

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



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Science et Génie de l'Environnement

SPECIALITE : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Adsorption et Photodégradation sous irradiation solaire de quelques polluants organiques contenus dans les Effluents liquides

Présenté Par : Yousra Zaich

Encadré Par : Dr. Karima Rouibah

Asmaa Lourghi

Dr. Fatima Zohra Akika

Date de soutenance : 15/09/2022

Jury de Soutenance

Président : Kamel Rida

Grade : Professeur

Univ MSB Jijel

Encadreur : Karima Rouibah

Grade : MCA

Univ MSB Jijel

Co-Encadreur : Fatima.Z Akika

Grade : MCA

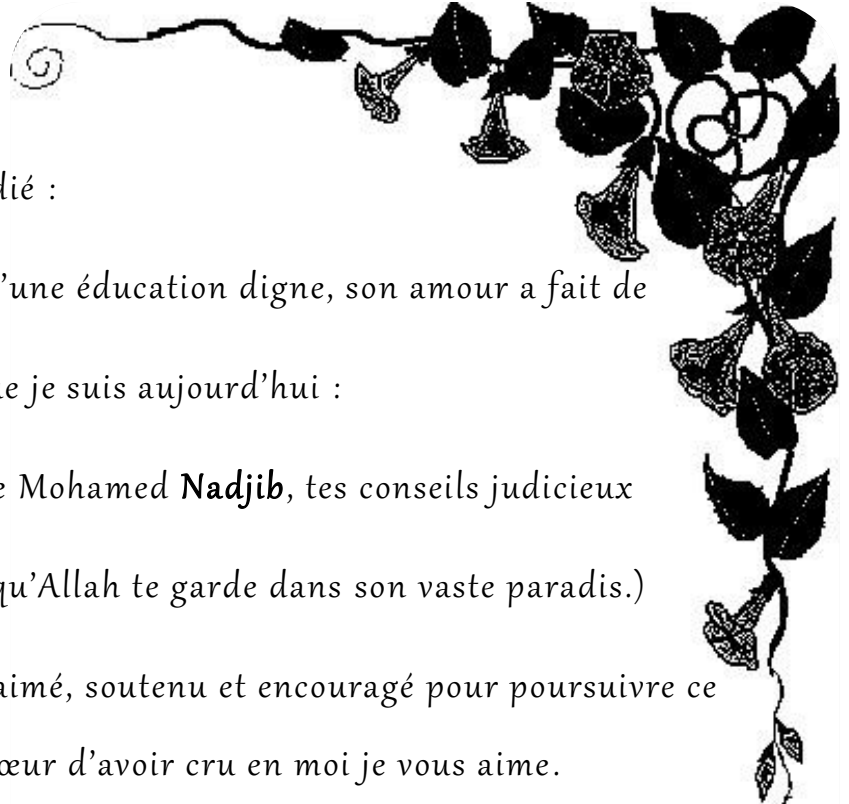
Univ MSB Jijel

Examineur : Khadidja Hidjazi

Grade : MCB

Univ MSB Jijel

Promotion 2021 /2022



Ce mémoire de fin d'étude est dédié :

A ma famille, qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de
moi ce que je suis aujourd'hui :

(À la mémoire de mon Frère Mohamed **Nadjib**, tes conseils judicieux
M'ont Eclairci le chemin, qu'Allah te garde dans son vaste paradis.)

A ma maman et papa qui m'ont aimé, soutenu et encouragé pour poursuivre ce
rêve merci du fond du cœur d'avoir cru en moi je vous aime.

À ma source d'énergie ma sœur Zineb et mon frère Yasser merci.

A ma tante Zoubida.

Avec qui j'ai gardé des moments inoubliables au sein des laboratoires mes
amies Khadidja, Roumaissa, Sarah Amira et Khayra.


A mes jolies Roufayda Amel et Ikram.


A mon binôme adorée Asmaa je te souhaite tout le bonheur du Monde.

A Tous mes collègues et tous ceux qui m'estiment.



...Zaïch Yousra





Je dédie se travail :
A mon très cher "père"
A ma très chère "mère"
A mes jolies sœurs
"Bila, lmy, Zizy et Abir"
A mon frère "Riad"
Aux petits minions
"NouNou, ZiZou, Jouji, Mirou et KiKou"
A ma merveilleuse binôme
"YoYo"
A mes amies et camarades
"Rano, Nihed, DouDou,
Khadojj, Roumaissa, Mira, Khayra, Sara"...
Et a tous ceux qui me sont chers
Je dédié le fruit de mes 21 ans d'études.

Soma

Remerciements

Au préalable, Il nous est particulièrement primordial d'exprimer nos gratitudees et nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Au commencement, Nous remercions Allah, le Tout Puissant de nous avoir données la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons particulièrement à exprimer nos profonds sentiments d'inspiration, de respect et de gratitude à notre encadreur Mme **Karima Rouibah -Messaoudene** pour sa réponse favorable à l'encadrement de notre mémoire de fin d'étude,

Madame ; chanceuses nous sommes de vous avoir eu à nos côtés du début jusqu'à la fin de notre ouvrage. La patience, la connaissance et l'assistance que vous nous avez prodigieusement disposées étaient pour nous un efficient moteur pour donner notre maximum et finir notre mémoire malgré toutes les difficultés et le travail éprouvant, ce mémoire ne sera pas réussi sans votre persuasion, motivation et écoute active. Merci encore et encore.

Pareillement, nos chaleureux remerciements vont à notre Co- encadreur Mme **Fatima. Z. Akika** pour sa disponibilité et son aide.

Que les membres de jury **Pr K. Rida et Dr K. Hidjazi**, qui feront l'honneur d'examiner notre mémoire ; trouvent l'expression de nos parfaites considérations.

Nos Sincères remerciements pour Mme **Farkous Hana** (Maître de Conférences A de l'Université de Skikda) pour son aide précieuse quant à la réalisation de la caractérisation de nos échantillons.

Un énorme merci aux personnels des laboratoires de Chimie de notre département et celui du Département de Chimie, Faculté SEI, particulièrement la doctorante **T. Himeur**.

Résumé

Notre présent travail a pour objectif principal l'étude de l'adsorption et la photodégradation sous irradiation solaire du naphthalène et de deux colorants le Cristal violet (CV) et le Vert de méthyle (VM), en mélange binaire, en utilisant deux oxydes métalliques MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 synthétisés par co-précipitation puis caractérisés par DRX et FTIR.

Des études cinétiques ont été réalisées en batch pour estimer la capacité de rétention du naphthalène et les résultats obtenus ont montré que les deux catalyseurs sont de bons adsorbants. Les résultats expérimentaux ont montré que les données d'équilibre sont bien ajustées par l'isotherme de D-R pour ZnFe_2O_4 alors que pour MnFe_2O_4 l'isotherme de Temkin a décrit adéquatement les résultats. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été testés. Les cinétiques d'adsorption sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre. De plus, les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , et ΔS°) ont été déterminés, montrant que l'adsorption était un processus exothermique et spontané.

L'étude cinétique de la dégradation du naphthalène par photolyse a donné un faible rendement (38 %). Cependant, l'ajout du catalyseur a amélioré le rendement de dégradation. Dans les conditions optimales, la vitesse de dégradation a atteint 80,1 et 75,95 % respectivement pour ZnFe_2O_4 et MnFe_2O_4 .

Les résultats de la cinétique d'adsorption des colorants en système binaire ont révélé que le VM est mieux adsorbé que le CV sur ZnFe_2O_4 . La dégradation photocatalytique des colorants dépend de la concentration initiale et de la masse du catalyseur, de plus, la vitesse de dégradation du VM est supérieure à celle du CV. La cinétique de photodégradation du VM a été bien décrite par le modèle de deuxième ordre, par contre, l'ordre de la cinétique du CV est passé de 2 à 0 en augmentant la concentration initiale du colorant. De plus, les résultats de cette étude montrent clairement que les rendements de décoloration dans le système binaire sont inférieurs à ceux obtenus lorsque les deux solutés sont testés séparément dans un système monocomposé.

Mots clés : Adsorption, photocatalyse solaire, MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Naphtalène, Cristal Violet, Vert de méthyle.

Abstract

The main objective of this work is to study the adsorption and photodégradation under solar irradiation of naphthalene and two cationic dyes, Crystal violet (CV) and Methyl green (MG), in a binary mixture using two metal oxides MnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 synthesized by co-precipitation and characterized by XRD and FTIR.

Kinetic studies were carried out in batch system to estimate the retention capacity of naphthalene and the results obtained showed that the two catalysts were good adsorbents. The experimental results showed that the equilibrium data were fitted by an isothermal equation of D-R for ZnFe_2O_4 however for MnFe_2O_4 Temkin isotherm adequately described the results. The first-pseudo-order, the second-pseudo-order and intra-particle diffusion models were used to evaluate the rate parameters. The experimental data fitted the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , and ΔS°) were determined and showed that adsorption was an exothermic and spontaneous process.

The kinetic study of naphthalene degradation by photolysis gave low yield (**38 %**). However, the addition of the catalysts improved the degradation yield, in the optimum conditions degradation rate has reached **80.1** and **75.95 %** respectively for ZnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 .

The results of the adsorption study of the dyes in binary system revealed that the MG was better adsorbed than CV on ZnFe_2O_4 . The photocatalytic degradation of the dyes depends on the initial concentration and the mass of the catalyst. The degradation rate of MC is higher than that of CV. The kinetic of MG degradation was well described by the 2nd order model, on the other hand, the order of the CV kinetic changed from 2 to 0 by increasing the initial concentration of the dye. Furthermore, the results of this study clearly showed that the decolorization yields in a binary system were lower than those obtained when the two solutes were tested separately in a single-component system.

Key words: Adsorption, Solar photocatalysis, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, Naphthalene, Crystal violet, Methyl green.

الملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة الامتزاز والتدرج الضوئي تحت الإشعاع الشمسي للنفثالين واثنين من الأصباغ الكاتيونية، البنفسج الكريستالي (CV) والميثيل الأخضر (VM)، في خليط ثنائي باستخدام أكسيدين معدنيين $MnFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ تم تصنيعهما بواسطة الترسيب ثم تحدد خصائصها بـ DRX و FTIR.

أجريت الدراسات الحركية لتقدير قدرة امتصاص النفثالين وأظهرت النتائج المتحصل عليها أن المحفزين كانا ماصين جيدين. أظهرت النتائج التجريبية أن بيانات التوازن تتوافق مع معادلة D-R لـ $ZnFe_2O_4$ ولكن بالنسبة لـ $MnFe_2O_4$: معادلة Temkin تصف النتائج بشكل مناسب. تم استخدام النماذج الحركية: الترتيب الشبه الأول والترتيب الشبه الثاني ونماذج الانتشار داخل الجسيمات لتقييم معاملات السرعة. تتلاءم البيانات التجريبية مع النموذج الحركي من الدرجة الشبه الثانية بالإضافة تم تحديد المعلمات الديناميكية الحرارية ($\Delta S^\circ, \Delta H^\circ, \Delta G^\circ$) وأظهرت أن الامتزاز كان عملية طاردة للحرارة وتلقائية أعطت الدراسة الحركية لتحلل النفثالين بالتحليل الضوئي مردودا منخفضا (38%). و أدت إضافة المحفزات إلى تحسين مردود التحلل، وفي الظروف المثلى، بلغ معدل تغير اللون 80.1 و 75.95% على التوالي بالنسبة لـ $ZnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$.

أظهرت نتائج دراسة الامتزاز للأصباغ في النظام الثنائي أن الميثيل الأخضر كان أفضل امتصاصا من البنفسج الكريستالي على $ZnFe_2O_4$. يتعلق التحلل الضوئي للأصباغ بالتركيز الأولي وكتلة المحفز. وكانت سرعة تحلل الميثيل الأخضر أكبر من سرعة البنفسج الكريستالي. تم وصف حركية تحلل الميثيل الأخضر بشكل جيد من خلال نموذج الترتيب الثاني ومن ناحية أخرى، تغير ترتيب حركة تفكك البنفسج الكريستالي من 2 إلى 0 بزيادة التركيز الأولي للصبغة. علاوة على ذلك، أظهرت نتائج هذه الدراسة بوضوح أن قدرة إزالة اللون في النظام الثنائي كانت أقل من تلك التي تم الحصول عليها عندما تم اختبار المذابين بشكل منفصل في نظام أحادي المكون.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التحفيز الضوئي الشمسي، $MnFe_2O_4$ ، $ZnFe_2O_4$ ، النفثالين، البنفسج الكريستالي، الميثيل الأخضر.



