier, *J. Inter . hydrogen. Energy.* **33**, 4945 (2008).
- [5] Benaouad Ahlam, *Etude Des propriétés électroniques et optiques du Matériaux de groupe spinelle (Galaxite) (Université Abdelhamid Ben Badis– Mostaganem) (2017).*
- [6] C. G. Anchieta, L. Tochetto, H. B. Madalosso, R. D. Sulkovski, C. Serpa, M. A. Mazutti, A. R. F. de Almeida, A. Giindel" E. L. Foletto. Effect of thermal treatment on the synthesis of NiAl₂O₄ spinel oxide using chitosan as precursor. (University Campus, Federal University of Pampa).
- [7] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, (2002).
- [8] M. Mogensen, N. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Journal of Solid State Ionics*, 129 63-94(2000).
- [9] G. Magesh, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, T.K. Varadarajan. Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue, *Indian Journal of Chemistry.* **48** 480-488 (2009).
- [10] Guerrero, G, *Thèse de Doctorat. : Université des Sciences et Techniques du Languedoc – Montpellier,(2000).*
- [11] Slejko, E.L et Dekker, M. *Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to processevaluation and application.* New York : M. Dekker, (1985).
- [12] Mahan, B.H, *Quimica .Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A ,(1987).*
- [13] D. M. Nevskaja, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 234, p.316–321, (2001).
- [14] Leblanc, M. ,Morales, J.A., Borrego,J. et Elbaz-Poulichet, F. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implication for modern mining pollution .*Economic Geology*, 95(3) :655-662,(2000).

- [15] Bellir, Karima. Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Université mentouri-Constantine, Mémoire de magistère (2002).
- [16] H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.
- [17] S. Arris. (200), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.
- [18] Moulay-Rachid BABAA Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois (thèse de Docteur de l'Université Henri Poincaré) (2004).
- [19] Ferrandon.O, Bouabane.H, Mazet.Z, Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, Revue des sciences de l'eau, 183-200,8(1995).
- [20] Slasli. M. A Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale thèse de doctorant de l'université de Namur (2002).
- [21] Merzoug N. mémoire de magister en chimie application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, université Mohammed chérif emassaadia Souk-Ahras (2014).
- [22] Bekouche, Salim. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂. Université Mentouri-1, Constantine, Mémoire de magistère, (2003).

II. Introduction

Ce chapitre couvre l'essentiel des données bibliographiques concernant différentes sortes des colorants utilisés dans le domaine alimentaire et textile, comme l'aspect théorique de la photochimie et l'application des procédés d'oxydations avancée (POAs) dans le traitement des différentes substances toxiques (colorants, pesticides...). Une étude bibliographique détaillée sur les techniques d'élimination des colorants utilisés dans cette étude, est présentée dans cette partie. Les méthodes chimiques en milieu homogène (UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et les méthodes photo-catalytiques en milieu hétérogène (UV/ TiO_2) ont été aussi détaillées.

II.1. Généralités sur Les colorants

II.1.1. Définition et structure d'un colorant

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses dans le spectre visible (de **380 à 750 nm**).

II.1.1.1. Classification des colorants

II.1.1.1.1. Colorant naturels

Un colorant naturel est une substance colorée qui provient d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal. Les plus connus sont les chlorophylles qui donnent la couleur verte, la betterave rouge, le charbon médicinal végétal qui donne la couleur noire, et la riboflavine donne aux beurres et margarines blanches leur couleur jaune....etc

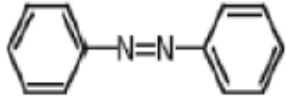
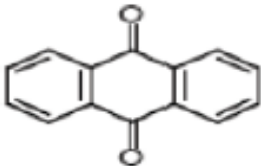
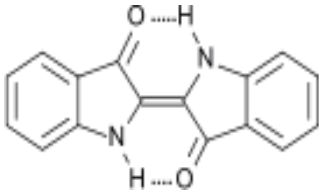
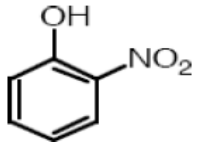
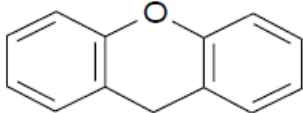
II.1.1.1.2. Colorant synthétiques

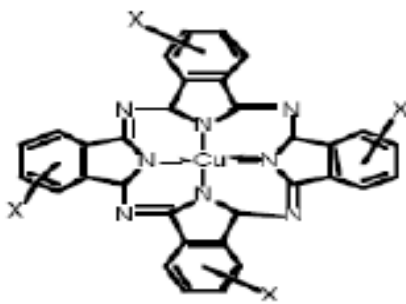
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats.

II.1.1.1.2.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, nous les avons résumés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1.: Classification chimique des colorants [1,2].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<p align="center">Azoïques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel azo ($-N=N$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoiques ou les trisazoïques; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés
<p align="center">Anthraquinoniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge;
<p align="center">Indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
<p align="center">Polyméthiniques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
<p align="center">Nitrés et nitrosés</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
<p align="center">Xanthènes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> -Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

Thiazines	- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines 	- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

II.1.1.1.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales (**tableau II.2**) définies cette fois par les auxochromes.

Tableau II.2 : Classification tinctoriale des colorants [1,2].

Les colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Acides ou anionique	- très solubles dans l'eau. - Affinité élevée aux fibres textiles. - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Basiques ou cationiques	- Solubles dans l'eau et forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. - Faible résistance à la lumière.
Les colorants de cuve	- Insolubles dans l'eau. - appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline.
Les colorants Directs	- Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton).

	- Prix modéré et facilité d'application.
Réactifs	- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. - Présence d'une fonction chimique réactive de type thiazidique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. - Solubles dans l'eau.
Colorants à mordants	Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Dispersés	- Très peu solubles dans l'eau - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

II.1.1.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [3] :

Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuire (textile à usage vestimentaires de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale...).

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour les carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

II.1.1.3. Toxicité des colorants

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [4,5], bien qu'ils soient très toxiques, il est difficile d'évaluer leur comportement dans les eaux naturelles. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants basiques [6].

De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile et de tannerie sont toxiques pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement. Notamment les colorants acides renfermant des groupements azoïques.

Par ailleurs, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [7].

II.1.2. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales qui se posent dans l'industrie textile sont les quantités d'eau rejetées et leur charge chimique, la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation, de perturbation et d'esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. **La figure II.1** résume les différents dangers [8].

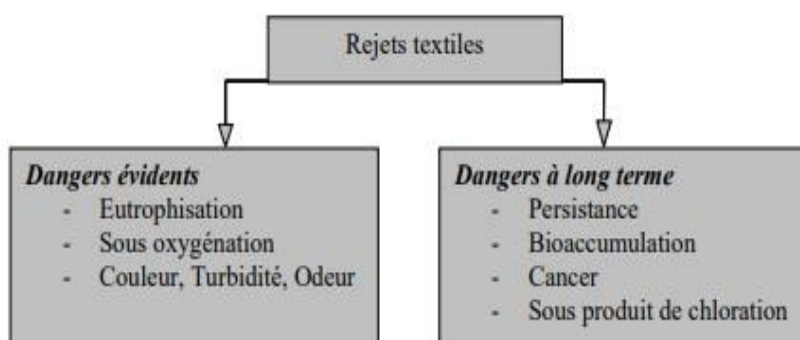


Figure II.1 : Dangers des rejets textiles

II.2. La photochimie

II.2.1. Procédés d'oxydation classique :

Traditionnellement, différents traitements ont été mis en œuvre dans le but d'éliminer des polluants organiques. Parmi ces procédés, nous pouvons citer : l'adsorption sur charbon actif, les traitements chimiques (l'oxydation thermique, la chloration et l'ozonation), les traitements physico-chimiques (coagulation-floculation) et les traitements biologiques.

La facilité de mise en œuvre des procédés classiques et leur contribution à améliorer significativement la qualité de l'eau justifient leur large application au niveau industriel.

Cependant, ces procédés ont leurs limites techniques et/ou économiques, en particulier pour les eaux fortement chargées en matières organiques, d'où la formation d'importantes quantités de boues toxiques. Pour éliminer efficacement les polluants organiques, il apparaît important de trouver des techniques complémentaires ou alternatives aux traitements classiques. Une de voie possible est la mise en œuvre des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) [9].

II.2.2.Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde[10].

Les POA présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés classiques tels que [11]:

- La génération dans le milieu d'espèces très réactives et très oxydantes, telles que les radicaux hydroxyle •OH, qui sont peu sélectifs et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques ;
- La minéralisation totale dans la majorité des cas du polluant organique en CO₂, H₂O.
- Ils sont faciles à mettre en œuvre et moins coûteux.
- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables, pouvant ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants toxiques comme le chlore.

II.2.2.1.Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes [9]

- les procédés basés sur l'ozonation (i.e. O₃/ H₂O₂, O₃/ UV, O₃/ H₂O₂ /UV).
- les procédés basés sur le réactif de Fenton (i.e. Fe⁺²/H₂O₂, Fe⁺²/H₂O₂/UV).
- les procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photo-catalyse (ex. TiO₂/UV).
- les procédés basés sur l'électro-oxydation.

II.2.3.Procédés photochimiques

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée permettent la production des radicaux hydroxyle par la photolyse directe ou indirecte.

II.2.3.1. La Photolyse

La photolyse est la dissociation d'un composant, directement provoquée par son exposition au rayonnement. Elle est directe quand le polluant absorbe lui-même des photons ($h\nu$) issus de la lumière solaire ; ou bien indirecte quand le polluant est soumis à l'attaque d'espèces actives générées lors de l'irradiation des substances absorbantes présentes dans l'environnement. Ces substances sont susceptibles d'agir comme sensibilisateurs ou précurseurs d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques [11].

II.2.3.2. La photo-catalyse

La photo-catalyse est l'action d'une substance nommée « photo-catalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. Actuellement, le terme « photo-catalyse » se réfère plus spécifiquement à la photo catalyse hétérogène dans laquelle le photo-catalyseur est un semi-conducteur, et non une molécule ou un complexe métallique de transition [12].