Sommaire



Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale.....1

Références bibliographiques.....3

Chapitre I. Etude Théorique

I.1 Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)..... 4

I.1.1 Structure des HAP..... 4

I.1.2 Les Propriétés physico-chimiques des HAP.....6

I.1.3 Les Sources des HAP.....7

I.1.4 La Dégradation des HAP.....7

I.1.5 Toxicités des HAP.....8

I.1.5.1 Propriétés cancérigènes et mutagènes.....8

I.1.5.2 Métabolisme.....8

I.1.6 Les effets des HAP sur l'environnement.....9

I.1.7 Traitements des HAP.....9

I.1.8 Le Naphtalène10

I.2 Généralités sur les colorants.....11

I.2.1 Classification des colorants..... 12

I.2.1.1 Les colorants naturels..... 12

I.2.1.2 Les colorants synthétiques.....12

I.2.2 Impact environnemental.....14

I.2.3 Impact sur la santé humaine..... 15

I.3 Actions curatives : méthodes de traitements..... 16

I.4 Processus d'adsorption..... 19

I.4.1 Définition générale de l'adsorption..... 19

I.4.2 Le mécanisme d'adsorption.....19

I.4.3 Types d'adsorption.....20

I.4.4 Isotherme d'adsorption.....22

I.4.4.1	Classification des isothermes d'adsorption.....	22
I.4.4.2	Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	23
I.4.5	Modélisation des cinétiques de l'adsorption.....	25
I.4.5.1	Modèles de réaction de surface.....	25
I.4.5.1.1	Modèle de pseudo-premier ordre PS1.....	25
I.4.5.1.2	Modèle de pseudo- second ordre PS2.....	26
I.4.5.2	Modèle de transfert de matière intra particulaire.....	26
I.5	La Photocatalyse hétérogène.....	27
I.5.1	Principes et généralités.....	27
I.5.2	Choix de photocatalyseur.....	29
I.5.3	Les facteurs influencent la photocatalyse hétérogène.....	30
I.5.1.3	Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène.....	30
	Références bibliographiques.....	31

Chapitre II : Méthodes et Procédures Expérimentales

II.1	Préparation des catalyseurs par Co-précipitation.....	37
II.2	Caractérisation des catalyseurs.....	38
II.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	38
II.2.2	Analyse par la spectroscopie IR par Réflexion totale Atténuée (ATR).....	40
II.2.2.1	Principe.....	40
II.3	Les polluants étudiés.....	41
II.4	Préparation des solutions.....	44
II.5	Essais d'adsorption.....	44
II.5.1	Pour le naphthalène.....	44
II.5.2	Pour les colorants.....	45
II.6	Essai de la photocatalyse solaire.....	45
II.7	Analyse des polluants par spectrophotométrie UV –visible.....	45
II.7.1	Principe de la spectrophotométrie UV –visible.....	45
	Références bibliographiques.....	47

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1	Techniques de Caractérisations des matériaux préparés.....	48
III.1.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	48

III.1.2 Analyse par Infra Rouge a Transformé de Fourier (FTIR).....	50
III.2 Etude de l'adsorption du Naphtalène sur ZnFe ₂ O ₄ et MnFe ₂ O ₄	52
III.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption.....	52
III.2.2 Effet du rapport solide/liquide.....	53
III.2.3 Effet du pH.....	56
III.2.4 Influence de la température.....	57
III.2.4.1 Etude thermodynamique du phénomène.....	58
III.2.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphtalène.....	61
III.2.5.1 Application des modèles de « réaction de surface »	61
III.2.5.2 Application du modèle de diffusion intra particulaire.....	64
III.2.6 Etude des isothermes d'adsorption.....	65
III.2.7 Essai de la photodégradation du naphtalène sur MnFe ₂ O ₄ ZnFe ₂ O ₄ sous irradiation solaire.....	72
III.2.7.1 Etude de la cinétique de la photodégradation du naphtalène.....	72
III.2.7.2 Effet de la dose du catalyseur.....	74
III.2.7.3 Modélisation de la cinétique de photodégradation du naphtalène.....	75
III.3 Etude de l'adsorption du CV et VM en mélange binaire sur ZnFe ₂ O ₄	77
III.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption en mélange binaire (CV/VM)	77
III.3.2 Influence du rapport solide /liquide.....	80
III.3.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption en mélange binaire (CV/VM)	81
III.3.3.1 Application des modèles de « réaction de surface »	81
III.3.3.2 Application du modèle de diffusion intra particulaire.....	84
III.4 Essais de la photodégradation des colorants en mélange binaire.....	86
III.4.1 Etude de la cinétique de la photodégradation.....	86
III.4.2 Modélisation de la cinétique de photodégradation des colorants.....	89
Références bibliographiques.....	91
Conclusion générale.....	93
Annexes	

liste des figures

Figure	Page
Chapitre I : Etude Théorique	
Figure I.1 : Structure du naphtalène	10
Figure I.2 : Exemple de groupe chromophore et auxochrome dans la molécule de CV	11
Figure I.3 : Dangers des rejets industriels	15
Figure I.4 : Application des différentes techniques de traitement des eaux en fonction de la charge organique et du volume à traiter	18
Figure I.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	19
Figure I.6 : Principaux types de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution	23
Figure I.7 : Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions Chimiques	28
Chapitre II : Méthodes et Procédures Expérimentales	
Figure II.1 : Etapes de la synthèse de $MnFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$ par co-précipitation	38
Figure II.2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X	39
Figure II.3 : diffractomètre RIGAKU ULTIMA IV	40
Figure II.4 : spectromètre Brucker Vertex 70	41
Figure II.5 : Structure du cristal violet	42
Figure II.6 : Structure du vert de Méthyle	42

Figure II.7 : Spectrophotomètre UV -Visible, Modèle UVILINE 9600	46
Chapitre III : Résultats et Discussions	
Figure III.1 : diffractogramme du catalyseur MnFe ₂ O ₄	49
Figure III.2 : diffractogramme du catalyseur ZnFe ₂ O ₄	49
Figure III.3 : spectre IR du catalyseur MnFe ₂ O ₄	50
Figure III.4 : spectre IR du catalyseur ZnFe ₂ O ₄	51
Figure III.5 : Cinétique d'adsorption du naphthalène sur MnFe ₂ O ₄ (a) et ZnFe ₂ O ₄ (b)	53
Figure III.6 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption du naphthalène sur MnFe ₂ O ₄ à différentes concentrations	54
Figure III.7 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption du naphthalène sur ZnFe ₂ O ₄ à différentes concentrations	55
Figure III.8 : Effet du pH sur l'adsorption du Naphthalène sur MnFe ₂ O ₄ (a) et ZnFe ₂ O ₄ (b)	57
Figure III.9 : Effet de la température sur l'adsorption du naphthalène sur (a) MnFe ₂ O ₄ (b) ZnFe ₂ O ₄	58
Figure III.10 : Variation de la constante d'adsorption du naphthalène sur MnFe ₂ O ₄ (a) et ZnFe ₂ O ₄ (b) en fonction de la température (loi de Van 't Hoff)	59
Figure III.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur MnFe ₂ O ₄	62
Figure III.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur ZnFe ₂ O ₄	62
Figure III.13 : Modèle de diffusion intra particulaire d'adsorption du naphthalène sur MnFe ₂ O ₄ et ZnFe ₂ O ₄ , r _{S/L} = 1/4 g/L	64

Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du naphtalène sur $MnFe_2O_4$ (a) et $ZnFe_2O_4$ (b)	66
Figure III.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du naphtalène sur $MnFe_2O_4$	67
Figure III.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du naphtalène sur $ZnFe_2O_4$	68
Figure III.17 : Cinétique de la photodégradation du naphtalène sur $MnFe_2O_4$	72
Figure III.18 : Cinétique de la photodégradation du naphtalène sur $ZnFe_2O_4$	73
Figure III.19 : l'effet de la masse sur la photodégradation du naphtalène sur $MnFe_2O_4$	74
Figure III.20 : l'effet de la masse sur la photodégradation du naphtalène sur $ZnFe_2O_4$	75
Figure III.21 : Cinétique d'adsorption en mélange (CV/VM) sur $ZnFe_2O_4$, $C_{0(CV)} = 10$ mg/L et $C_{0(VM)} = 20$ mg/L	77
Figure III.22 : Cinétique d'adsorption en mélange (CV/VM) sur $ZnFe_2O_4$, $C_{0(CV \text{ et } VM)} = 20$ mg/L	78
Figure III.23 : Cinétique d'adsorption en mélange (CV/VM) sur $ZnFe_2O_4$, $C_{0(CV)} = 20$ mg/L, $C_{0(VM)} = 40$ mg/L	78
Figure III.24 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption en mélange binaire (CV/VM) sur $ZnFe_2O_4$	81
Figure III.25 : Modèles PS1 et PS2 de l'adsorption en mélange binaire sur $ZnFe_2O_4$, $C_{0(CV)} = 10$ mg/L et $C_{0(VM)} = 20$ mg/L	82
Figure III.26 : Modèles PS1 et PS2 de l'adsorption en mélange binaire sur $ZnFe_2O_4$, $C_{0(CV \text{ et } VM)} = 20$ mg/L	82
Figure III.27 : Modèles PS1 et PS2 de l'adsorption en mélange binaire sur $ZnFe_2O_4$ $C_{0(CV)} = 10$ mg/L et $C_{0(VM)} = 20$ mg/L	83
Figure III.28 : Modèle de diffusion intra particulaire	85

Figure III.29 : Cinétique de la photodégradation du mélange sur ZnFe_2O_4 , $C_{0(\text{CV})} = 10$ mg/L et $C_{0(\text{VM})} = 20$ mg/L	87
Figure III.30 : Cinétique de la photodégradation du mélange sur ZnFe_2O_4 , $C_{0(\text{CV et VM})} = 20$ mg/L	87
Figure III.31 : Cinétique de la photodégradation du mélange sur ZnFe_2O_4 , $C_{0(\text{CV})} = 20$ mg/L et $C_{0(\text{VM})} = 40$ mg/L	88

liste des tableaux

Tableau	Page
Chapitre I : Etude Théorique	
Tableau I.1 : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	5
Tableau I.2 : Quelques familles chimiques de colorants	13
Tableau I.3 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	14
Tableau I.4 : Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques	17
Tableau I.5 : Caractéristiques de la physisorption et la Chimisorption	21
Tableau I.6 : Les modèles d'isotherme d'équilibre appliqués pour l'adsorption	24
Tableau I.7 : Energie de bande interdite et longueur bande de quelque semi-conducteur	29
Chapitre II : Méthodes et Procédures Expérimentales	
Tableau II.1 : Quelques caractéristiques des précurseurs utilisés	37
Tableau II.2 : les caractéristiques des polluants étudiés	43
Chapitre III : Résultats et Discussions	
Tableau III.1 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du naphthalène sur $MnFe_2O_4$	59
Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du naphthalène sur $ZnFe_2O_4$	60


Tableau III.3 : Modèles de PS1 et PS2 de l'adsorption du naphtalène sur $MnFe_2O_4$ $r_{S/L} = 1/4$ g/L	63
Tableau III.4 : Modèles de PS1 et PS2 de l'adsorption du naphtalène sur $ZnFe_2O_4$ $r_{S/L} = 1/4$ g/L	63
Tableau III.5 : Paramètres du modèle de diffusion intra particulaire	65
Tableau III.6 : Constantes des isothermes d'adsorption du naphtalène sur $MnFe_2O_4$	70
Tableau III.7 : Constantes des isothermes d'adsorption du naphtalène sur $ZnFe_2O_4$	71
Tableau III.8 : Modélisation de la cinétique de photodégradation du naphtalène	76
Tableau III.9 : Résultats relatifs à la cinétique d'adsorption en mélange (CV / VM) sur $ZnFe_2O_4$ pour différentes concentrations	80
Tableau III.10 : Constantes cinétiques des modèles PS1 et PS2 (Mélange binaire (CV/VM))	84
Tableau III.11 : Paramètres du Modèle de Weber et Morris pour le mélange binaire (CV/VM)	86
Tableau III.12 : Résultats de la cinétique de dégradation photo catalytique du mélange binaire (CV/VM)	90

liste des abréviations

Abréviation	Signification
ATR	Réflexion totale Atténuée (FTIR Infra Rouge a Transformé de Fourier)
b	La constante de Langmuir (L/mg)
B	La constante de D-R (mol^2/kJ^2)
BC	La bande de conduction
BV	La bande de valence
C	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite
C₀	La concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L)
C_e	La concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)
C_t	Concentration du substrat à l'instant t (mg/L)
CV	Cristal violet
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
D-R	Modèle de Dubinin-Radushkevich
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier

HAP	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques
k₁	La constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min ⁻¹)
k₂	La constante de vitesse de pseudo deuxième ordre (g/mg.min)
k_E	La constante d'Elovich (L/mg)
k_f	La constante de Freundlich (mg/L)
k_T	La constante de Temkin (L/mg)
k_i	La constante de vitesse de la diffusion intra particule (mg/g. min ^{0,5})
K_{o/w}	Coefficients de partage octanol/eau
POAs	Procédés d'Oxydation Avancés
POP	Polluant Organique Persistant
PS1	Modèle de pseudo-premier ordre
PS2	Modèle de pseudo- second ordre
q_e	La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
q_t	La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
R²	Coefficient de Corrélation
ROS	Les espèces réactives à l'oxygène
T	La température (°C)
t	Le temps (min)
V	Volume de solution (L)

VM	Vert de méthyle
λ	La longueur d'onde (nm)
ϵ	Coefficient d'extinction molaire (L/cm.mol)
ΔH	Variation d'enthalpie (kJ/mol)
ΔG	Variation d'enthalpie libre (kJ/mol)
ΔS	Variation d'entropie (kJ/mol.K)



« La théorie c'est quand on sait tout et rien ne fonctionne. La pratique c'est quand tout fonctionne et personne ne sait pourquoi. Ici nous avons réuni théorie et pratique Rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi »

ALBERT EINSTEIN





Introduction Générale



L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Elle est sollicitée pour des usages domestiques, agricoles et industriels. Elle est très souvent l'exutoire de la pollution produite. Cette fonction naturelle qui a été longtemps négligée prend de plus en plus de place dans les préoccupations des pouvoirs publics, des collectivités et des associations d'usagers ou de protection de l'environnement [1].

En outre, la pollution de l'eau croît avec l'intensification et la diversification des industries. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques sont ainsi les agents de la pollution. Dans ce contexte, les ressources en eau sur terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance [1].

L'objectif de tout traitement des eaux usées est d'éliminer les polluants, généralement des mélanges complexes de composés organiques et inorganiques présents dans un effluent de telle sorte qu'une fois traités, ils répondent aux spécifications requises selon la réglementation.

De nombreux procédés ont été utilisés pour éliminer ces contaminants des eaux usées, notamment l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques et les procédés membranaires.

L'adsorption a été couronnée de succès dans l'élimination des espèces organiques et inorganiques grâce à sa facilité d'emploi, sa disponibilité et au faible coût comparé à d'autres méthodes de traitement [2]. Cependant ce procédé est non destructif, il transfère ces contaminants d'une phase à l'autre.