II.2.3.2.1. Principe de la photo catalyse

L'absorption, par un semi-conducteur, d'un photon ayant une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite (dite : gap), provoque l'éjection d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Ceci génère une lacune (trou positif) dans la bande de valence. Si le même semi-conducteur est mis au contact avec un couple oxydo-réducteur, des réactions entre l'électron photo-généré et les espèces adsorbées réductibles sont alors possibles, mais aussi entre le trou positif et les espèces adsorbées oxydables. Ci-dessous est schématisé le processus absorption de l'énergie photonique par un semi-conducteur (TiO_2) et les réactions possibles avec les entités proches :

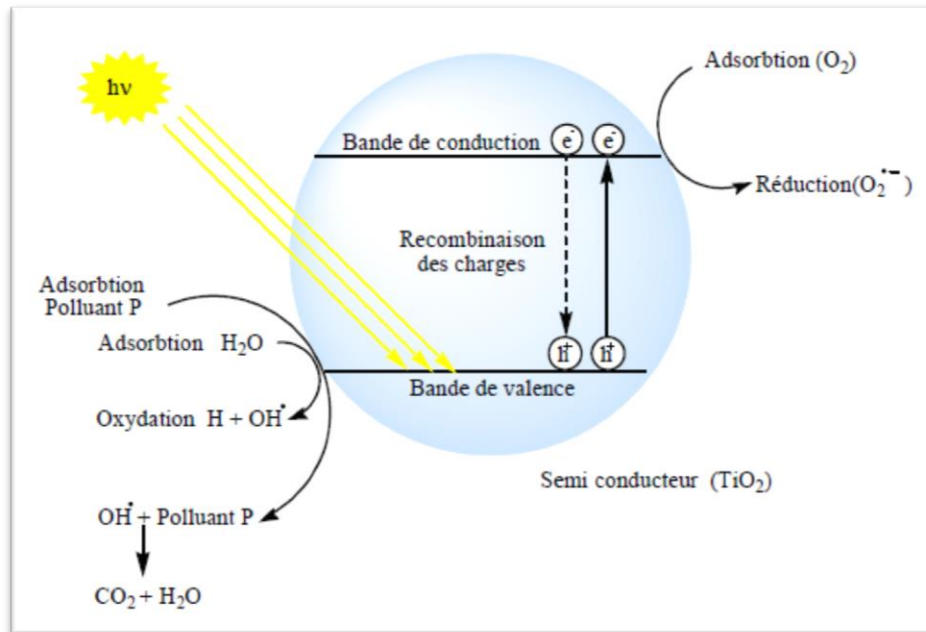


Figure II.2:Principe de la photo-catalyse

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photo-catalytiques peuvent être définies en cinq étapes :

- ✓ Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
- ✓ Adsorption sur la surface du semi-conducteur (TiO₂).
- ✓ Réaction de la molécule adsorbée.
- ✓ Désorption des produits de réaction.
- ✓ Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

II.2.3.1.2. Domaines d'application de la photo-catalyse

La photo catalyse trouve de multiples applications par exemple dans [13] :

- Dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques.
- Dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain.
- Surfaces dites autonettoyantes : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.
- Traitement des effluents pharmaceutiques par le procédé photo-catalyse hétérogène TiO₂/UV.

II.2.3.2.3. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène

Il a été établi en laboratoire, ou plus récemment à l'échelle préindustrielle, que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photo-catalytiques à savoir : la masse de catalyseur mise en jeu, la longueur d'onde et rayonnement lumineux, l'intensité du rayonnement lumineux, la concentration initiale en polluant et la température de la solution. En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photo-catalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices [14].

Références bibliographiques

- [1] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghediraet R. Mosrati, «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement». *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*, 24, 3 209-238 (2011).
- [2] C. Pétrier, Francony A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 295-300 (1997).
- [3]H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, O. C. Hansen. Consumption, use, health and environmental aspects.Survey of azo-colorants in Denmark.509, 147-343(1998).
- [4] R.A Cartwright., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *J.Environ. Health Persp.* 4913- 4919 (1983).
- [5] K.T.Chung, C.E Cerniglia. Mutagenicity of azodyes : Structure-activity relationships, *J.Mutat. Res.* 277, 201-220 (1992).
- [6] R Jung., D Steinle., R Anliker., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonicacids,*J. Food Chem. Toxicol.* 30, 635-660, (1992).
- [7] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, (1996).
- [8] R. Fghire, H. EL Bouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou. « Caractérisation d'un colorant naturel LP GAMU : Model TEUI ». Mémoire de magister, université de Cadi Ayyad Marrakech (2006).
- [9] Kusic H., Jovic M., Kos N., Koprivanac N., Marin V., The comparison of photo oxidation processes for the minimization of organic load of colored wastewater applying the response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 183-189-202 (2010).
- [10] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [11] Bedding N.D., McIntyre A.E., Perry R, and Lester J.N., Organic contaminants in the aquatic environment: II. Behaviour and fate in the hydrological cycle. *Sc. Tot. Environ.* (26) 255-312 (1983).
- [12] Miller G.C. and Zepp R.G., Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment. *Residue Rev.* (85) 88-110(1983).
- [13]La photo catalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux techniques-ingenieur.fr.
- [14]Herrmann, J. M. Elsevier "top cited article". s.l.: *Catalysis Today* 53, 115-129,(1999).

III. Introduction

Ce chapitre décrit dans sa première partie l'adsorption du colorant VM sur le spinelle massif NiAl_2O_4 et supporté sur la cérine $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, et l'adsorption du colorant RB sur le spinelle NiAl_2O_4 seulement.

Ces catalyseurs sont préparés par nos collègues de l'année passée (2019-2020), ils ont été élaborés par la méthode de Co-précipitation et l'imprégnation respectivement, puis caractérisés par différentes méthodes ; à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la réflectance diffuse (DRS) cette dernière a montré que les deux spinelles présentent un caractère de semi-conducteur (SC) avec un gap de **2.84 eV**[1].

Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'adsorption de deux colorants, à savoir le vert de méthyle (VM) et le rose Bengale (RB), sur les deux catalyseurs, puis l'influence de quelques facteurs sur la capacité d'adsorption comme : la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant.

Après, nous sommes passées aux isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich, qui sont les plus utilisés.

La seconde partie présente l'étude de la dégradation photo-catalytique de nos colorants sous irradiations naturelle, par les deux catalyseurs.

III.1. Matériel et produits utilisés

Les différents produits utilisés dans notre travail proviennent du laboratoire de chimie de la faculté des Sciences exactes et Informatique. Nous les avons rassemblés, ainsi que le matériel utilisé dans le **tableau III.1**.

Tableau III. 1: produits et matériel utilisés.

Produits	Matériel
-vert de méthyle.	-agitateur magnétique multiposte.
-Rose Bengale.	-pH mètre.
-le spinelle $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.	-centrifugeuse (CENCOM II).
-le spinelle NiAl_2O_4 .	-spectrophotomètre UV-visible

-Acide Chlorhydrique (HCl). (SECOMAM).
 -Hydroxyde de sodium (NaOH)

III .1.1.Caractéristiques des colorants (polluants)

Le choix des deux colorants est basé sur leur solubilité élevée dans l'eau et leur Faible volatilité (ou nulle).

Les deux colorants sont de structure différente : cationique pour le Vert de méthyle et anionique pour le Rose Bengale. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : les caractéristiques physico-chimique du VM [2]et du RB[3].

Formule chimique	$C_{26}H_{33}Cl_2N$	$C_{20}H_{2}Cl_4I_4Na_2O_5$
Aspect	Cristaux verts	Rouge-brunâtre
Absorption maximale	633 nm	548 nm
Odeur	Inodore	Inodore
Masse molaire	458.32 (g/mol)	973.673 (g/mol)
PH	4.4/pH/5.6 à 1% H ₂ O	7.2
Solubilité dans l'eau	Élevée	en toute proportion miscible

III .1.1.1.Structure du Vert de méthyle

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Methyl Grün) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il dérive de l'hexaméthylpararosaniline. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un carbone. C'est un colorant cationique (ou basique) toxique en solution et très utilisé en histologie[2].

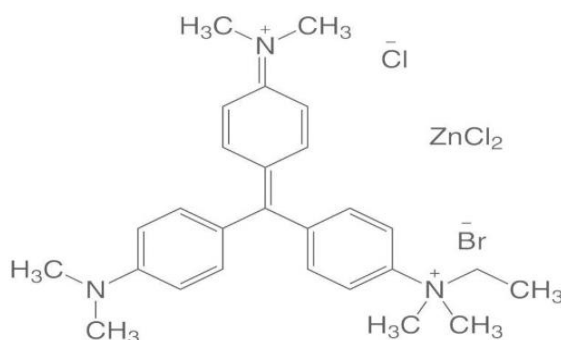


Figure III.1 : Structure du vert de méthyle

III .1.1.1. Structure du Rose Bengale

Le Rose de Bengale (4-5-6-7-tétra-chloro -2'-4'-5'-7'-tetra-iodo-fluorescein) est un colorant. Son sel de sodium est couramment utilisé dans les collyres (gouttes pour les yeux) pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et identifier ainsi des dommages à l'œil. La tâche est également utilisée dans la préparation de foraminifères pour l'analyse au microscope, ce qui permet la distinction entre des formes qui étaient vivantes ou mortes au moment de la collecte [3].

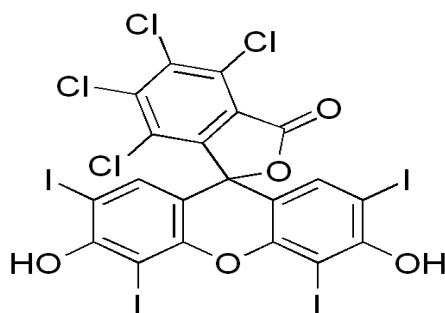


Figure III.2 : Structure du Rose Bengale

III .2. Etude photochimique

III.2.1. Préparation des solutions de colorants VM et RB

Les solutions mères du VM et du RB de concentrations de **1 g/l**, sont préparées et laissées sous agitation pendant **1 heure** à l'abri de la lumière, pour une bonne dispersion et une meilleure homogénéité. Ensuite des dilutions de ces solutions sont effectuées au fur et à mesure selon les manipulations.

III.2.2. Spectres d'absorption UV-visible et détermination de λ_{\max}

Les spectres d'absorption en UV-visible du VM et du RB sont obtenus par un balayage spectral, entre **200** et **700 nm**, d'une solution de colorant à **30 mg.l⁻¹** pour le VM et **20 mg.l⁻¹** pour le RB à pH naturel et à température ambiante. Ces spectres ont permis de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}).

III.2.3. Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration (C) contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur (l)

(trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [3-4].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T : exprimée en fonction de pourcentage $T = \frac{I_0}{I}$ (III.1)

Absorbance A: $A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot C$ (III.2)

I_0 : Intensité de faisceau incident.

I : intensité de faisceau émergent de la solution.

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

l : longueur du trajet optique = épaisseur de la cuve (cm).