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 technologies, les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) qui appartiennent à la dernière génération des techniques mises au point dans ce domaine. Ils ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques [3,4].

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants (pesticides, colorants, solvants) [5].

Cette technique qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière ultraviolette ou visible permet ainsi de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques récalcitrants. C'est également un procédé propre à énergie renouvelable et s'inscrit dans une perspective de développement durable [6].

Dans ce travail notre objectif consiste à traiter : le naphthalène, comme produit représentatif de la pollution par les HAP, ainsi qu'un mélange binaire de deux colorants cationiques (le Vert de méthyle et le Cristal violet) par le procédé d'adsorption et la photocatalyse hétérogène, sous irradiation solaire, en utilisant des oxydes métalliques que nous avons préparé par Co-précipitation.

Pour cela notre travail s'articule autour de trois chapitres.

- ❖ Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique dans laquelle sont introduits des généralités sur : les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les colorants, le phénomène d'adsorption, les procédés d'oxydation avancée POA par la photocatalyse hétérogène.
- ❖ Le deuxième chapitre décrit toutes les méthodes expérimentales et les modes opératoires que nous avons utilisés.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

A la fin nous terminons notre étude par une conclusion générale résumant les résultats obtenus de l'étude effectuée.

Références Bibliographiques

- [1] Belhoul. H, Bouzeria, S. Dégradation d'un polluant organique photocatalyse par des composés de métaux Fe et CO. Mémoire de master, Université de Bordj Bou-Argeridj, 2019.
- [2] Bouazza. F. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et Modifiées. Mémoire de magistère, Université de Tlemcen, 2012.
- [3] Verbruggen, S.W. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015, 24, 64-82.
- [4] Joseph, S, Mathew, B. Advanced Functional Solid-State Materials. Journal of Materials Science and Engineering : B, 2015, 195, 90-97.
- [5] Alloune, R, Bouafia, S. Les réacteurs solaires photo catalytiques. Revue des Energies Renouvelables CER07 Oujda, 2007, 31-35.
- [6] Chekir, N & al. Traitement photocatalytique d'un polluant pharmaceutique avec le dioxyde de titane immobilisé. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2017, 3, 1-6.



Chapitre I : Etude Théorique



I.1 Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des polluants organiques qui font partie de la classe des Polluants Organiques Persistants ou POP. Le terme Polluants Organiques Persistants ou POP désigne un grand nombre de substances organiques non pas définies par leur nature chimique mais par quatre propriétés (Convention Stockholm 2019) [1] :

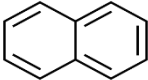
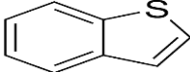
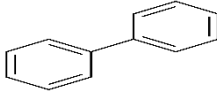

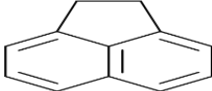
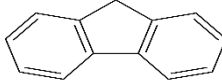

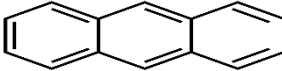
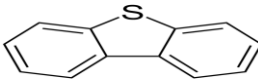
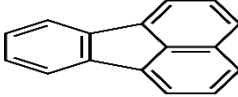
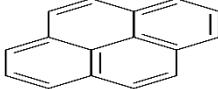
- Elles sont **persistantes et restent de longues années non dégradées**,
- Elles sont **bioaccumulables** (lipophiles, elles s'accumulent, se bio-amplifient dans les tissus adipeux des organismes vivants ; elles se concentrent dans la chaîne alimentaire),
- Elles sont **toxiques** (nocives pour les écosystèmes, les animaux et l'homme, elles peuvent perturber le système immunitaire et reproductif et être cancérogènes),
- Elles deviennent **largement distribuées** dans l'environnement à la suite de processus naturels impliquant le sol, l'eau et, plus particulièrement, l'air. Elles peuvent être transportées très loin de leurs zones d'émission.

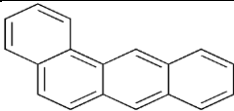
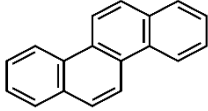
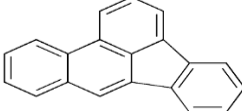
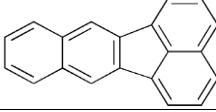
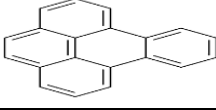
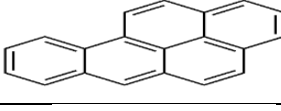
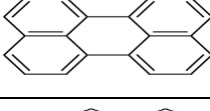
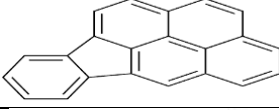
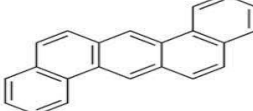
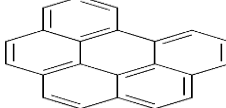
I.1.1 Structure des HAP

Les HAP sont des composés aromatiques constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène avec 2 à 7 cycles aromatiques. Ils respectent dans le cas général la règle de **Hückel** : une molécule est dite aromatique si elle est constituée de p cycles plans où la délocalisation électronique concerne $4p + 2$ électrons. Le pyrène $C_{16}H_{10}$ et le coronène $C_{24}H_{12}$ sont des exceptions à la règle de Hückel et appartiennent à la famille des HAP [2].

La formule des principaux composés est représentée dans le Tableau (I.1). Des composés aromatiques polycycliques contenant des hétéroatomes (soufre, azote, oxygène) tels que le benzo (b) thiophène et le dibenzothiophène sont également présents en quantités importantes dans l'environnement [3].

Tableau I.1 : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) [3]

HAP	Formule brute	Formule développée
Naphtalène	$C_{10}H_8$	
Benzo(b) thiophène	C_8H_6S	
Biphényl	$C_{12}H_{10}$	
Acénaphtylène	$C_{12}H_8$	
Acénaphène	$C_{12}H_{10}$	
Fluorène	$C_{13}H_{10}$	
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	
Anthracène	$C_{14}H_{10}$	
Dibenzothiophène	$C_{12}H_8S$	
Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$	
Pyrene	$C_{10}H_8$	

Benzo[a]anthracene	$C_{18}H_{12}$	
Chrysene	$C_{18}H_{12}$	
Benzo(b) fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(k) fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(e)pyrene	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(a)pyrene	$C_{20}H_{12}$	
Perylene	$C_{20}H_{12}$	
Indeno (1, 2,3-cd) pyrene	$C_{22}H_{12}$	
Dibenzo (a, h) anthracène	$C_{22}H_{14}$	
Benzo (g, h, i) perylène	$C_{21}H_{16}$	

I.1.2 Les Propriétés physico-chimiques des HAP

Les HAP purs sont des substances colorées et cristallines à température ambiante. Les propriétés physiques des HAP varient selon leur masse moléculaire et leur structure. À l'exception du **naphtalène**, les HAP sont très hydrophobes, et donc leurs solubilités dans l'eau sont faibles. Parallèlement, leurs coefficients de partage octanol/eau ($K_{o/w}$) sont relativement élevés, témoignant d'un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulières en

suspension dans l'air ou dans l'eau, ainsi que d'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes [4].

Selon le nombre de cycles, les HAP sont classés en HAP légers (jusqu'à trois cycles) ou lourds (au-delà de trois cycles) et ont des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques très différentes [4].

I.1.3 Sources des HAP

Il est établi que la majeure partie des HAP est d'origine **pyrolytique** [5]. Ils proviennent de la combustion incomplète de la matière organique à haute température. Cette origine peut être naturelle (feux de forêts, éruptions volcaniques) ou anthropique (activité industrielle, production d'aluminium, d'énergie, cokeries, automobile, incinération des déchets, chauffage domestique). La fumée de cigarette ainsi que certaines procédures de préparation et de cuisson des aliments (fumage, grillade, chauffage de l'huile de cuisine) constituent également une source pyrolytique non négligeable d'exposition de l'homme aux HAP [6].

Les HAP peuvent également être d'origine pétrogénique. Ces composés sont ainsi introduits dans le milieu marin soit lors de déversements pétroliers dus à l'activité humaine (naufages, dégazages, activité des plateformes pétrolières), soit par des fuites de réservoirs naturels à travers l'écorce terrestre [7].

Bien que les HAP pyrolytiques et pétrogénique représentent les catégories majeures de HAP dans l'environnement, des HAP **diagénétiques**, aussi appelés biogéniques, peuvent être formés par les organismes vivants. Cette source de HAP est naturelle. Par exemple certaines plantes conduisent à la formation de composés tels que le rétène, et autres dérivés du phénanthrène et le chrysène [8].

I.1.4 Dégradation des HAP

Les HAP sont photosensibles et se dégradent sous l'action de la lumière solaire. Les réactions de photo-oxydation conduisent à la formation d'acides, alcools, cétones et autres composés qui peuvent être plus solubles dans l'eau et plus biodégradables [9]. En effet certaines populations de microorganismes présentes dans la colonne d'eau ainsi que dans les sédiments sont capables de

biodégrader les HAP [10]. La température, la salinité, la pression, la concentration en oxygène sont des facteurs influant directement sur les mécanismes de biodégradation des HAP dans les milieux aquatiques [11].

I.1.5 Toxicités des HAP

I.1.5.1 Propriétés cancérigènes et mutagènes

La toxicité des HAP peut être aiguë, faible ou modérée selon le composé considéré. Aux vues des concentrations auxquelles sont exposées les populations, les risques toxiques associés aux HAP sont généralement liés à une exposition chronique [12].

Les risques les plus importants liés aux HAP sont leur effet mutagène et cancérigène. En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérogènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), l'US EPA, et l'Union européenne [12].

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes [13].

I.1.5.2 Métabolisme

Les HAP présentent un caractère lipophile qui leur permet d'être transférés au sein des réserves lipidiques des organismes et dans les membranes cellulaires (essentiellement constituées de phospholipides) [12].

La présence de telles molécules entraîne rapidement la réaction des systèmes biochimiques de détoxification dont le rôle est de rendre hydrosolubles ces composés dangereux, afin de faciliter leur excrétion par voie rénale, biliaire ou branchiale [12].

I.1.6 Effets des HAP sur l'environnement

La variété des sources de HAP est à l'origine d'une présence importante de ces molécules dans notre environnement, que ce soit dans l'air ambiant, dans les eaux, dans les sols ou dans notre alimentation [2].

La conjonction des diverses causes de pollution se traduit par une contamination étendue de l'hydrosphère par les HAP. Celle-ci résulte soit des rejets directs d'effluents domestiques et industriels pollués par ces composés, soit par les apports dus aux précipitations qui, par action conjointe du dépôt sur le sol et du ruissellement, transfèrent ces molécules de l'atmosphère vers les eaux superficielles continentales et marines. Ceci explique leur présence même dans des zones littorales reculées telles que les côtes du Groenland ou la péninsule Antarctique [3].

La bioaccumulation des HAP dans les organismes aquatiques, en particulier les poissons, peut avoir un triple effet :

- Elle peut créer une certaine toxicité et perturber ainsi l'équilibre de l'écosystème aquatique [14].
- Elle peut induire le développement d'adduits à l'ADN à la suite de leurs métabolites. Les HAP peuvent, ainsi, provoquer des lésions aux poissons pouvant aller à la génotoxicité, la cancérogénicité, l'effet négatif sur la reproduction et le développement des poissons [3].
- Enfin, certains de ces organismes qui bioaccumulent les HAP sont des produits de consommation humaine. Ainsi, les HAP se retrouvent dans le corps humain et peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine tel que discuté dans le paragraphe (I.1.5.1) [3].

I.1.7 Traitements des HAP

L'Élimination des HAP se fait par divers procédés à savoir :

- La décantation et filtration sur sable.
- L'adsorption
- L'oxydation par le chlore ou l'ozone.

Dans cette étude nous sommes intéressées au traitement du naphthalène dans les solutions aqueuses, nous allons donc présenter quelques généralités sur ce composé dans ce qui suit.

I.1.8 Le Naphtalène

Le naphthalène est un hydrocarbure polycyclique solide, cristallin blanc et volatil, il possède un coefficient de partage $K_{\text{octanol/water}}$ le plus bas (3.37) ; en effet la biodégradabilité et en fonction de ce coefficient : plus il est important et moins le composé sera biodégradable et donc le naphthalène et moins persistant. Il dégage une odeur caractéristique qui est perçue par l'odorat humain à partir de **0.04 ppm** [15].

Le naphthalène est obtenu à partir de goudron de houille ou de distillation du pétrole [16]. Il est principalement utilisé pour fabriquer de l'anhydride phtalique, dans la fabrication des colorants (colorants azoïques), des produits pharmaceutiques (naphols, rhodamines), des matières plastiques (résines phtaliques), des plastifiants (phtalates d'éthyle), des parfums, des tanins des produits photographiques [17].

L'exposition au naphthalène est associée à une anémie hémolytique, à des lésions du foie et du système neurologique, à une hémorragie rétinienne. On peut raisonnablement s'attendre à ce que le naphthalène soit cancérogène pour l'humain et qu'il soit associé à un risque accru de développer un cancer du larynx et du côlon et du rectum [16].

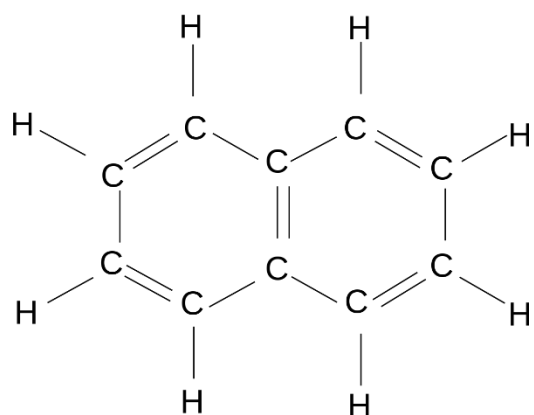


Figure I.1 : Structure du naphthalène [16]

I.2 Généralités sur les colorants

Les colorants sont des substances organiques d'origine chimique ou biologique, généralement des teintures, des pigments, des réactifs ou d'autres composés, utilisés dans la coloration des tissus ou des micro-organismes pour des examens microscopiques [18].