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

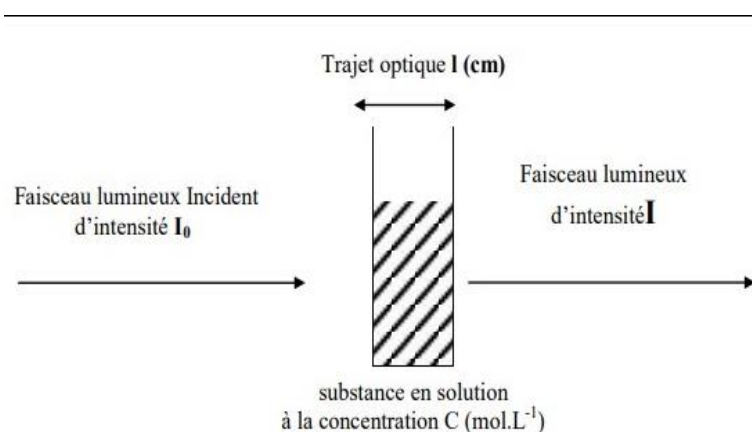


Figure III.3 : Principe de la loi de Beer-Lambert.

III.2.4. Courbes d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a préparé des solutions, des deux colorants à partir des solutions mères à température ambiante et pH naturel, avec des concentrations respectives de **10 à 80 mg/l** pour le vert de méthyle (VM), et de **10 mg/l à 40 mg/l** pour le rose Bengale (RB).

Les absorbances sont directement lues à λ_{max} déjà déterminée à partir des spectres UV-visible, pour tracer les courbes d'étalonnage et vérifier la loi de Beer-Lambert.

III.2.5. Etude de la cinétique d'adsorption des deux colorants

Deux béchers de **250 ml** sont préparés avec une solution de VM de concentration **30 mg/l** à température ambiante et à pH naturel (**pH=5.4 ; T=23°C**), puis on a ajouté à chacun une quantité des catalyseurs, en l'occurrence NiAl_2O_4 , $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ avec un rapport adsorbant/absorbât égale à **1**.

Notons que pour le rose Bengale, l'étude est menée sur une seule solution de concentration **20 mg/l** avec NiAl_2O_4 (**pH=5.7 ; T=30°C**).

Toutes les solutions sont laissées sous agitation dans le noir, et des prélèvements sont effectués à intervalles de temps déterminés pour lire les absorbances après centrifugation pendant 15 min à une vitesse de **2000 tr/min**.

Les manipulations sont arrêtées quand l'équilibre est atteint, ensuite le rendement d'adsorption et la quantité adsorbée sont calculés comme suit :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (III.3)$$

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) et C_{eq} : concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption (mg/L)

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots \dots \dots (III.4)$$

Q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) et V : le volume de la solution en (l).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l) et m : étant la masse de l'adsorbant en (g).

III.2.6. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur le paramètre de l'adsorption et la capacité d'adsorption. Dans notre étude, on va s'intéresser à l'influence de concentration initiale des colorants, la masse des catalyseurs et le pH.

III.2.6.1. Influence de la concentration

Pour étudier l'effet de la concentration initiale des deux colorants sur la quantité adsorbée, on a préparés plusieurs solutions avec différentes concentrations initiales (de **10** à **50mg/l** pour le VM et de **10** à **40mg/l** pour le RB) et la même quantité de l'adsorbant. Après

le temps d'équilibre, les volumes prélevés sont centrifugés et les absorbances sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

III.2.6.2. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, il peut influencer à la fois la charge de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans notre étude, nous avons étudié l'influence du pH sur l'adsorption de chaque colorant de concentration initiale **30mg/l** pour le VM et **20 mg/l** pour le RB, pour différents pH. En effet, la valeur du pH est ajustée en ajoutant quelques gouttes de l'acide chloridrique (**0.1 mol/l**) pour le milieu acide et l'hydroxyde de sodium (**0.1 mol/l**) pour le milieu basique. Ensuite on a ajouté la masse du catalyseur adéquate. A l'équilibre, les absorbances sont lues directement après centrifugation.

Notons que tous les échantillons sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium).

III.2.6.3. Influence de la masse du catalyseur

Pour étudier l'influence de la masse du catalyseur, on a préparé plusieurs solutions des deux colorants avec les mêmes concentrations de départ, soit **30 mg/l** pour le vert de méthyle et VM, et **20 mg/l** pour le rose Bengale ; puis on a ajouté des différentes masses du catalyseur en variant le rapport (adsorbant/adsorbat) comme suit: **0.25, 0.5, 0.75, 1 et 1.5**. Après le temps de contact des deux colorants avec chaque catalyseur, les volumes sont prélevés puis centrifugés pendant **15 min** et les absorbances sont lues directement au spectrophotomètre.

III.3. Processus Photochimique

En photochimie (photolyse et procédés d'oxydation avancés), le mode opératoire est simple et inclue les étapes suivantes :

- Préparation des solutions du colorant aux concentrations voulues.
- L'introduction des solutions des colorants dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation
- Prélèvement des échantillons aux temps choisis
- Analyse par spectrophotométrie.

En photo-catalyse, la solution est d'abord agitée à l'obscurité pendant **30 minutes** (phénomène d'adsorption), puis les absorbances sont lues après centrifugation. Ensuite les solutions sont directement exposées au soleil, toujours sous agitation.

Pour mettre en évidence l'activité photo-catalytique de nos catalyseurs, la photolyse est réalisée dans les mêmes conditions et en parallèle avec la photo-catalytique.

Les tests photo-catalytiques sont réalisés une deuxième fois avec un rajout du peroxyde d'hydrogène pour activer la production des radicaux hydroxyle.

Dans tous les essais, des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués pour mesurer les absorbances à λ_{\max} et faire un balayage spectral. La température à la fin des réactions a atteint **30°C**.

Il faut noter que les échantillons prélevés sont protégés de la lumière par un emballage opaque, et sont centrifugés pendant **15 min** à une vitesse de **2000 tr/min** avant d'effectuer les mesures.

Références bibliographiques

- [1] Benhamimed Sara, BouhebilaNouria, Etude des propriétés photo-catalytiques de NiAl_2O_4 massique et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, Université M.S.B.Y.de Jijel, (2019-2020).
- [2] F. Mesbaiah, Etude de la biodégradabilité d'un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique, «Naphtalène et optimisation de la performance bactérienne en milieu PCN», mémoire de magister, Université Saad Dahlab Blida, (2011).
- [3] Mulroy L., Kim J., Wu I., Scharper P., Melki S.A., Azar D.A., Redmond R.W., Kochevar I.E. "Photochemical keratodesmos for repair of lamellar corneal incisions". Invest Ophthalmol Vis Sci 41 (11): 3335–3340, (2000).

IV. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons tous les résultats expérimentaux obtenus concernant l'adsorption des deux colorants : l'un cationique (Vert de méthyle) et l'autre anionique (Rose Bengale), sur nos catalyseurs (NiAl_2O_4 , $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) et leur dégradation photo-catalytique sous irradiation solaire (naturelle). Ces résultats sont évidemment accompagnés d'interprétations et de discussions.

La connaissance des facteurs (concentration initiale du polluant, dose du catalyseur, pH du milieu, etc.) et leur effet sur le phénomène d'adsorption permet généralement d'expliquer et parfois de prédire les propriétés du catalyseur.

Ensuite, l'étude de la photo-catalyse sous lumière solaire a permis de mettre en évidence l'efficacité de nos catalyseurs.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et présente les perspectives de cette étude.

IV.1. Analyse des deux colorants

IV.1.1. Balayage spectral et détermination de λ_{max}

La figure IV.1 représente un balayage spectral pour les deux colorants à température ambiante et à pH naturel. Sur les spectres apparaît clairement le maximum d'absorption et on note que pour le RB $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ et pour le VM $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$.

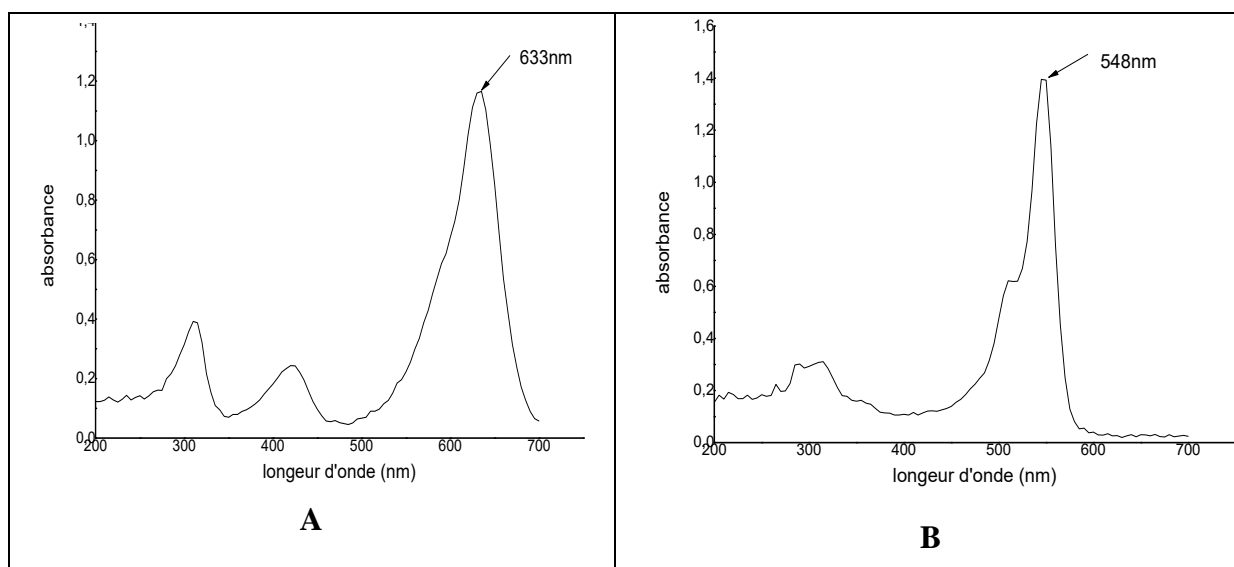


Figure IV.1: Spectres UV-Visible du vert de méthyle (A) et du Rose Bengale (B).