Les colorants se distinguent par leur aptitude à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [19]. La couleur est intimement liée à la composition et la structure des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait constaté que les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « chromophores » présentant des insaturations et des systèmes conjugués. Ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits groupes caractéristiques « groupes auxochromes » [20].

En générale, comme le montre la figure (I.2), les colorants constituent un assemblage de groupements chromophores et auxochromes [21].

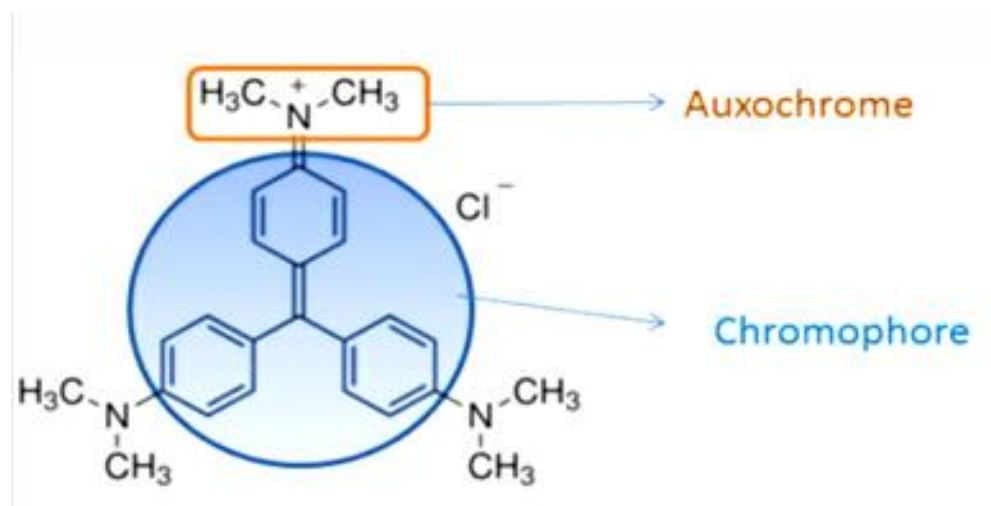


Figure I.2 : Exemple de groupe chromophore et auxochrome dans la molécule du Cristal violet [21]

I.2.1 Classification des colorants

En fonction de la source d'obtention, les colorants sont classés en naturels et synthétiques :

I.2.1.1 Les colorants naturels

Les colorants naturels sont essentiellement histologiques. Elles sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [22].

- Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse.
- Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran [22].

I.2.1.2 Les colorants synthétiques

La classification des colorants synthétique la plus utilisée est celle du Couleur index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Certains auteurs tels que Seyewetz and Sisley (1896) ont regroupé les colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent, **classification chimique** : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (tableau I.2) [23]. D'autres comme Mansour et al. (2011), ont regroupé les colorants d'après leur technique d'application, **colorant tinctorial** : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [24], (tableau I.3) [25] :

Tableau I.2 : Quelques familles chimiques de colorants [23]

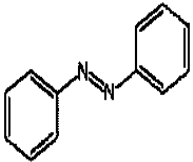
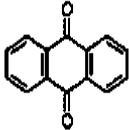
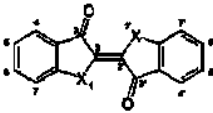
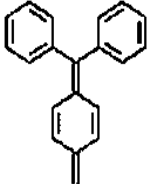
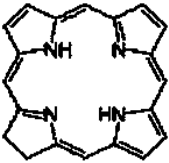
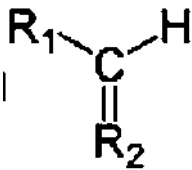
Famille	Groupement caractéristique
<p>Colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque également appelé groupement azo. Bien qu'incolore du fait de l'absence de d'auxochrome et d'une séquence de doubles liaisons conjuguées trop courtes, l'azobenzène est la plus petite molécule de cette famille.</p>	
<p>Colorants anthraquinoniques : ils sont dérivés de l'antraquinone (appartient à la famille chimique des HAP).</p>	
<p>Colorants indigoïques : ils sont dérivés de l'indigo (colorante bleu-violacé extraite des feuilles et des tiges de l'indigotier).</p>	
<p>Colorant de triarylméthane comme le Vert de méthyle et le Cristal violet.</p>	
<p>Colorant de chlorine comme la chlorophylle</p>	
<p>Colorant polyméthine, issu du groupement méthine comme l'anthocyanine (sont des colorants naturels des feuilles, des pétales et des fruits, situés dans les vacuoles des cellules, solubles dans l'eau).</p>	

Tableau I.3 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [25]

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides : colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe

I.2.2 Impact environnemental

La production et l'utilisation des colorants de synthèse sont polluantes car ils génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ils présentent un très grand danger sur la flore et la faune par les rejets générés par les différentes industries [26].

Étant un polluant récalcitrant, le colorant organique reste longtemps dans l'environnement et affecte les organismes aquatiques vivant dans l'eau où les effluents industriels sont rejetés. Les colorants organiques absorbent et reflètent la lumière du soleil pénétrant dans les rivières. En conséquence, les activités photosynthétiques des plantes aquatiques sont perturbées, ce qui affecte

à son tour la chaîne alimentaire dans la rivière. En outre, les colorants rejetés dans les rivières formeront une fine couche à la surface de l'eau [27]. Ils diminuent le niveau d'oxygène dissous dans l'eau qui affecte en outre les organismes marins vivant dans les eaux réceptrices. Les colorants organiques augmentent également la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau [28].

Plusieurs phénomènes induits par les rejets industriels représentent des dangers évidents et à long terme pour l'environnement, la figure (I.3) résume les différents dangers [29].

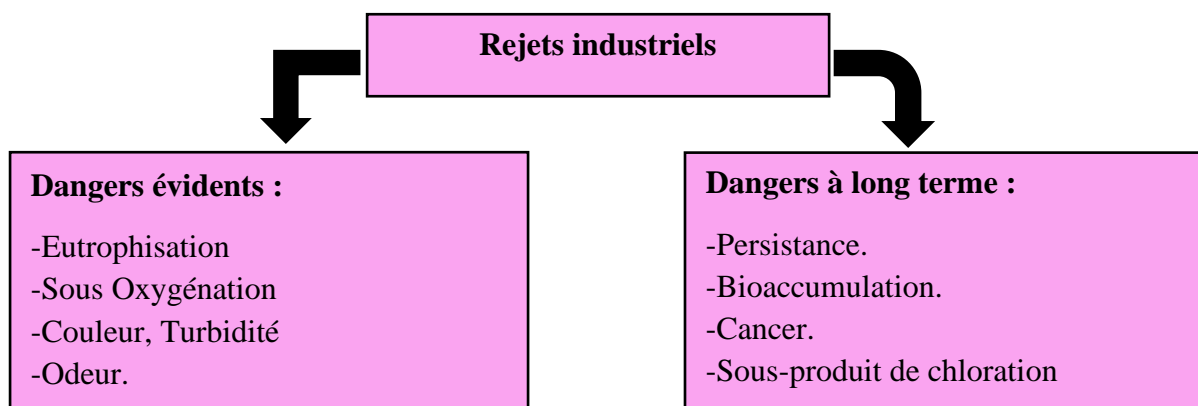


Figure I.3 : Dangers des rejets industriels [29]

I.2.2 Impact sur la santé humaine

Des multiples recherches sur les impacts dangereux des colorants sur la santé ont été développées [30]. Les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites [31]. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [30]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [31]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [32].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente :

- Action sur le système nerveux central : interférences avec la neurotransmission de type GABA-ergique et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- Action sur le système nerveux périphérique : effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [28].

I.3 Actions curatives : méthodes de traitements

Le traitement des rejets de colorants peut se faire par le biais de plusieurs procédés : coagulation/floculation suivi d'une filtration, oxydation chimique, adsorption et traitement biologique. Dans le tableau (I.4) sont regroupés les avantages et les inconvénients principaux des procédés classiques utilisés pour le traitement des colorants [33].

Dans notre travail, les procédés des traitements étudiés sont le procédé d'adsorption et le procédé catalytique.

Tableau I.4 : Technologies de traitement mises en œuvre pour les colorants synthétiques [33]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation-floculation	<ul style="list-style-type: none"> - Alun: - $Al(OH)_3$ $Ca(OH)_2$ - $FeCl_3$ - Polyélectrolytes 	<ul style="list-style-type: none"> - Équipement simple - Décoloration relativement rapide - Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> - Formation de boues - Adjonction obligatoire de produits chimiques - Fonctionnement onéreux - Coagulants non réutilisables - Réduction spécifique de la couleur - Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> - Osmose inverse - Nanofiltration - Microfiltration - Ultrafiltration 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation simple et rapide - Pas d'addition de produits chimiques - Faible consommation énergétique - Réduction de la couleur - Traitement de grands volumes 	<ul style="list-style-type: none"> - Investissement important - Sélectif - Encrassement rapide des membranes par colmatage - Pré et post-traitements nécessaires
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - Carbone activé - Silice 	<ul style="list-style-type: none"> - Réduction efficace de la couleur - Technologie simple - Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants 	<ul style="list-style-type: none"> - Investissements et coûts de fonctionnement élevés - Lent et limité en volume - Régénération onéreuse des adsorbants (voir impossible) - Sélectif - Formation de boues

Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Ozone - Réactif de Fenton - Chloration 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement de gros volumes - Diminution nette de la coloration - Décoloration rapide et efficace des colorants solubles et insolubles - Opération simple - Oxydant puissant - Décoloration rapide et efficace 	<ul style="list-style-type: none"> - Investissements et coûts de fonctionnement élevés - Efficacité limitée pour certains colorants - Sous-produits d'oxydation inconnus - Coûts élevés - Formation de sous-produits de chloration (trihalométhane cancérogènes)
Réduction chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Chlorure d'étain - hydrosulfate de sodium 	<ul style="list-style-type: none"> - Décoloration rapide et efficace des azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> - Formation d'amines aromatiques (Toxiques) - Dégradation incomplète

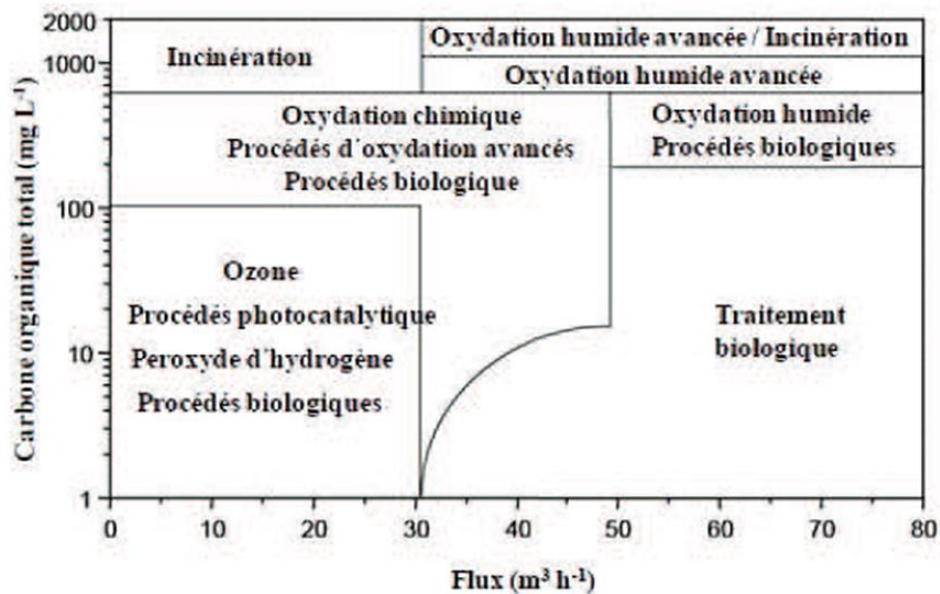


Figure I.4 : Application des différentes techniques de traitement des eaux en fonction de la charge organique et du volume à traiter [34]

Dans notre travail, les procédés des traitements étudiés sont l'adsorption et la photocatalyse hétérogène.

I.4 Le processus d'adsorption

I.4.1 Définition générale de l'adsorption

Etymologiquement, l'adsorption est du latin : Ad (sur) et sorbere (absorber), c'est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. A ne pas confondre avec l'absorption, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses [35].

Le support solide qui est le siège de cette adsorption, est appelé adsorbant tandis que le composé fixé appelé adsorbat [35].

I.4.2 Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.5) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [36].

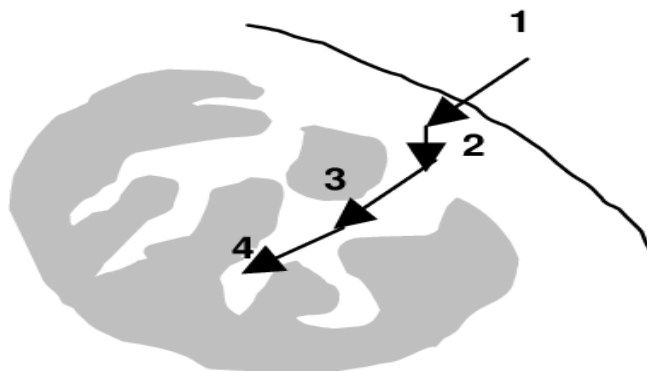


Figure I.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [37]

Le soluté va donc passer par les étapes suivantes [38] :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.3 Types d'adsorption

Deux types d'adsorption se distinguent : la chimisorption et la physisorption

Les principales différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique sont illustrées par le tableau (I.5) [39].