IV.1.2. Courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnage pour les deux colorants à λ_{max} déterminée précédemment sont représentées sur la **Figure IV.2**. Les données expérimentales indiquent une bonne linéarité entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression égal à **0,99147** pour le RB et **0,99985** pour le VM, ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

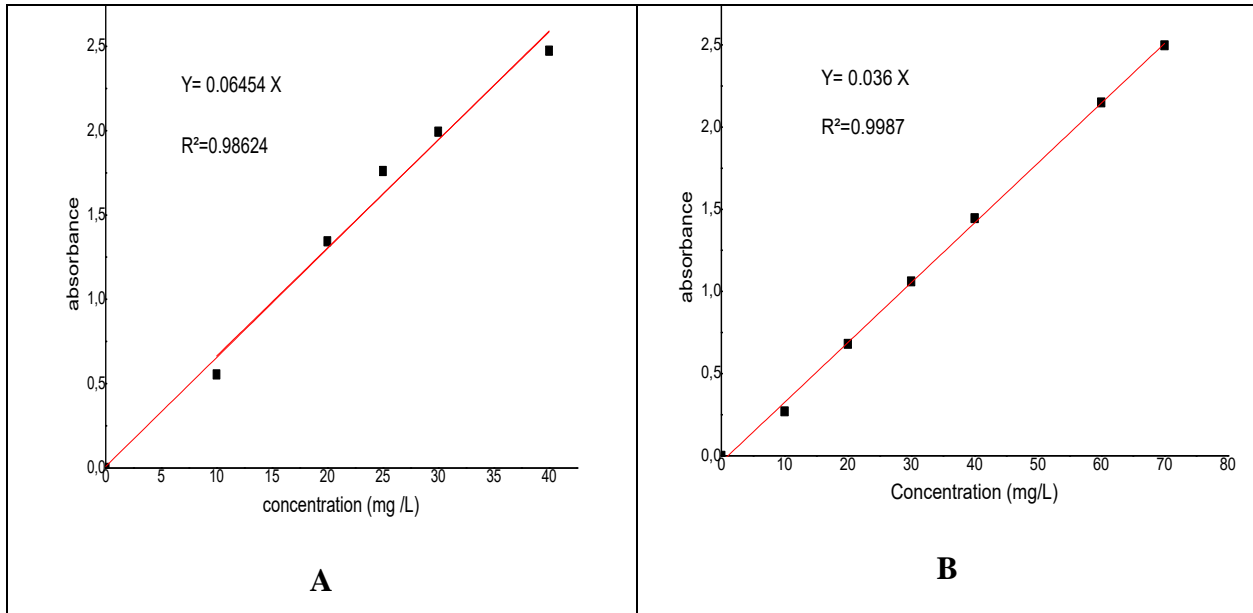


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant RB (A) et VM(B)

IV.2. Cinétique d'adsorption des deux colorants

IV.2.1. Pour le rose Bengale

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le rendement et la quantité adsorbée en fonction de temps.

Les résultats obtenus pour le RB sont reportés sur la **figure IV.3**, d'après l'allure des courbes on constate que la cinétique d'adsorption est très rapide au début du processus (les premières **5 minutes**), sur le catalyseur $NiAl_2O_4$ avec une capacité d'adsorption de **13,86 (mg/g)** et un taux de rétention de **69,29%**.

Puis devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre le temps d'équilibre à **120 min**, la quantité adsorbée se stabilise alors à **15 mg/g**, ce qui correspond à un rendement de **75%**.

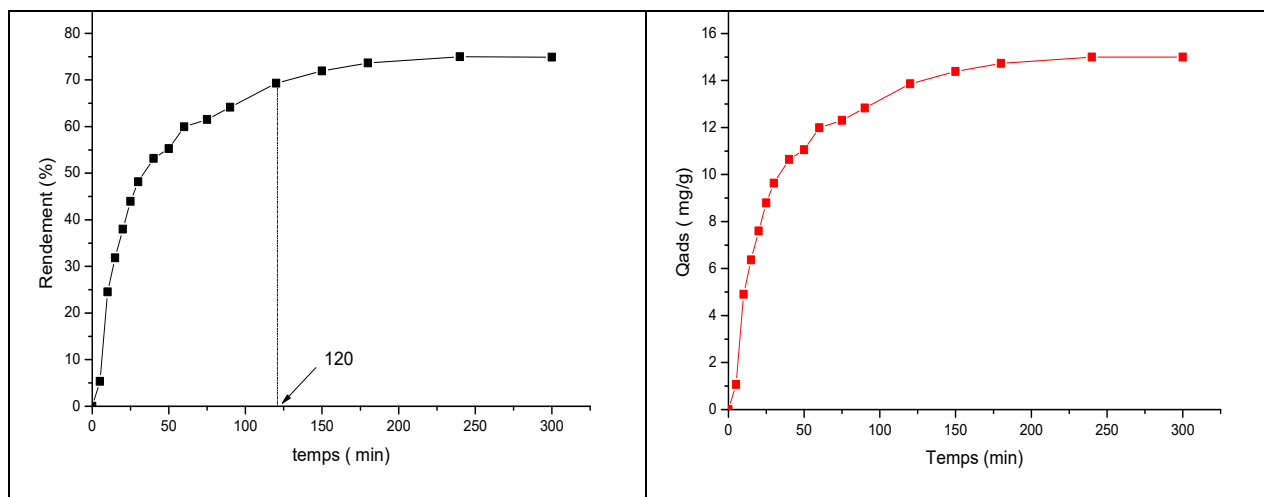


Figure IV.3 : Rendement et quantité adsorbée du rose Bengale sur le catalyseur NiAl_2O_4 .

IV.2.2. Pour le vert de méthyle

Les résultats expérimentaux obtenus pour ce colorant sont résumés sur la figures IV.4, d'après l'allure des courbes on constate que la cinétique d'adsorption est très rapide au début (les premiers 5 minutes) sur NiAl_2O_4 massique et un peu moins sur le $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, puis devient de plus en plus lente au cours du temps pour les deux catalyseurs pour atteindre l'équilibre à 150 min.

Le meilleur rendement est obtenu pour NiAl_2O_4 , qui est de **82.95%** et qui correspond à une quantité adsorbée égale à **24.89mg/g**, alors que pour $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, le rendement est de **80%** pour une quantité adsorbée de **22.54mg/g**.

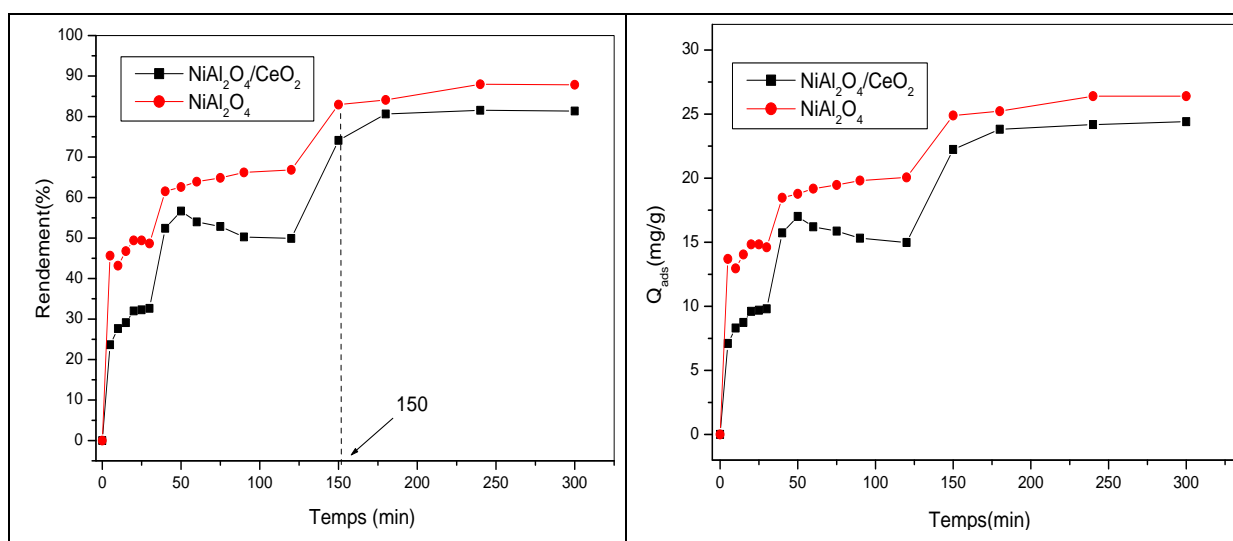


Figure IV.4 : Rendements et quantités adsorbés du vert de méthyle sur les deux catalyseurs

IV.3. Influence de la concentration initiale des deux colorants

Les résultats obtenus en faisant varier la concentration initiale des solutions à pH naturel et à température ambiante sont représentés sur les figures IV.5 et IV.6, par des spectres UV-Visible pour suivre l'évolution des bandes.

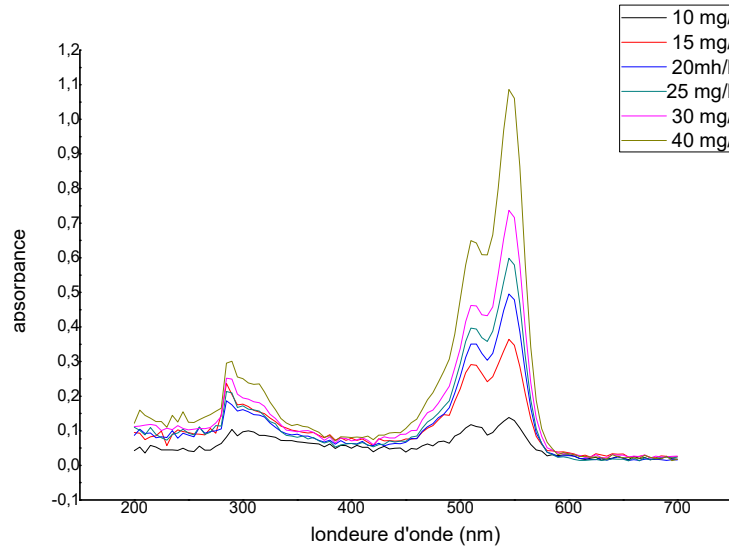


Figure IV.5: Spectre UV-Vis du RB pour NiAl_2O_4 à différentes concentrations à température ambiante et pH=5,7.

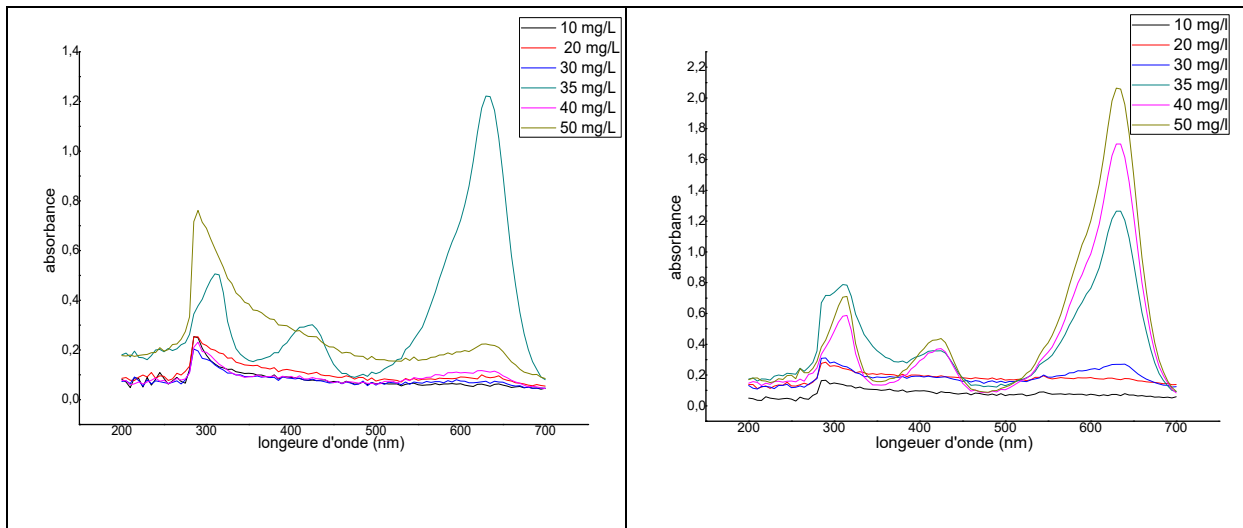


Figure IV.6: Spectres UV-Vis du VM pour NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ à différentes concentrations à température ambiante et pH=5,7.

Il apparaît clairement sur ces spectres que l'augmentation de la concentration initiale du VM entraîne une augmentation de la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e surtout pour NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, sauf pour les concentrations respectives de **35 mg/L** et **50 mg/L**. Ceci dû à une

augmentation du transfert de masse entre adsorbant et adsorbé et à l'affinité de la surface de ces deux systèmes au vert de méthyle VM.

IV.4. Isotherme d'adsorption des deux colorants

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par les courbes des isothermes qui décrivent la relation existante à l'équilibre entre la concentration et la quantité adsorbée.

IV.4.1. Pour le rose Bengale

Le tracé de la courbe $Q_e=f(C_e)$ du RB sur le catalyseur $NiAl_2O_4$ a permis de définir le type d'isotherme d'adsorption pour connaître le type d'interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant. Selon la figure IV.7, les valeurs obtenues montrent bien que la quantité Q_e augmente quand la concentration augmente de façon presque linéaire, donc l'isotherme d'adsorption du RB sur le catalyseur $NiAl_2O_4$ est de type C.

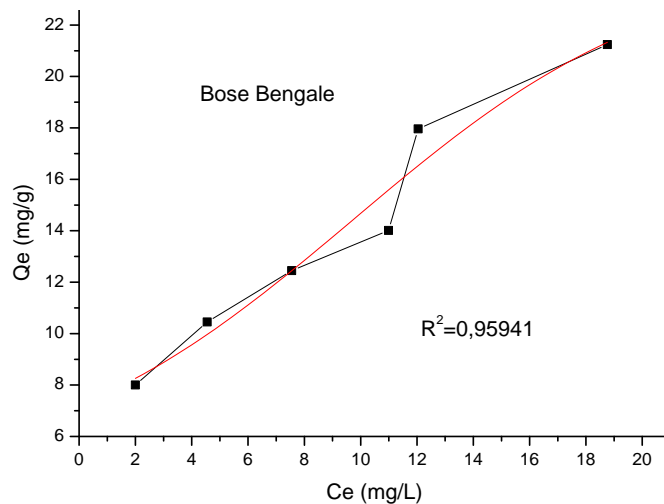


Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption du RB sur le catalyseur $NiAl_2O_4$

IV.4.2. Pour le vert de méthyle :

La figure IV.8 représente l'isotherme d'adsorption du VM sur les deux catalyseurs $NiAl_2O_4$ massif et $NiAl_2O_4/CeO_2$. Le tracé de la courbe $Q_e=f(C_e)$ montre clairement que Q_e augmente en fonction de C_e , et de ce fait on peut les classer comme suit :

(A) catalyseurs $NiAl_2O_4 \rightarrow C$ est l'isotherme de type L.

(B) catalyseur $NiAl_2O_4/CeO_2 \rightarrow C$ est l'isotherme de type H.

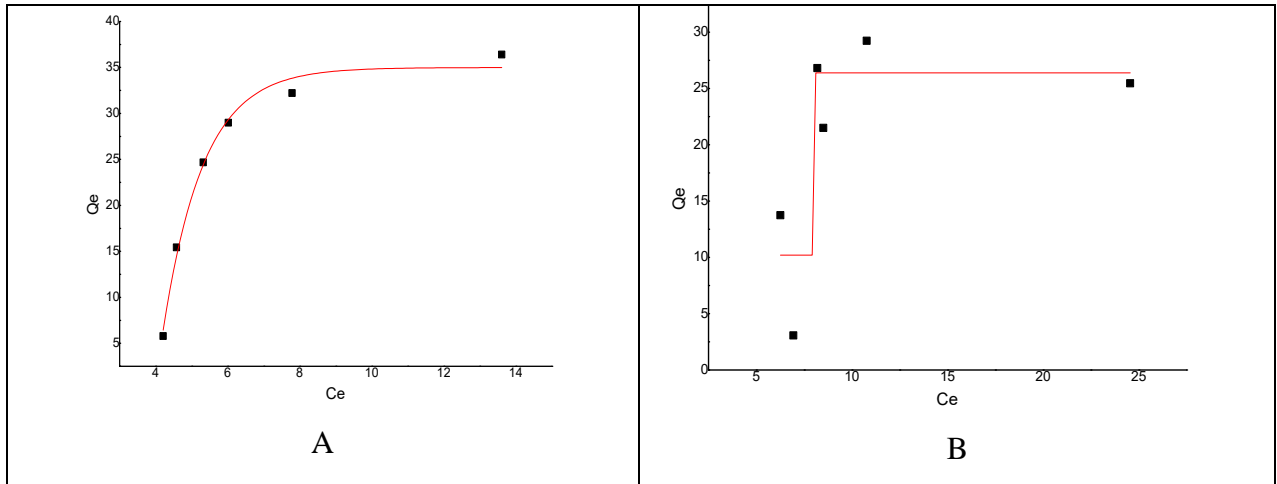


Figure IV.8 : l'isotherme d'adsorption du VM sur les deux catalyseurs NiAl_2O_4 (A) et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (B).

IV.5.Modélisation des isothermes des deux colorants

IV.5.1.Pour le rose Bengale

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, on s'est intéressées seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich qui sont les plus simples et les plus répandus

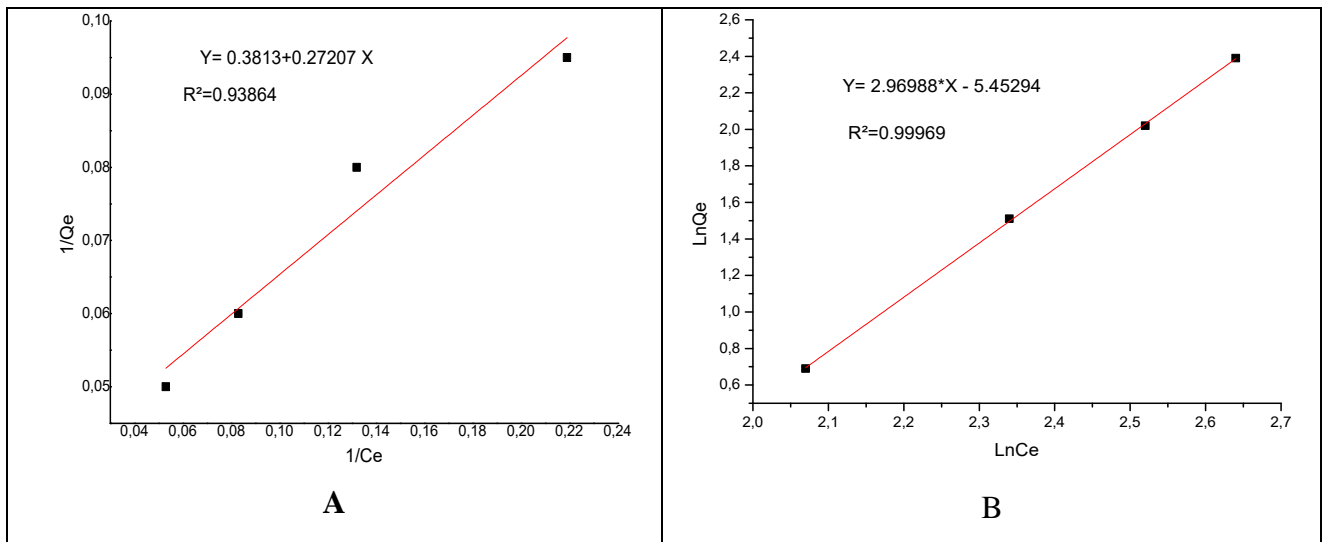


Figure IV.9: Modélisation selon Langmuir (A) et Freundlich (B) du Rose Bengale sur le NiAl_2O_4 .

Les résultats obtenus montrent que le modèle de **Freundlich** est le plus approprié avec un coefficient de corrélation respectivement égale à **0.99969**, donc le processus d'adsorption du RB sur ce catalyseur pourra se produire en monocouche.

Les paramètres caractérisant les deux modèles sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de RB sur le NiAl₂O₄.

Catalyseur	Langmuir			Freundlich		
	Q _{max}	K _L	R ²	n	K _F	R ²
NiAl ₂ O ₄	2.6226	1.4015	0.93864	0.3367	4.2836*10 ⁻³	0.99969

IV.5.2. Pour le vert de méthyle

La linéarisation selon les deux modèles choisis (**figures IV.10 et IV.11**) a permis de calculer les principaux paramètres et qu'on a regroupés dans le **tableau IV.2**.