Tableau I.5 : Caractéristiques de la physisorption et la Chimisorption [39]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Forces de Van der Waals	Chimique
Vitesse du processus	Généralement rapide	Appréciable
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Existence de transfert d'électrons	Absence de transfert des électrons, avec production d'une polarisation de l'adsorbat	Présence d'un transfert d'électrons, formation de liaisons entre adsorbat et adsorbant
Température du Processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol ⁻¹	10 à 25 kcal.mol ⁻¹
Processus de Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Nature de la couche	Formations de mono ou multicouches	Formation d'une monocouche seulement
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.4.4 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants [35].

La quantité adsorbée du soluté par unité de masse ou la capacité d'adsorption est calculée à partir de la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e)$$

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

V : volume de la solution (L),

m : masse du solide adsorbant (g),

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg/L),

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

I.4.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Si l'adsorbat est une molécule en solution dans un solvant, les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles en quatre types principaux : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (I.6) présente cette classification [40].

- **Isothermes de type S** : La courbe est sigmoïdale et elle présente une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaire, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [41].
- **Isothermes de type L** : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [42].
- **Isothermes de type H** : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, indique que les molécules ont une haute affinité avec l'adsorbant [43].
- **Isothermes de type C** Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée

est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$). Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores [41].

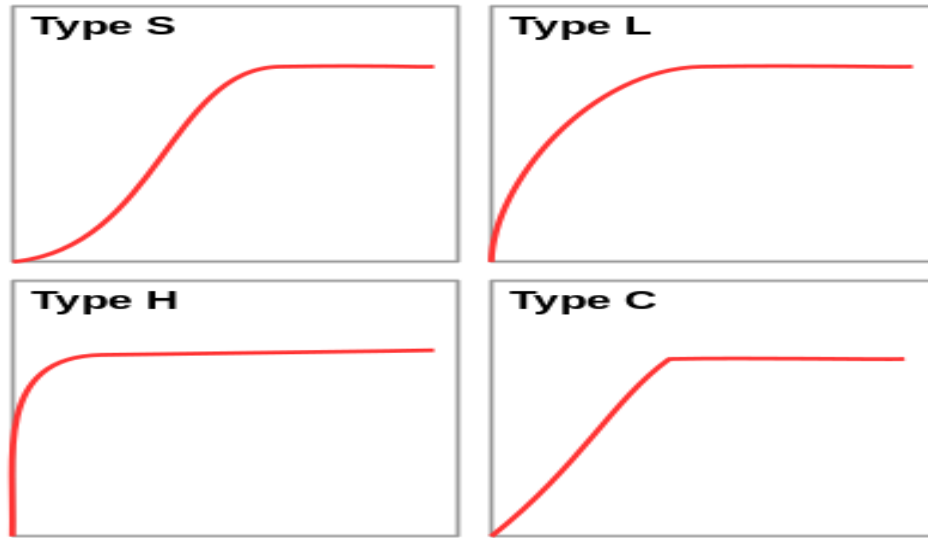


Figure I.6 : Principaux types de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution [40]

I.4.4.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbé. Pour notre étude, nous avons eu recours à six modèles empiriques les plus sollicités, ils sont donnés dans le tableau (I.6).

Tableau I.6 : Les modèles d'isotherme d'équilibre appliqués pour l'adsorption [39,44]

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire
Langmuir I		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \cdot \frac{1}{C_e}$
Langmuir II	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$
	q_m : Capacité maximale d'adsorption	
	b : Constante de Langmuir	
Freundlich	$q = k_f C_e^{n_f}$	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$
	k_f et n_f : constantes de Freundlich	
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = k_E C_e e^{\frac{q_e}{q_m}}$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(k_E q_m) - \frac{1}{q_m} q_e$
	k_E : Constante d'Elovich	
Temkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(k_T C_e)$	$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e$
	k_T : Constante de Temkin	
	R : Constante des gaz parfaits	
	T : température en K	
Dubinin Radushkevich	$q_e = q_m e^{(B\varepsilon^2)}$	
(D-R)	B : Constante de D-R	$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2$
	$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	

I.4.5 Modélisation des cinétiques de l'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse globale d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié [45]. Cette vitesse globale est régie par [35] :

- Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence ;
- La concentration du soluté ;
- La surface effective qui est liée à la quantité d'adsorbat et sa surface spécifique.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qui ont été testés dans notre étude sont donnés dans ce qui suit.

I.4.5.1 Modèles de réaction de surface

I.4.5.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre PS1

Ce modèle a été proposé par **Lagrangien** [46]. L'équation est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Après intégration de l'équation précédente, on obtient l'équation ci- dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

La représentation graphique de la forme linéaire $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ permet de déterminer (k_1), qui représente la pente et (q_e) qui représente l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe.

q_e : Quantité adsorbée maximale (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : Temps (min).

I.4.5.1.2 Modèle de pseudo-second ordre PS2

Le modèle du pseudo second ordre est donné généralement par l'équation suivante [46,38] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Après intégration de l'équation on obtient la forme linéaire suivant :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_t} t$$

La pente de la courbe $t/q_t = f(t)$ représente $(1/q_e)$ et l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe représente (k_2) .

k₂ : Constante de vitesse du pseudo-second ordre (g/mg.min).

I.4.5.2 Modèle de transfert de matière intra-particulaire

WEBER et MORRIS en 1963 [47] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra-particulaire qui permet de déterminer le coefficient de la vitesse de diffusion intra-particulaire k_i (mg/g.min^{1/2}) et dont l'équation est exprimée sous la forme suivante [35] :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C$$

Avec :

t : Temps (min)

q_t : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g)

C : l'épaisseur de la couche limite

k_i : constante de vitesse de la diffusion intra particule (mg/g. min^{0.5})

I.5. La Photocatalyse hétérogène

I.5.1. Principes et généralités

La photocatalyse implique la combinaison de la photochimie avec la photocatalyse, dans les deux cas, lumière et catalyseur sont nécessaires pour atteindre ou accélérer une réaction chimique. Ainsi, la photocatalyse peut être définie comme l'accélération d'une photo réaction par un catalyseur [48].

La photocatalyse hétérogène a été un mécanisme largement utilisé pour avoir des degrés élevés de conversion et de minéralisation des HAP, dans le processus, une source d'énergie lumineuse est nécessaire pour activer les catalyseurs et pouvoir effectuer la dégradation, cette énergie lumineuse nécessaire est de l'intervalle ultraviolet et visible, , en fonction du catalyseur utilisé et compte tenu du fait que seulement 5% de la lumière solaire est ultraviolette, des efforts sont faits pour activer les catalyseurs avec de la lumière visible [49].

Comme indiqué plus haut, la photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur appelé aussi catalyseur [49]. Il faut en effet qu'il y ait un transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir une réaction. L'adsorption est donc la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [50].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [51] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les catalyseurs possèdent deux bandes énergétiques importantes, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), chacune ayant un niveau énergétique différent, la différence énergétique entre ces bandes étant appelée un gap ou bande d'énergie interdite [40,52]. Lorsque le catalyseur est irradié avec des photons d'énergie égale ou supérieure à sa bande interdite, les électrons de la BV passeront à BC à travers la bande interdite, laissant des trous positifs, et cette étape est appelé réduction (Figure I.7).

En raison de la réduction, les électrons et les trous générés conduisent à la formation d'espèces à oxygène réactif (ROS) telles que O_2 et OH (oxydation). Le type de ROS dépend du type de matériau et des photons irradiés. La formation de ROS est le résultat significatif de la photocatalyse, car elle peut avoir divers effets, tels que la dégradation du polluant [53] et l'activité antibactérienne [54].

Un processus typique de photocatalyse est présenté à la figure (I.7).

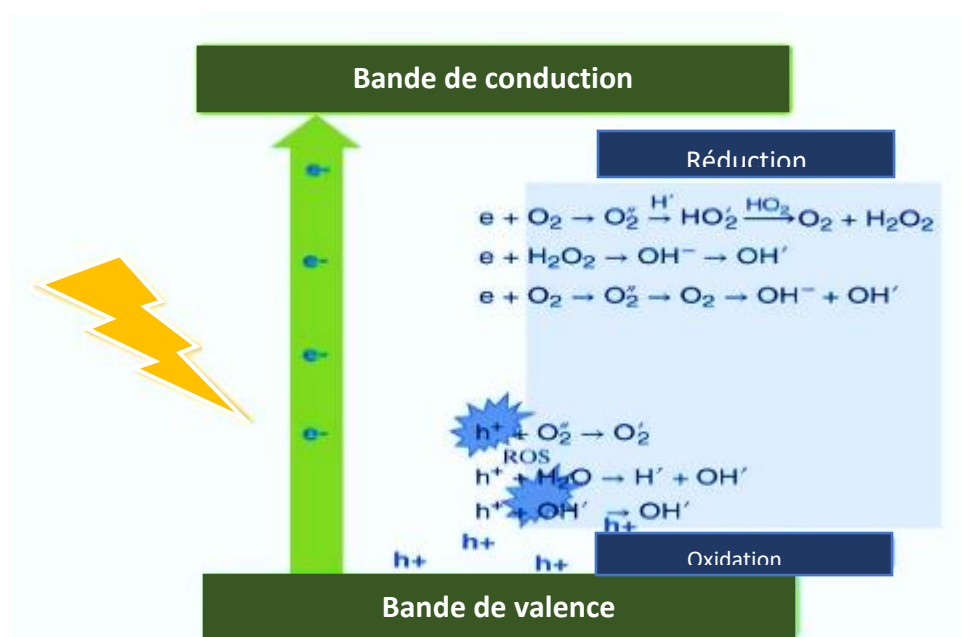


Figure I.7 : Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions Chimiques [55]

I.5.2 Choix du photocatalyseur

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Le choix d'un photocatalyseur dépend de sa stabilité chimique dans une solution aqueuse et doit avoir un aspect non toxique, un coût relativement faible, une disponibilité dans le commerce et une activité photocatalytique importante [56].

Le tableau (I.7) présente quelques semi-conducteurs ainsi que leurs bandes d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique [57].

Tableau I.7 : Energie de bande interdite et longueur bande de quelques Semi-conducteurs [57]

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
TiO_2	3.2	390
CdO	2.1	590
Fe_2O_3	2.2	565
ZnO	3.2	390
SnO_2	3.9	318
SrTiO_3	3.4	365
BaTiO_3	3.3	375
GaP	2.3	540

I.5.3 Les facteurs influencent la photocatalyse hétérogène

Les facteurs influencent la cinétique d'oxydation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse, sont [58] :

- La concentration en catalyseur.
- La masse du catalyseur mise en jeu.
- Le pH.
- La longueur d'onde et le rayonnement lumineux.
- La structure cristalline.
- La taille des particules.
- La composition aqueuse.
- L'oxygène dissous.
- La température.

I.5.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

L'utilisation de cet outil technologique présente l'avantage d'exiger une source d'énergie gratuite et inépuisable comme l'énergie solaire, étant un processus non sélectif pour l'oxydation et la minéralisation de pratiquement n'importe quel composé organique, ainsi que son application à des niveaux de concentration de polluants où d'autres techniques sont inopérantes [59].

En contrepartie, parmi les principaux problèmes rencontrés dans l'application de la photocatalyse hétérogène en milieu aqueux, on peut citer la difficulté à gérer de grands volumes d'eau, un processus efficace de séparation du photocatalyseur du milieu une fois le processus terminé, ainsi que la nécessité d'augmenter l'efficacité photocatalytique du semi-conducteur préparé car il ne fonctionne que pour de faibles concentrations de polluants [59].

Références bibliographiques

[1] CITEPA, Guider l'action Air & Climat, inventaire des émissions de polluants atmosphérique et de gaz en France [en ligne], [mis à jour 19 Aout 2022], [consulté le 22 Aout 2022].

[2] Ortega. C. Dynamique de refroidissement du cation naphthalène dans un anneau de stockage électrostatique. Thèse de doctorat, L'université Claude Bernard Lyon 1, 2015.

[3] Le dû-Lacoste. M. Etude Des Phénomènes De Biotransformation Des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) Par Les Organismes Aquatiques (Poissons). Thèse de doctorat, L'université Bordeaux 1, 2008.

[4] Albinet. A. Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine. Thèse de doctorat, l'Université Bordeaux 1, 2006.

[5] Mcelroy, A. E, Sisson, J. D. Trophic transfer of benzo[a]pyrene metabolites between benthic marine organisms. Marine Environmental Research, 1989, 28, 265-269.

[6] Pimsee. P. Etude du comportement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) lors du déversement accidentel d'hydrocarbures en eaux continentales. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.

[7] Mazeas. O. Evaluation de l'exposition des organismes aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le milieu marin par le dosage des métabolismes de HAP. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.

[8] Hansen, D. J & al. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms PAH Mixtures. U.S. Environmental Protection Agency, Mid-Continent Ecology Divisio, Duluth, 2003.

[9] Lee, R. F. Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils. Spill Science & Technology Bulletin, 2003, 8, 157-162.

- [10] Dutta, T. K, Harayama, S. Fate of Crude Oil by the Combination of Photo-oxidation and Biodegradation. *Environment Science and Technology*, 2000, 34, 1500-1505.
- [11] Berthe-Corti, L, Höpner, T. Geo-biological aspects of coastal oil pollution. *Palaeogeogr Palaeoclimatol, Palaeoecol*, 2005, 219, 171-189.
- [12] Temime-Roussel. B. Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube Denuder Annulaire. Thèse de doctorat, Université de Provence - Aix-Marseille I, 2002.
- [13] Doornaert, B, Pichard, A. Analyse et proposition de méthodes d'évaluation de la relation dose-réponse des effets cancérigènes induits par un mélange d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. *Environnement Risques Sante*, 2005, 4(3), 205-220.
- [14] Barnier. C. Disposition des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechniques de Lorraine France, 2009.
- [15] Verschueren, K. Naphthalene. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. New York : Van Nostrand Reinhold Co. [3rd ed.1996], pp. 1756-1762.
- [16] Surdin, D. Naphtalène, *Encyclopédie Universalis* [en ligne], [consulté le 22 août 2022].
- [17] National Institute of health, Fiche technique-Naphthalene compound [en ligne], [mis à jour 25 juillet 2022], [consulté le 22 août 2022].
- [18] Gonzalez, A. J. *Laboratorio de Microbiologia Instrumentacion y principios basico*, La Habana, Editorial Ciencias Medicas, 2004. ISBN : 959-212-131-1.
- [19] Mansour, H & al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of water science*, 2011, 24, 209-238.
- [20] Flandrin Bletty, M. *Technologie et chimie des textiles*, Toulouse, Cépadués edition.1991. [2^e ed.1995].

- [21] My scientific Blog-Research and articles. Staining the basic concept [en ligne], [mis à jour le 30 Avril 2019], [consulté le 22 aout 2022].
- [22] Sehalia. K, Talbi. F. Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier. Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [23] Gürses, A. Dyes and pigments, Springer Brief in Green chemistry for sustainability. Turque, Springer, 2016, ISBN : 978-3-319-33892-7.
- [24] Bamba, M. Conception d'un système continu d'élimination de bleu de méthylène par procédé fenton hétérogène en utilisant la latérite. Mémoire d'ingénieur 2iE. Institut International d'ingénieur de l'eau et de l'environnement Burkina Faso, 2018.
- [25] Demirbas, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dye from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167, 1-9.
- [26] Le Fustec, Madeleine. Technologie des matières et industries textile. France, Eyrolles, 1976.
- [27] Pereira, L, Alves, M. Dyes environmental impact and remediation. In Environmental protection strategies for sustainable development, Dordrecht, Springer, 2012 pp. 111-162.
- [28] Pang, L. Y & al. Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review. Clean Soil Air Water, 2013, 41, 751-764.
- [29] Galindo, C & al. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case of acid bleu 74 (AB74), Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, 141, 2001, 47-56.
- [30] Abouzaid. A. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali de Maroc, 2001.
- [31] Desoille, H & al. Précis de médecine du travail, Paris, Edition Masson, 1987 [5^e. ed], 838-845.

- [32] Chatterje, S & al. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Journal of science direct*, 2007, 299, 146–152.
- [33] Elodie, G, Mehmet, A. Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton. *Revue L'Actualité chimique*, France, 2004, 24(3), 1-5.
- [34] Azrague, K & al. Degradation of PCBA by catalytic ozonation in natural water. *Water Science and Technology*, 2009, 59, 1209-1217.
- [35] Allalou. O. Etude de l'adsorption des nitrates en milieu aqueux sur un charbon actif modifié à base de tiges de dattes. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2019.
- [36] Oubagha. N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [37] Nicolas. L. Etude d'un procédé hybride Adsorption / Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels. Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [38] Barka. N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr d'Agadir, Maroc, 2008.
- [39] Chitour, C. E. Livre., « Chimie des Surfaces ». Edition Alger OPU, 1992.
- [40] Giles, C. H & al. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 47, 755-765.
- [41] Limousin, G. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 2007, 22, 249-275.

[42] Edeline, F. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.

[43] Boulkroune. Y, Khalfi. Y. Etude de la biosorption du zinc sur l'inule visqueuse (*Dittrichia Viscosa*), Mémoire de Master, Université de Jijel, 2017.

[44] Bourikas, K & al. Adsorption of Acid Orange 7 on the Surface of Titanium Dioxide, *Langmuir*, 2005, pp. 9222-9230.

[45] Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley and Sons. New York, 1984.

[46] Daneshvar, E & al. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 195&196, pp. 297–306, 2012.

[47] Weber, W. J, Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*; 89 (SA2) (1963) 31-59.

[48] Garcés, K & al. Photocatalysis as an alternative to wastewater treatment. *Lasallista Journal of Research*, 2012, 258, 1-83.

[49] Andrew, M, Stephen, H. An overview of semi-conductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 1997, 108, 1-35.

[50] Scacchi, G & al. Cinétique et catalyse, Génie des procédés de l'école de Nancy, Lavoisier, Edition tec & doc, 1996 [2^e ed.2011]. ISBN: 978-2-7430-1392-9.

[51] Hermann, M. J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, France, 1999, 53, 115-129.

[52] Marschall, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Advanced Functional Materials*, Germany, 2014, 24, 2421-2440.

- [53] Fakhri, A, Naji, M. Degradation photocatalysis of tetrodotoxin as a poison by gold doped PdO nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanocomposites and evaluation of its antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2017, 167, 5863.
- [54] Liu, M & al. Loading Ag nanoparticles on Cd (II) boron imidazolate framework for photocatalysis. *Journal of Solid-State Chemistry*, 2016, 237, 32-35.
- [55] Nivea, R. V & al. Enhanced Photocatalytic Efficacy of Heteropolyacid Pillared TiO₂ Nanocomposites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2014, 14, 4383-4386.
- [56] Bouafia, S, Ait-Amar, H. Le traitement des eaux par photocatalyse solaire. *Journal de l'eau et de l'environnement, Algérie*, 2005, 19, 1-12.
- [57] Merabet, L. Synthèse et caractérisation des oxydes type spinelles MCO₂O₄ propriétés électrochimiques et catalytiques. Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2019.
- [58] Helali, S. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/ UV-B). Thèse de doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I, 2012.
- [59] Hernandez, D, Martinez, A. Synthesis and characterization of lead molybdate for the removal of organic pollutants from water. *Engineering UANL SCIENCE, Mexique*, 2013, 16, 17.



Chapitre II : Méthodes et Procédures Expérimentales



Ce chapitre décrit la méthode de synthèse des catalyseurs utilisés, les polluants étudiés, les différentes techniques d'analyse avec lesquelles nous avons accompli notre étude et les protocoles expérimentaux pour la réalisation des tests d'adsorption et la photocatalyse solaire.

II.1 Préparation des catalyseurs par Co-précipitation

La méthode de synthèse des deux catalyseurs que nous avons notés **MnFe₂O₄** et **ZnFe₂O₄** par Co-précipitation contient les étapes suivantes : dissolution des précurseurs, précipitation, séchage et calcination.

Dans l'eau distillée, sont dissous les précurseurs C₄H₆MnO₄, 4H₂O et Fe (NO₃)₃, 9H₂O pour la synthèse de **MnFe₂O₄** et Zn (NO₃)₂, 6H₂O et Fe (NO₃)₃, 9H₂O pour **ZnFe₂O₄**. La Co-précipitation se fait à l'aide de NH₄OH (1M) avec agitation jusqu'à un pH égale à 10. Le mélange obtenu est laissé décanter puis lavé avec de l'eau distillée et l'éthanol ensuite filtré. Le précipité est séché à l'étuve pendant 12 h à 105 °C puis calciné à 300, 600 et 900 °C pendant un temps de 4 heures.

Tableau II.1 : Quelques caractéristiques des précurseurs utilisés

Précurseur	Nom	Masse molaire (g/mol)	La pureté %
C ₄ H ₆ MnO ₄ , 4H ₂ O	Manganèse-acétate tétrahydraté	245.09	99.0 %
Zn (NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	Nitrate de Zinc	297.48	97.0 %
Fe (NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Nitrate de fer	404	99.95 %

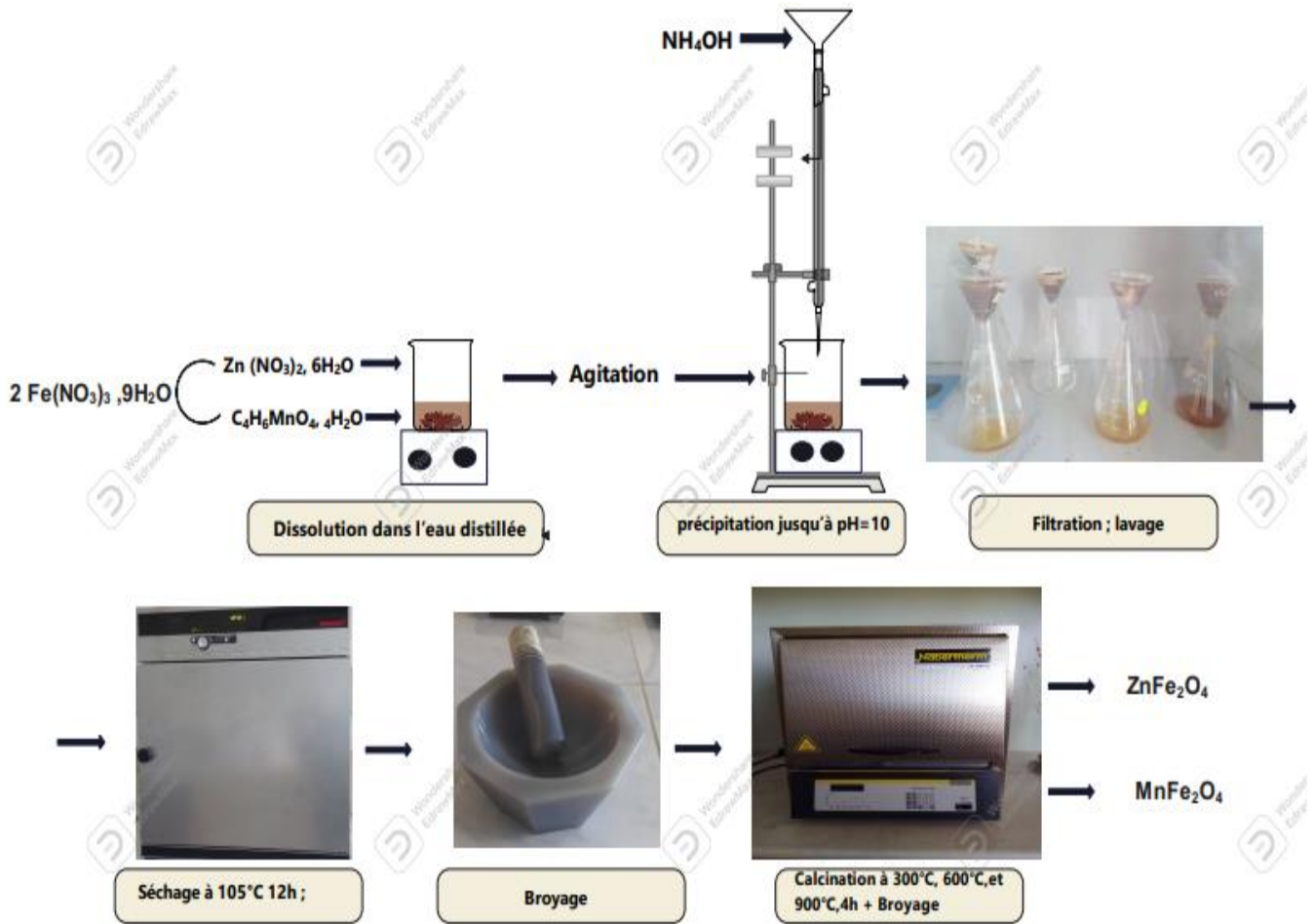


Figure II.1 : Etapes de la synthèse de MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 par co-précipitation

II.2 Caractérisation des catalyseurs

II.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La DRX en poudre est une technique d'analyse physique utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés [1].

Elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X. Une partie de l'énergie est absorbée et les atomes sont excités avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations

émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition de la diffraction est exprimée par la loi de Bragg [2] :

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Avec :

n : l'ordre de diffraction et un nombre entier.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X (nm).

d_{hkl} : distance inter-réticulaire du plan (hkl) (nm).

θ : l'angle de diffraction

L'enregistrement d'un diffractogramme et l'analyse des pics de ce diagramme permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants [3] :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes.
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.

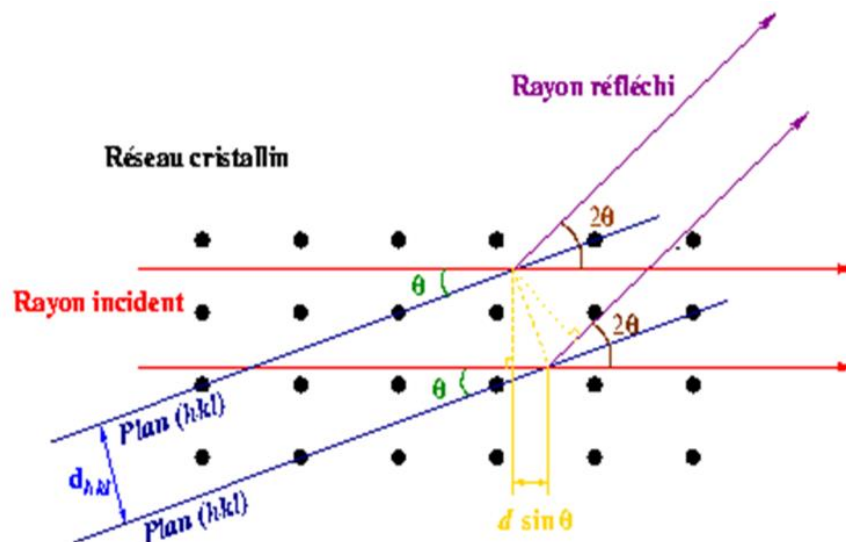


Figure II.2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X [4]

L'analyse par DRX de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre **RIGAKU ULTIMA IV**.



Figure II.3 : diffractomètre RIGAKU ULTIMA IV [5]

II.2.2 Analyse par la spectroscopie IR par Réflexion totale Atténuée (ATR)

II.2.2.1 Principe

Le spectre infrarouge provient d'une absorption de photons d'énergie correspondant à la région infrarouge, qui génère une transition dans une molécule vers un état vibrationnel d'énergie plus élevée au sein de l'état électronique dans lequel se trouve cette espèce. Cette technique permet d'analyser des échantillons dans n'importe quel état d'agrégation. C'est une technique simple et rapide avec une grande sensibilité [6].