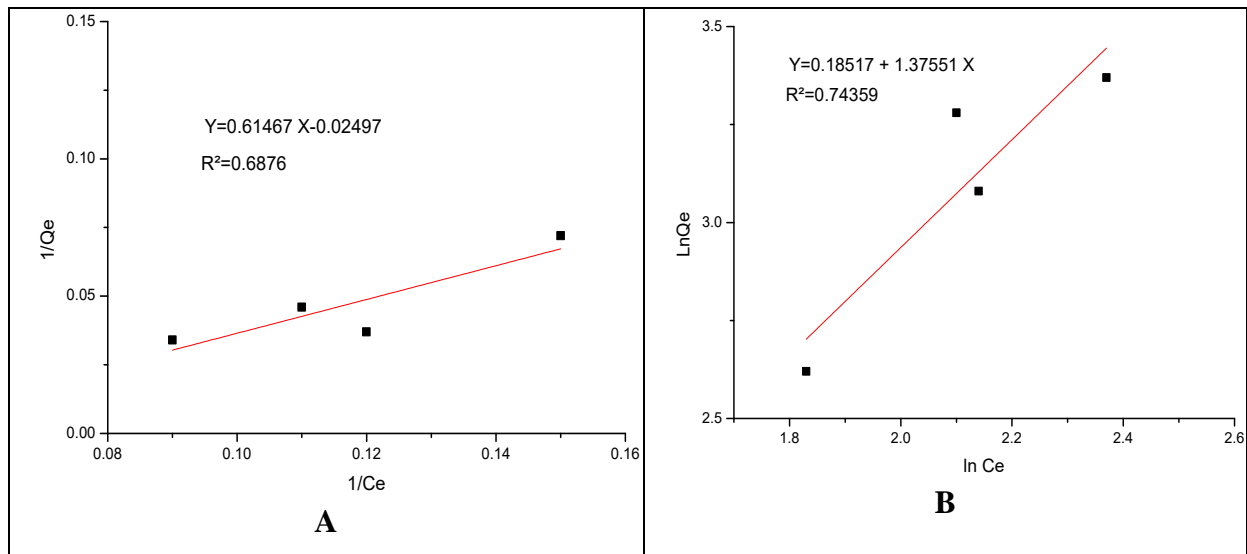


Figure IV.10 : Modélisation selon Langmuir(A) et Freundlich (B) du vert de méthyle sur le NiAl₂O₄/CeO₂.

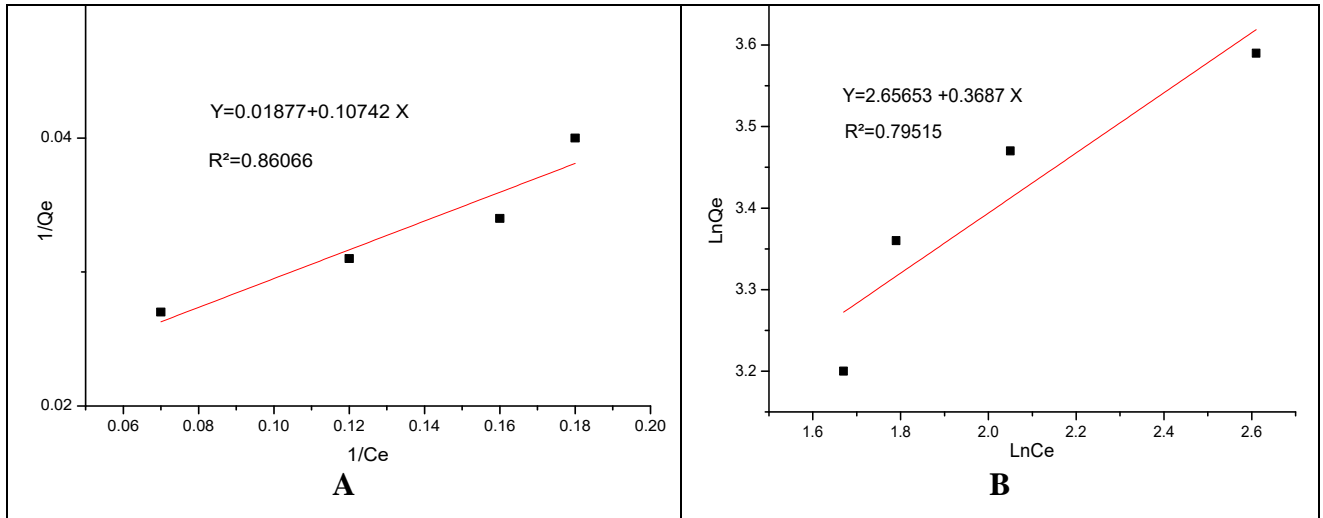


Figure IV.11 : Modélisation selon Langmuir(A) et Freundlich(B) du vert de méthyle sur le NiAl_2O_4 .

Les résultats obtenus montrent bien que pour le NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$:

(A) le modèle de **Langmuir** est obtenu avec des coefficients de corrélation égale respectivement à **0.86066** et **0.6876**.

(B) le modèle de **Freundlich** est obtenu avec des coefficients de corrélation égale respectivement à **0.79515** et **0.74359**.

Néanmoins, il faut remarquer que la valeur de Q_{max} est négative, ce qui est absurde, donc ce modèle n'est pas approprié pour $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, donc il faut tester d'autres modèles.

De ce fait, on peut conclure que pour NiAl_2O_4 , le modèle de **Langmuir** est le plus approprié. Par contre pour $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ c'est le modèle de **Freundlich** qui est le plus adapté dans cette étude.

Tableau IV.2: Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de VM sur le $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et NiAl_2O_4 .

Catalyseur	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max}	K_L	R^2	N	K_F	R^2
NiAl_2O_4	53.2765	0.1747	0.86066	2.7122	14.2467	0.79515
$\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	-40.0480	-0.0406	0.6876	0.7270	1.2034	0.74359

IV.6. Influence de quelques paramètres

IV.6.1. Influence de pH de Rose Bengale

La figure IV.12 représente l'effet du pH sur l'adsorption ; il paraît très clair que le maximum d'adsorption est en milieu acide à $\text{pH}=5$, avec un rendement de **89.55%**

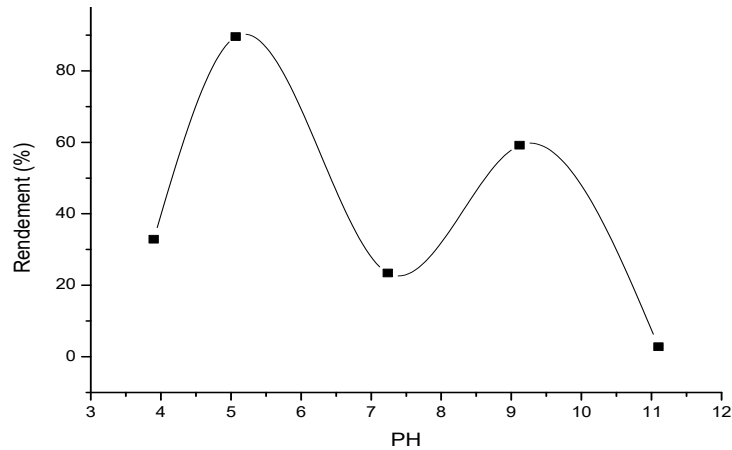


Figure IV.12 : L'influence du pH du RB sur le catalyseur NiAl_2O_4 .

IV.6.2. Influence de la masse de catalyseur pour le vert de méthyle

Pour mettre en évidence l'influence de variation de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption, les expériences ont été réalisées avec différentes masses d'adsorbant. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante :

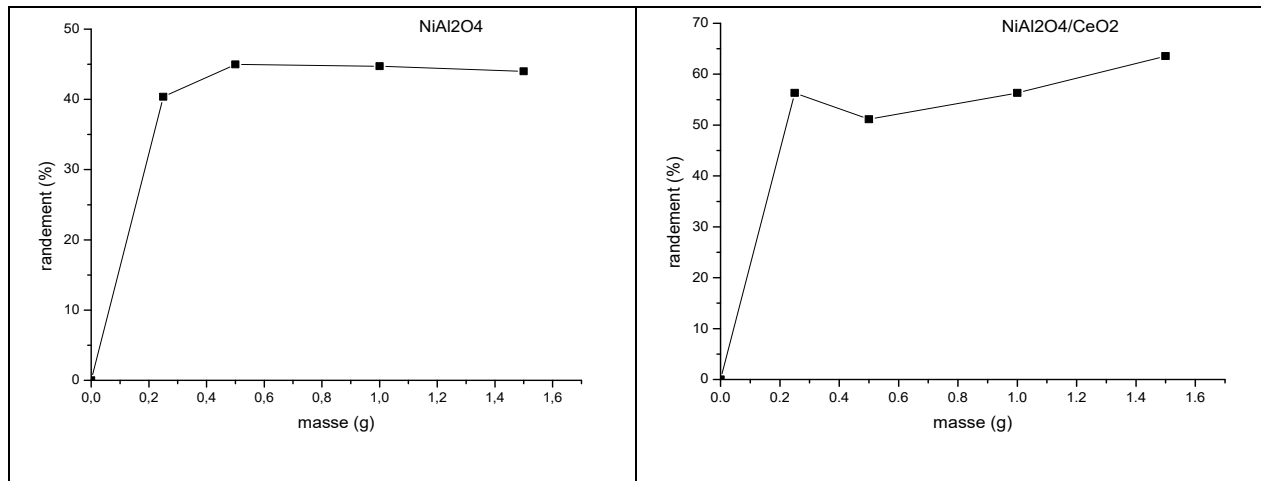


Figure IV.13 : L'influence de la masse des catalyseurs pour le Vert de Méthyle.

Il est à noter que l'augmentation de la masse des catalyseurs, améliore considérablement le phénomène d'adsorption, ce qui peut être expliqué par une disponibilité plus importante des sites actifs d'adsorption quand la masse des catalyseurs utilisée augmente.

IV.7. photodégradation du VM par NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ et du RB par NiAl_2O_4

Dans cette partie, on va présenter la dégradation photo-catalytique des deux colorants (VM et RB) de concentrations respectives ($C_0=30\text{mg/L}$ et $C_0=20\text{mg/L}$), sous la lumière solaire, (dégradation naturelle), sans et avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène comme capteur de trous. Bien sur la photolyse était nécessaire pour comparer l'efficacité des photo-catalyseurs.

IV.7.1. photo dégradation du Rose Bengale

La figure IV.14 rapporte la variation de la concentration initiale (C/C_0) de la solution du Rose Bengale (20mg/L) et le rendement de la dégradation en fonction de temps en présence du catalyseur massique NiAl_2O_4 .

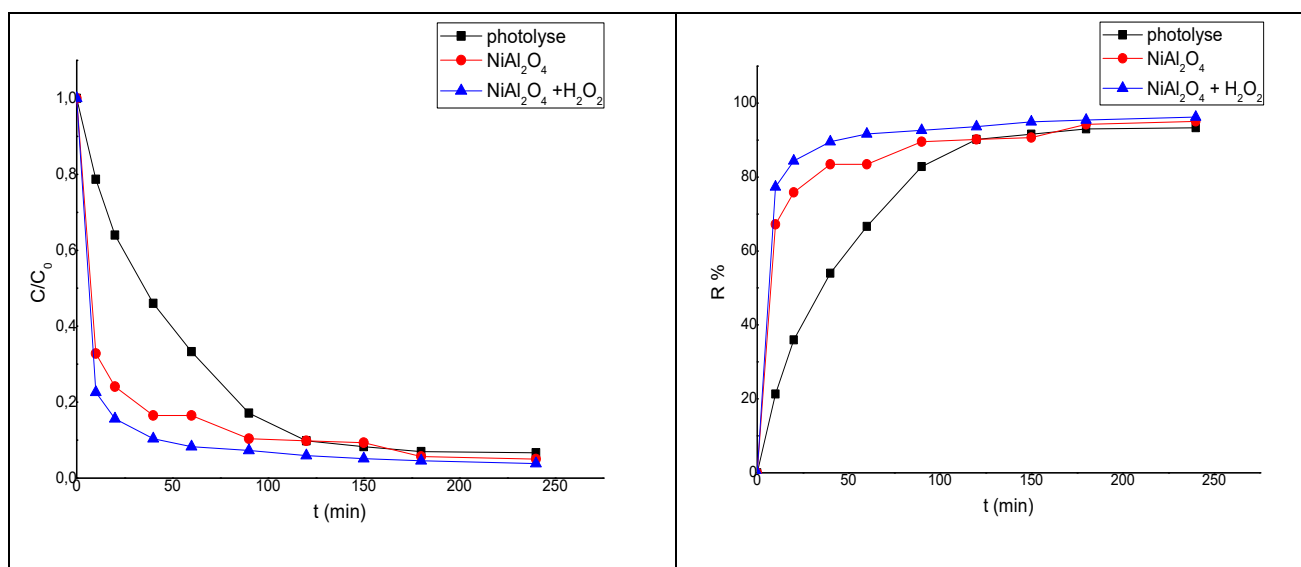


Figure IV.14 : Photo-dégradation du RB pour NiAl_2O_4 à pH naturel et température ambiante.

- ❖ D'après la figure IV.14, on constate que : La photo-dégradation sur NiAl_2O_4 est très rapide au début du processus d'irradiation ; en effet, le rendement de dégradation atteint **90%** au bout de **2 heures**, et il est légèrement amélioré par la présence du H_2O_2 (**95%**).
- ❖ Pour la photolyse ; elle est rapide au début, mais stabilisée après **100 min** d'irradiation et montre son efficacité.
- ❖ Un balayage spectral a été effectué pour mieux suivre l'évolution des spectres et les courbes obtenues sont représentés sur la figure IV.15. Il est clair que la décoloration est bien présente ; il ya disparition quasi-complète de la bande à λ_{max} .

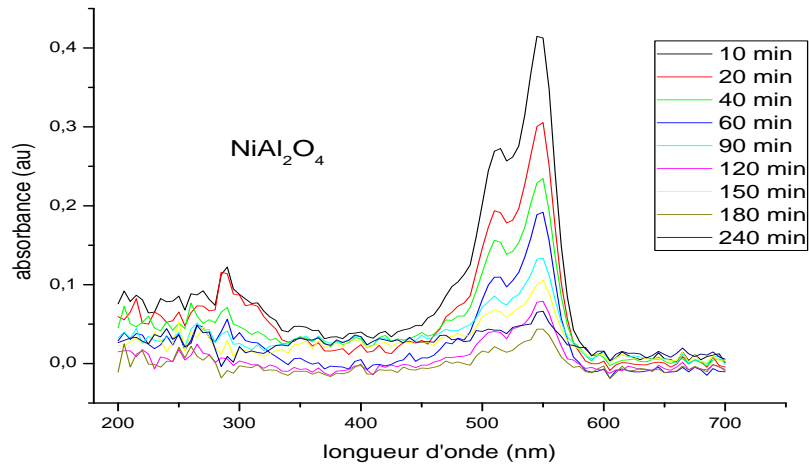
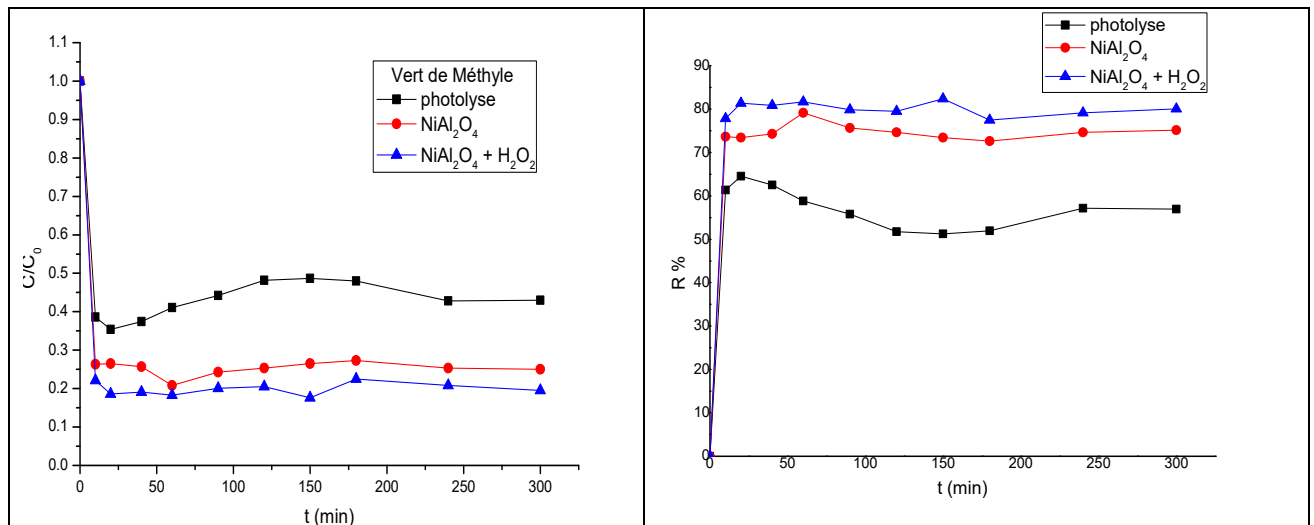


Figure IV.15 : Spectres UV-visible du processus de la dégradation du Rose Bengale par NiAl_2O_4 .

IV.7.2. photo dégradation du Vert de méthyle

La figure IV.16 représente la variation de la concentration initiale (C/C_0) de la solution du Vert de méthyle (30mg/L) et le rendement de la dégradation en fonction de temps en présence du catalyseur massique NiAl_2O_4 et supporté $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ sans et avec capteurs de trous.



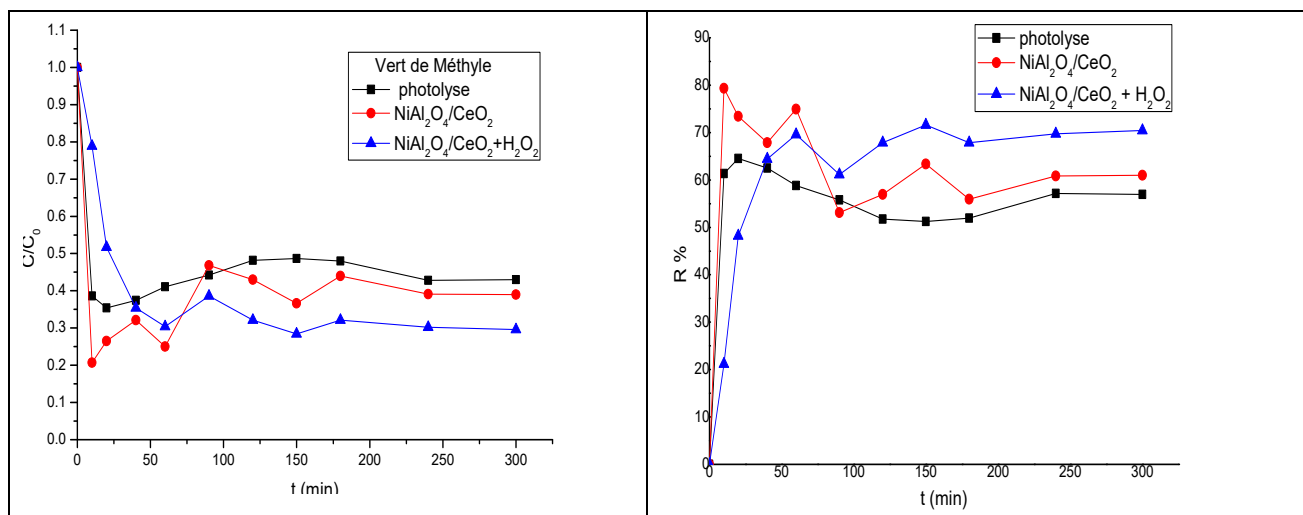


Figure IV.16: photo- dégradation du VM pour NiAl₂O₄et NiAl₂O₄/CeO₂à pH naturel et température ambiante.

- ❖ D'après la figureIV.16, on peut conclure que :
- ❖ La photolyse est assez significative sur les deux semi-conducteurs dès le début de l'irradiation, mais ralenti et se stabilise après.
- ❖ Le NiAl₂O₄massique est plus actif (**80%**) que lorsqu'il est supporté (NiAl₂O₄/CeO₂). Donc la dégradation du colorant avec NiAl₂O₄ est plus efficace. Il faut noter que le processus de décoloration n'est pas régulier pour le catalyseur supporté, en comparant avec le massique, où le rendement maximum est atteint après **1h** d'exposition au soleil.
- ❖ Après l'ajout du peroxyde d'hydrogène, la photo-dégradation s'améliore pour les deux photo-catalyseurs.
- ❖ Un balayage spectral a été également réalisé sur toutes les solutions, et on reporte ici seulement ceux faits sur les deux catalyseurs. On constate que les bandes caractéristiques du colorant (VM) diminuent nettement au fur et à mesure de l'irradiation, par contre d'autres bands apparaissent dans l'UV, ce qui signifie que la photo-dégradation est partielle et que d'autres photo-produits sont formés. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres méthodes d'analyse pour confirmer cette hypothèse.