L'analyse des matériaux a été effectuée à l'aide du spectromètre **Brucker Vertex 70**.

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine du moyen Infrarouge à des nombres d'ondes compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.4 : spectromètre Brucker Vertex 70

II.3 Les polluants étudiés

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons choisi dans cette étude de traiter le naphthalène qui appartient à la classe des HAP et deux colorants cationiques ; le Cristal violet et le Vert de méthyle. Dans le tableau (II.2) sont reportées quelques caractéristiques des polluants étudiés.

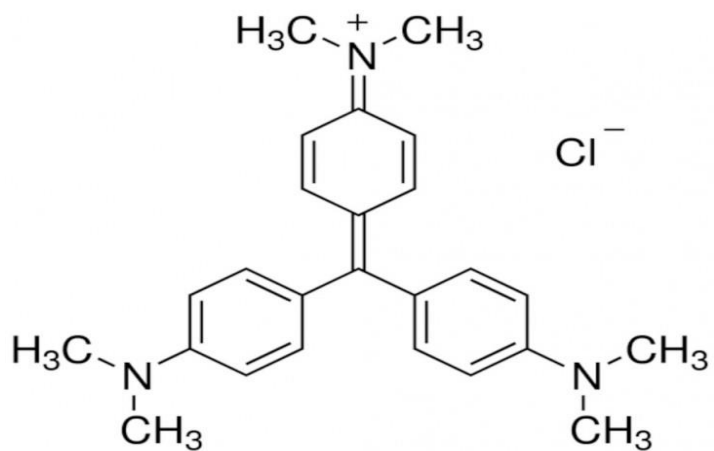


Figure II.5 : Structure du cristal violet [7]

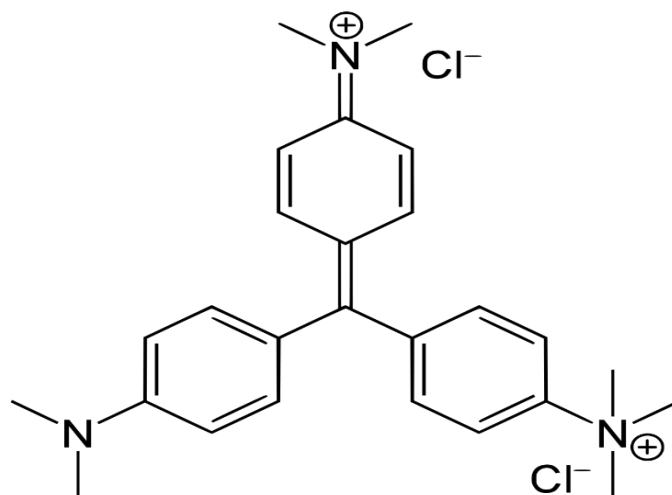


Figure II.6 : Structure du Vert de Méthyle [8]

Tableau II.2 : les caractéristiques des polluants étudiés

	Naphtalène	Cristal violet	Vert de méthyl
Synonyme	Naphtaline, camphre de goudron et naphtène	Basic violet 3, méthyl violet 10B, gentiane violette	CI 42585, Vert solide, ou Méthyl Grün
La formule	$C_{10}H_8$	$C_{25}N_3H_{30}Cl$	$C_{26}H_{33}C_{12}N_3$
Masse molaire	128,170 g/mol	408.0 g/mol	458.27 g/mol
La solubilité	Faible à 25 °C est de 31, 7. Soluble dans l'éthanol, éther, benzène...	Soluble dans l'eau et dans l'alcool, non soluble dans le xylène	Très soluble dans l'eau.
Absorbance max	275 nm	581 nm	631 nm
Odeur	Possède une odeur caractéristique de goudron	Inodore	Inodore
Aspect	Cristallin blanc Dans l'eau incolore	Un solide vert foncé Dans l'eau donne une couleur violette intense	Poudre verte Dans l'eau donne une couleur bleue
La charge		Un colorant cationique	Un colorant cationique

II.4 Préparation des solutions

Les solutions mères de concentration de 35 mg/L pour le naphthalène, 50 mg/L pour le cristal violet et 250 mg/L pour le vert de méthyle, ont été préparées à partir d'une dissolution de la poudre dans l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1L. Les solutions sont agitées à l'obscurité totale afin d'éviter une éventuelle photodégradation. Cette agitation permet une répartition homogène.

Les solutions étudiées ont été préparé par dilution de la solution mère jusqu'à l'obtention des concentrations désirés.

Le pH des solutions dont les concentrations initiales sont connues, ont été ajustés aux valeurs désirées par NaOH (0.1 M) ou HCl (0.1 M) en utilisant un pH mètre de type **Inolab pH 7110**.

II.5 Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu dans l'obscurité.

II.5.1 Pour le naphthalène

Dans le but de déterminer les capacités d'adsorption du naphthalène sur les deux matériaux choisis, pour chaque rapport solide liquide (1, 1/2, 1/4 et 1/8 g/L), une masse de 20, 10 ,5 et 2.5 mg respectivement de chaque catalyseur a été introduite dans des béchers de 50 ml contenant 20 ml de naphthalène de différentes concentrations à température et pH fixes ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6.4 \pm 0.5$). Les solutions ont été continuellement maintenues sous agitation de 400 tr/min et des prélèvements dans des intervalles de temps variant de 10 à 450 min ont été effectués. Ces échantillons sont filtrés à travers un filtre Millipore (porosité 45 μm) (**SORTORIUS MINISARTT SRP 125**) puis analysés par spectroscopie UV-visible.

Pour étudier l'influence du pH une masse de 5 mg du catalyseur a été mise en contact avec une solution de 20 mg/L du polluant, dont le pH a été ajusté à la valeur désirée puis, le tout est maintenu sous agitation et température constantes (400 tr/min, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour un temps de contact de 120 min.

De même, l'étude de l'influence de la température a été réalisée en variant la température de 25 à 60 °C pour une concentration initiale de 20 mg/L à pH égale à 6,7 avec un rapport $r_{S/L} = 0.25$ g/L et une vitesse d'agitation de 400 tr/min.

L'étude de l'isotherme d'adsorption a été effectuée en introduisant une quantité de 20 mg du catalyseur dans des erlenmeyers avec 20 ml de différentes solutions de naphthalène de concentration variable de 16 à 35 mg/L. L'ensemble des expériences est maintenu pendant 4 h à 25 °C sous agitation à 400 tr/min.

II.5.2 Pour les colorants

Des masses, calculées selon le rapport solide / liquide choisi du catalyseur $ZnFe_2O_4$ ont été ajoutées dans des béchers contenant 20 ml d'une solution du mélange binaire (CV / VM) pour différentes concentrations. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation continue (400 tr/min) à température ambiante ($T = 23$ °C). Des prélèvements sont effectués après un temps déterminé et les solutions sont filtrées (avec les filtres Millipores) puis analysées par spectroscopie UV-visible.

II.6 Essai de la photocatalyse solaire

La photodégradation a été effectuée en introduisant dans un bécher, la solution du polluant étudié (Naphthalène, CV ou VM), à température ambiante et à pH naturel, avec une quantité adéquate du catalyseur $MnFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$ (fixer le rapport solide/liquide). L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique, ensuite les solutions sont irradiées par les rayons du soleil sous agitation dans un bain thermostaté à une température fixe et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. Les prélèvements sont conservés à l'abri de la lumière puis des mesures de l'absorbances à λ_{max} ont été effectuées.

II.7 Analyse des polluants par spectrophotométrie UV –visible

II.7.1 Principe de la spectrophotométrie UV –visible

Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (UV-visible) avec des transitions électroniques possédant les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $kJ.mol^{-1}$) comparables

aux énergies de liaison des molécules. Ces rayonnements peuvent parfois craquer les liaisons et provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [9]. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est exploité en analyse quantitative. La **loi de Beer – Lambert** sert à établir une relation entre l'absorbance, la concentration du soluté et l'épaisseur de la cellule optique. La relation est la suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon . l . C$$

A : Absorbance (sans unité).

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

l : épaisseur de la cellule (cm).

C : la concentration du soluté (mol. L^{-1}).

Dans ce travail, la mesure de l'absorbance des solutions a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de type **UVILINE 9600** à des longueurs d'onde de 275, 581 et 631 nm respectivement pour le naphthalène, le Cristal violet et le Vert de méthyle.



Figure II.7 : Spectrophotomètre UV -Visible, Modèle UVILINE 9600

Références Bibliographiques

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

[2] Serna, F & al. La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. Chimie Nouvelle, 2014, 116,1-12.

[3] Laboratoire Interdisciplinaire des environnements continentaux. Fiche Diffraction des Rayons X [en ligne], [consulté le 20 août 2022].

[4] Dupuis. C. Matériaux à effet magnéto-calorique géant et systèmes de réfrigération magnétique. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble France, 2009.

[5] Saint Petersburg state University Research. High resolution diffractometer Rigaku « Ultima IV » [en ligne], [consulté le 15 août 2022].

[6] Faraldos, M, Goberna, C. Technique d'analyse et caractérisation des matériaux, Madrid : Conseil supérieur de la recherche scientifique du CSIC, 2002[2^e ed.2011]. ISBN : 978-84-00-09387-7.

[7] National Institute of health, Fiche technique-Gentian violet $C_{25}H_{30}ClN_3$ [en ligne], [mis à jour le 10 juillet 2022), [consulté le 20 août 2022].

[8] Lecomte, M. Fiche technique-Vert de méthyle [en ligne], [mise à jour le 5 Mai 2019], [consulté le 22 août 2022].

[9] Benkartoussa. M. Utilisation De Bio-Sorbants Dans L'Adsorption De Plus D'Un Polluants. Thèse de Doctorat, Université de Constantine 3, 2021.



Chapitre III : Résultats et Discussions



Ce chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude et leurs interprétations.

Les résultats obtenus sont présentés en quatre parties :

- La première partie concerne les résultats de la caractérisation des deux catalyseurs synthétisés (MnFe_2O_4 et le ZnFe_2O_4).
- La deuxième partie traite les résultats issus de l'étude de l'adsorption du naphthalène sur les deux supports : MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 à l'abri de la lumière suivie de la photocatalyse sous lumière solaire qui a mis en évidence l'efficacité des catalyseurs.
- La troisième traite l'étude de l'adsorption, à l'abri de la lumière, d'un mélange de deux colorants (Cristal violet et Vert de Méthyl) sur le catalyseur ZnFe_2O_4 .
- La dernière partie résume les résultats de l'étude de la photodégradation du mélange binaire (CV+VM) sous irradiation solaire.

III.1 Techniques de Caractérisation des matériaux préparés

III.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les propriétés structurales de nos catalyseurs ont été étudiées par diffraction des rayons X. Les figures (III.1 et III.2) représentent les diffractogrammes des ferrites MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 respectivement.

L'analyse a consisté à faire la comparaison du diffractogramme obtenu pour les matériaux synthétisés avec ceux de la banque de données PDF-2 en utilisant le logiciel **X'pert Highscore** et ceci pour l'identification des phases.

L'analyse du diffractogramme des rayons X (figure III.1) révèle la présence de trois phases le spinelle MnFe_2O_4 , et les oxydes Mn_2O_3 et Fe_2O_3 .

Pour le catalyseur ZnFe_2O_4 , deux phases cristallines sont observées : le spinelle ZnFe_2O_4 associée à l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

Pour l'identification de ces phases, les positions et les intensités des raies de diffraction observées ont été comparées à celle données par les fiches JCPDS N° : 01-074-2403(MnFe₂O₄), 01-071-0636 (Mn₂O₃), 01-079-1741 (Fe₂O₃) et 01-082-1049 (ZnFe₂O₄).

Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X du catalyseur MnFe₂O₄ calciné à 900°C

Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X du catalyseur ZnFe₂O₄ calciné à 900°C

III.1.2 Analyse par Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier permet l'identification des différents groupements fonctionnels, résultants des traitements effectués et des réactions de surface (carbonisation, activation chimique, ...etc.).