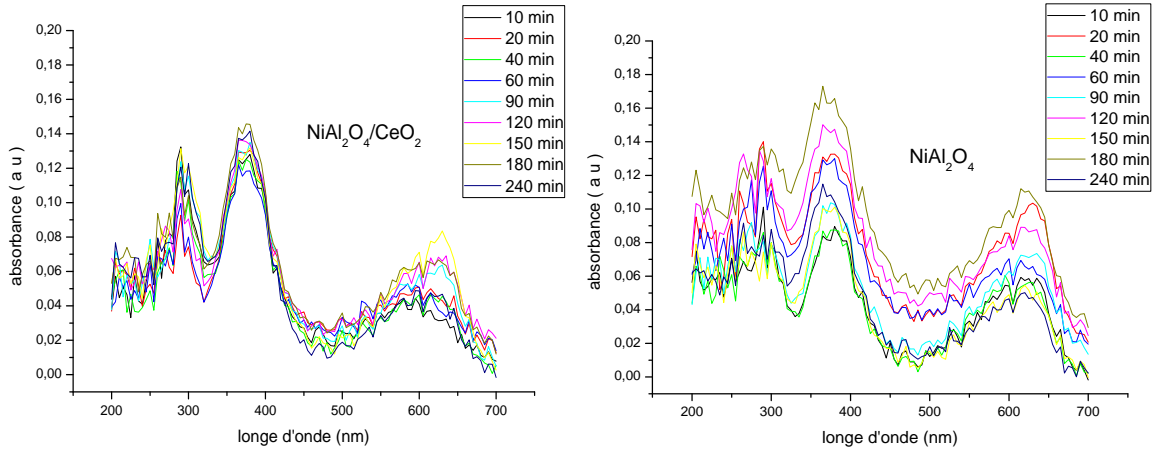


Figure IV.17 : Spectres UV-visible du processus de la dégradation du vert de méthyle par NiAl_2O_4 et $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

IV.7.3. Etude comparative

❖ Selon le semi-conducteur :

La figure IV.17 rapporte la photo-dégradation du VM par les deux semi-conducteurs, il est clair que le meilleur photo-catalyseur est le NiAl_2O_4 massif, ce qui est en accord avec le gap optique obtenue. En effet, la valeur du gap optique obtenue est de **2.02 eV** quand il est massif, et nettement supérieure (**2.84 eV**) quand il est supporté [1]. Ceci a un effet inverse sur l'intensité du rayonnement solaire et la capacité des électrons à passer de la couche de valence vers la couche de conduction.

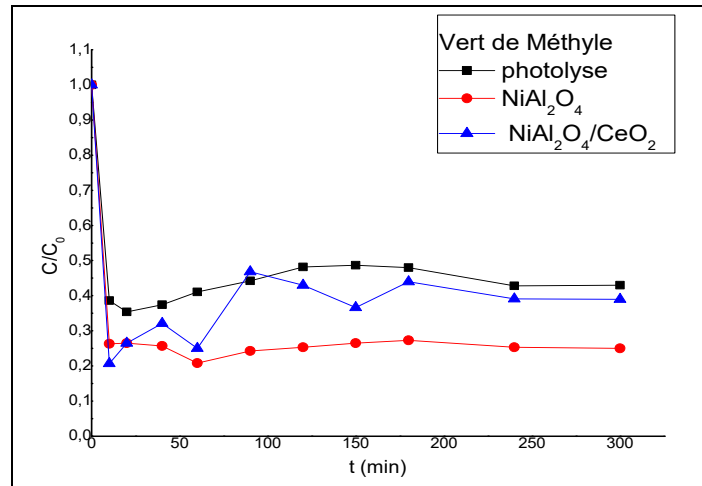


Figure IV.18 : la photo-dégradation du VM par les deux systèmes NiAl₂O₄ et NiAl₂O₄/CeO₂.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de montrer que :

- ❖ Le catalyseur NiAl₂O₄ possède la capacité d'adsorption la plus élevée (**24.89 mg/g**) et un taux de rétention de **82.95 %** pour une solution de VM de concentration **30 mg/l** à pH naturel et à température ambiante pour un temps d'équilibre d'environ **150 min**. Alors que pour de RB de concentration **20 mg/l**, la capacité d'adsorption n'est que de **15 mg/g** avec un taux de rétention de **75 %** pour un temps d'équilibre d'environ **120min**.
- ❖ La surface du catalyseur supporté (NiAl₂O₄/CeO₂) présente moins d'affinité pour le VM, le rendement est de **80%** pour une quantité adsorbée de **22.54 mg/g**.
- ❖ Le modèle de Langmuir décrit mieux la cinétique d'adsorption de VM sur le catalyseur NiAl₂O₄. Cependant, il faut essayer d'autres modèles pour NiAl₂O₄/CeO₂.
- ❖ Les tests photo-catalytiques, sous irradiation solaire, montrent une dégradation quasi-totale des deux colorants, ce qui a été confirmé par un balayage spectral dans l'UV-visible, qui relèvent la disparition des bandes d'adsorptions.
- ❖ L'ajout de capteurs de trous (peroxyde d'hydrogène) améliore légèrement la dégradation pour les deux colorants.

Références bibliographique

[1] Benhamimed Sara, Bouhebila Nouria, Etude des propriétés photo-catalytiques de NiAl_2O_4 massique et supporté $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, Université M.S.B.Y.de Jijel, (2019-2020)

Le modeste travail réalisée dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la protection de l'environnement, c'est l'étude de l'adsorption de deux colorants à savoir le vert de méthyle (VM) et le rose Bengale (RB) sur le spinelle massique NiAl_2O_4 et supporté sur la cérine ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) ; ensuite leurs élimination photo-catalytique sous irradiation solaire.

Les résultats obtenus ont montré que NiAl_2O_4 massique possède la capacité d'adsorption la plus élevée (**24.89 mg/g**) avec un taux de rétention de **82.95 %** pour une solution de VM de ($C_0=30 \text{ mg/l}$) à pH naturel et à température ambiante) et un temps d'équilibre d'environ **150 min**. Alors que pour de RB de ($C_0=20 \text{ mg/l}$), la capacité d'adsorption n'est que de **15mg/g** avec un taux de rétention de **75 %** et un temps d'équilibre d'environ 120 min.

Le catalyseur supporté ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) présente aussi une capacité d'adsorption légèrement inférieur (**22.54 mg/g**) pour le VM, avec un rendement de **80%**.

Certains paramètres comme : la concentration initiale, la masse de l'adsorbant, influent positivement sur le phénomène d'adsorption, et par conséquence sur la quantité adsorbée.

Les tests photo-catalytiques sous irradiation solaire, étaient très satisfaisants et la dégradation était quasi-totale pour les deux colorants, ce qui a été confirmé par un balayage spectral. L'ajout d'un capteur de trous a amélioré également la dégradation ; ce qui prouve que la photo-catalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation de polluants organiques.

Résumé :

Le but de cette étude a été l'élimination de deux polluants organiques (colorants) à savoir : le Vert de Méthyle (cationique) et le Rose Bengale (anionique) par adsorption sur le spinelle massique (NiAl_2O_4) et supporté ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$), ensuite leur photo-dégradation sous irradiation solaire.

Ces deux colorants sont fortement utilisés dans l'industrie, et parfois se trouvent malheureusement dans la nature à cause des rejets fluides des usines, et présentent ainsi une certaine toxicité pour l'homme et l'environnement (faune et flore) .

L'adsorption des deux colorants étudiés (VM avec $C_0=30\text{mg/L}$ et RB avec $C_0=20\text{mg/L}$), à pH naturel et température ambiante, a montré une bonne affinité pour les deux matériaux. En effet, le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes et atteint 75% à 120min pour NiAl_2O_4 et 80% pour ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) pour un temps d'équilibre de 150 min.

L'étude de la dégradation photo-catalytique de VM et RB a montré une décoloration rapide des solutions dès le début du processus avec un taux de 80% pour le VM et 90% pour le RB. Ce rendement est amélioré légèrement par l'ajout de capteur de trous (H_2O_2), ce qui montre l'efficacité de nos photo-catalyseurs.

Mots clés : Colorants VM et RB, spinelles, Adsorption, Photo-dégradation.

Abstract

The aim of this study was the elimination of two organic pollutants (dyes): Methyl Green (cationic) and Rose Bengal (anionic) by adsorption on the specific spinel (NiAl_2O_4) and supported ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$), then their photo-degradation under solar Irradiation.

These two dyes are widely used in industry, and unfortunately are sometimes found in nature (flora and fauna) due to fluid discharges from factories, and thus exhibit some toxicity for humans and the environment.

The adsorption of the two dyes studied (VM with $C_0=30\text{mg/l}$ and RB with $C_0=20\text{mg/l}$), at natural pH and room temperature, showed good affinity for the two materials. Indeed, the adsorption rate changes rapidly from the first minutes and reaches 75% at 120 min for NiAl_2O_4 and 80% for ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) for equilibrium time of 150 min.

The study of the photo-catalytic degradation of VM and RB showed a rapid discoloration of the solutions from the start of the process with a rate of 80% for the VM and 90% for the RB. This performance is slightly improved by the addition of sensor of holes (H_2O_2), which shows the efficiency of our photo-catalysts.

Key words: VM and RB dyes, spinels, Adsorption , Photodegradation.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هي ازالة الصبغتين العضويتين للأخضر الميثيل و الوردي البنغال عن طريق الامتزاز ل الاسبنيل و من ثم التحليل الشامل (NiAl_2O_4) و الاسبنيل المدعم ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$) الضوئي تحت اشعة الشمس. هذان الصبغتين تستخدم على نطاق واسع في الصناعة و في بعض الاحيان توجد للأسف في الطبيعة بسبب تصريف السوائل من المصانع. و بالتالي فإنها تقدم سمية معينة للإنسان و البيئة.

اظهر امتزاز الصبغة اخضر الميثيل 30 ملغ/لتر و الوردي البنغال 20 ملغ/لتر عند درجة حموضة معتدلة ودرجة حرارة عادية، تقريبا جيدا لكلا المادتين. في الواقع، يتغير مردود الامتزاز بسرعة في الدقائق الاولى و يصل الى 75% في 120 في وقت التوازن 150 دقيقة.

دقيقة ل (NiAl_2O_4) 80% ل ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$)

اظهرت دراسة التحلل الضوئي للأخضر الميثيل و الوردي البنغال اختفاء لون المحاليل بسرعة في بداية التجربة مع مردود 80% للأخضر الميثيل و 90% للوردي البنغال، مما يدل على كفاءة المحفزات الضوئية لدينا. كما تم تحسين هذا المردود بشكل طفيف عن طريق اضافة (H_2O_2)

الكلمات المفتاحية : الاخضر الميثيل , الوردي البنغال , السبينيل , الامتزاز , الانحلال الضوئي.