Les figures (III.3) et (III.4) correspondent aux spectres d'absorption IR du MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 utilisés lors de cette étude. Ces spectres sont enregistrés dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

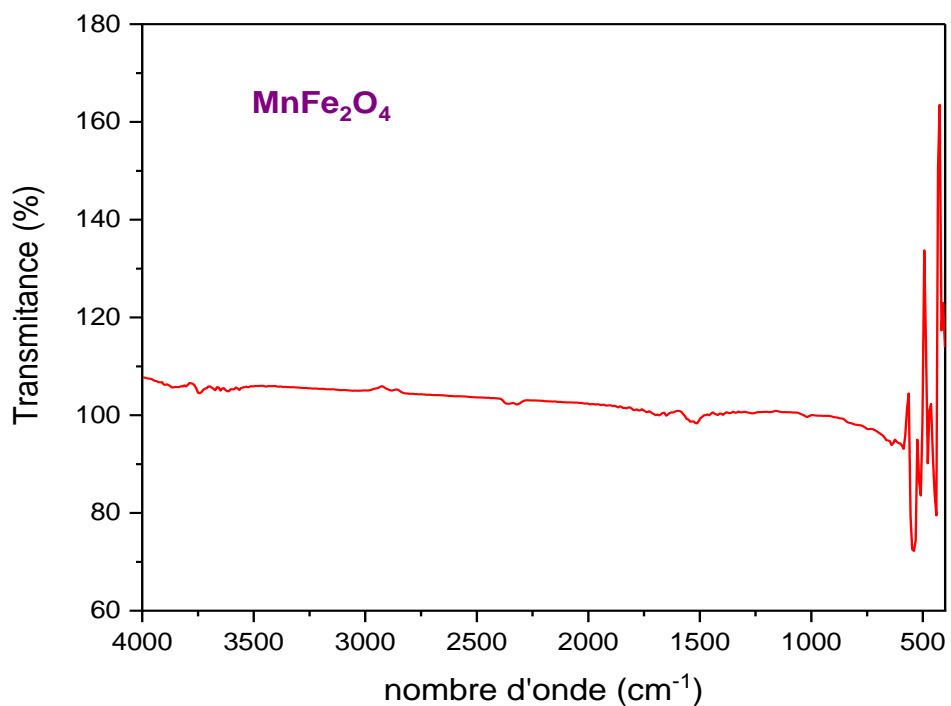


Figure III.3 : spectre IR du catalyseur MnFe_2O_4

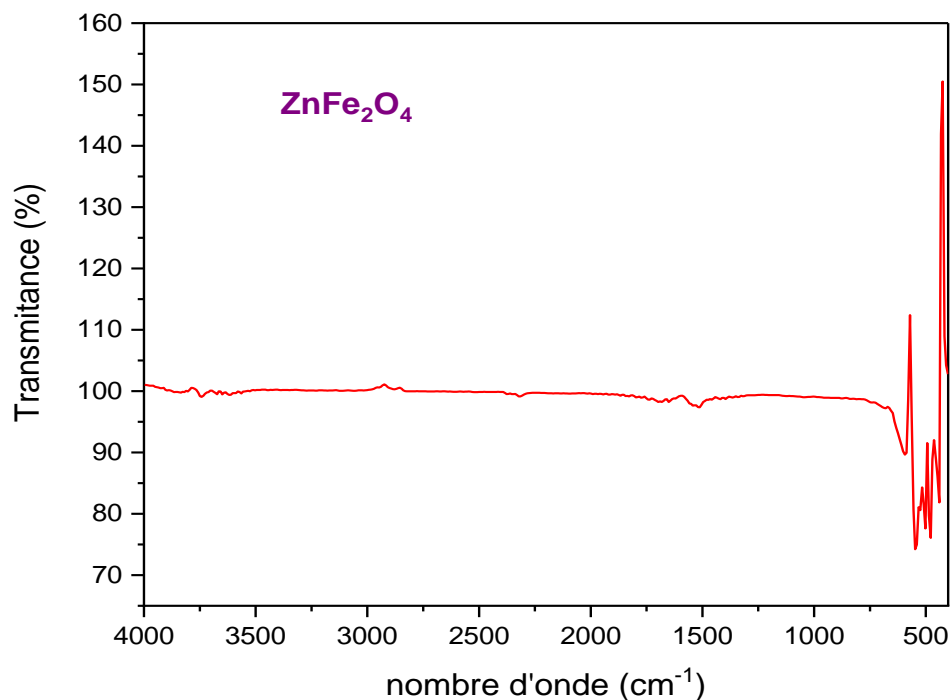


Figure III.4 : spectre IR du catalyseur ZnFe_2O_4

Ces spectres présentent des pics dans le domaine de fréquences entre 400 et 600 cm^{-1} attribués à la vibration d'élongation de la liaison métal-oxygène Mn-O, Zn-O et Fe-O [1].

Les pics décelés vers 480, 542 et 416 cm^{-1} sont caractéristiques à la formation des ferrites spinelles (MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 dans notre cas) [1,2].

De plus, aucun pic n'a été observé vers 1400 cm^{-1} caractéristique aux nitrates (NO_3^-) montrant que ces derniers ont été complètement décomposés lors de la calcination des précurseurs.

III.2 Etude de l'adsorption du Naphtalène sur MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4

III.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Il est nécessaire de déterminer le temps de contact pour obtenir l'équilibre de l'adsorption du système établi. De ce fait, des essais préliminaires ont été menés sur des temps suffisamment long pour assurer la stabilité de la concentration du naphtalène. Cette étude consiste à mettre en contact, 20 ml du naphtalène à différentes concentrations (20, 25 et 30 mg/L) et 5 mg du catalyseur (MnFe_2O_4 / ZnFe_2O_4) jusqu'à ce que l'état de saturation soit atteint. L'évolution de la capacité d'adsorption q_t (mg/g) et le rendement d'adsorption R (%) en fonction du temps de contact sont représentés graphiquement sur la figure (III.5).

Les courbes représentent la même allure et montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du naphtalène. Ce résultat est dû à l'augmentation de la force d'entraînement due au gradient de concentration. Aussi, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules du naphtalène et l'adsorbant et par conséquence entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption [3].

Le temps d'équilibre dépend d'une part de la concentration initiale et d'une autre part de la nature du catalyseur. En effet, pour le catalyseur MnFe_2O_4 et pour une concentration initiale de 20 mg/L, l'adsorption du naphtalène est rapide dès les premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de **60 min** avec une capacité d'adsorption de **64.1 mg/g** correspondant à une efficacité d'élimination de **80.15 %**. Pour les deux autres concentrations, la cinétique est plus lente, le temps d'équilibre a augmenté (**> 180 min**) et les quantités adsorbées sont de l'ordre de **65.84 mg/g (65.84 %)** et **69.72 mg/g (58.1 %)** respectivement pour 25 et 30 mg/L. Dans le cas du catalyseur ZnFe_2O_4 , nous avons obtenu, dans les mêmes conditions, des temps d'équilibre de **90, 150 et 200 min** respectivement pour les concentrations de 20, 25 et 30 mg/L avec des capacités d'adsorption inférieures à celles obtenus avec le catalyseur MnFe_2O_4 et des taux d'adsorption de **61.3, 56.56 et 51 %**.

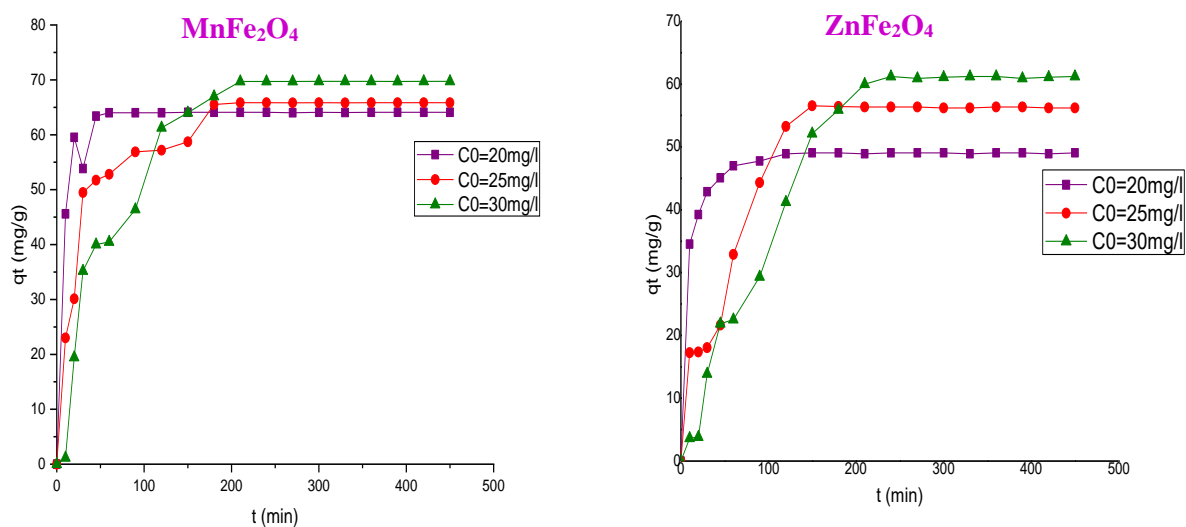


Figure III.5 : Cinétique d'adsorption du naphthalène sur $MnFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$

Conditions : $r_{S/L} = 1/4$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = [6.4 \pm 0.5]$, $V = 400$ tr/min

III.2.2 Effet du rapport solide/liquide

Des masses variables des deux catalyseurs ont été utilisées afin d'étudier l'effet de la masse sur l'efficacité de rétention du naphthalène. Des volumes de 20 ml de solution de naphthalène de différentes concentrations (20, 25 et 30) mg/L ont été mis en contact avec des masses d'adsorbants comprises entre 2.5 mg et 20 mg. Après un temps de contact de 450 min, les échantillons ont été analysés par spectrométrie UV-visible et les résultats sont reportés sur les figures (III.6) et (III.7).

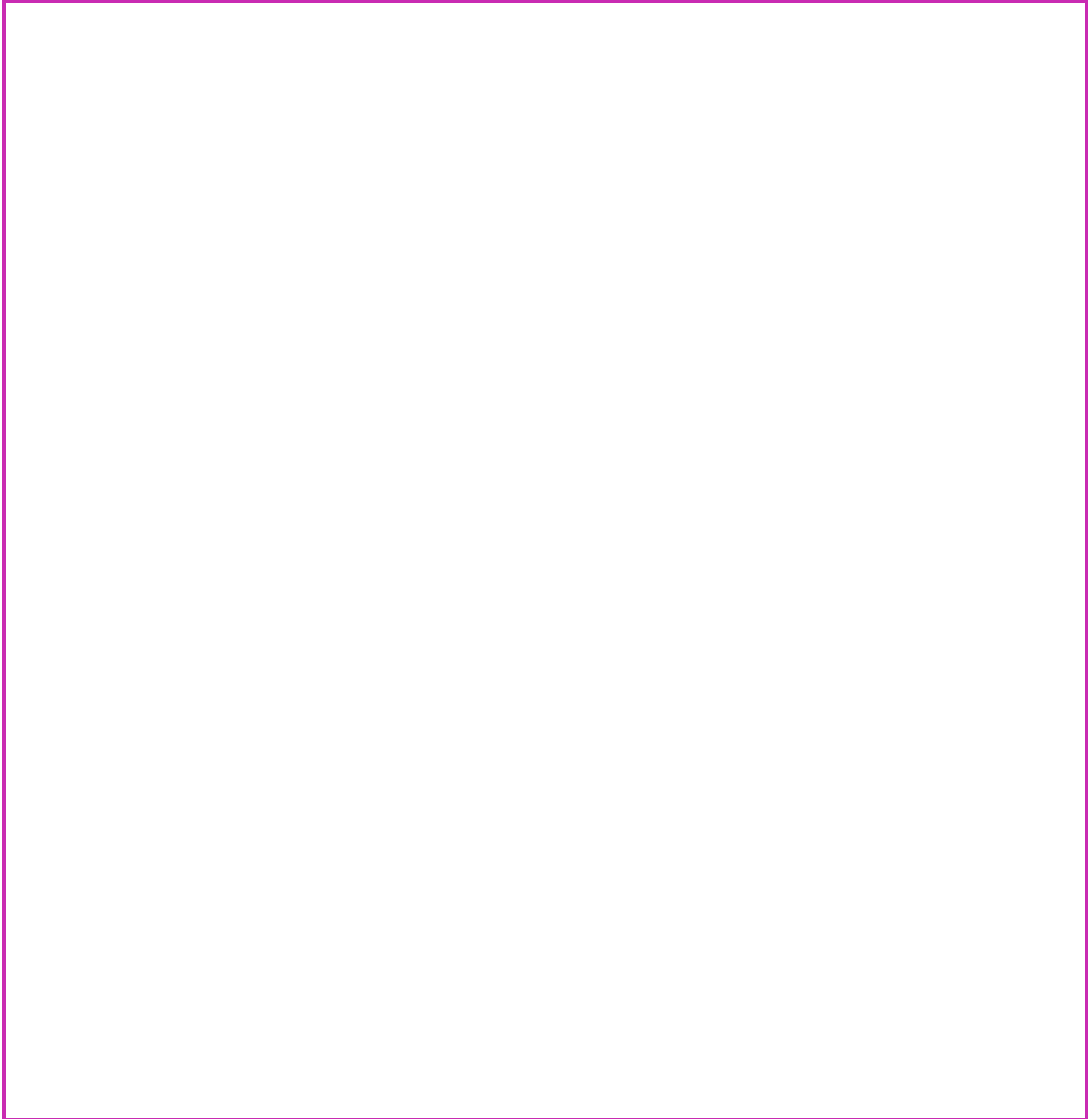


Figure III.6 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption du naphthalène sur MnFe_2O_4 à différentes concentrations

Conditions : $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $V = 400\text{ tr/min}$



Figure III.7 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption du naphthalène sur $ZnFe_2O_4$ à différentes concentrations

Conditions : T = 25 °C, pH = 7, V = 400 tr/min

D'après ces résultats, nous constatons que l'augmentation de la masse des deux catalyseurs entraîne une amélioration du taux d'élimination du naphthalène. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface de transfert disponible avec des doses élevées. En effet si la masse des adsorbants dans la solution augmente, les sites seront de plus en plus nombreux et donc la probabilité de rencontres des cations avec un site libres devient de plus en plus importante [4]. Tandis que le taux d'adsorption du naphthalène augmente avec l'augmentation de la dose des semi-conducteurs, on constate que la quantité adsorbée par unité de masse diminue, cela s'explique par le fait que les sites d'adsorption ne seront pas saturés [5]. Notons par ailleurs que les courbes présentent la même allure et que le temps d'équilibre dépend de la quantité du catalyseur utilisé.

Ces résultats nous permettent également de conclure que le catalyseur MnFe_2O_4 est un excellent adsorbant du naphthalène, nous avons noté que l'équilibre est pratiquement atteint au bout de 120 min en diminuant de 1/4 la masse du support pour une concentration de 20 mg/L. D'une autre part nous avons noté qu'une masse de 0.125 g/L de MnFe_2O_4 est capable de fixer un maximum de naphthalène de l'ordre de **56.6 %** est un taux de **99.7%** pour une masse de 1 g/L.

III.2.3 Effet du pH

Nous avons étudié l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du naphthalène sur MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 pour une concentration de 20 mg/L, avec un rapport (S/L) égale à 1/4 g/L, une température de 25 C°, après un temps de contact de 120 min.

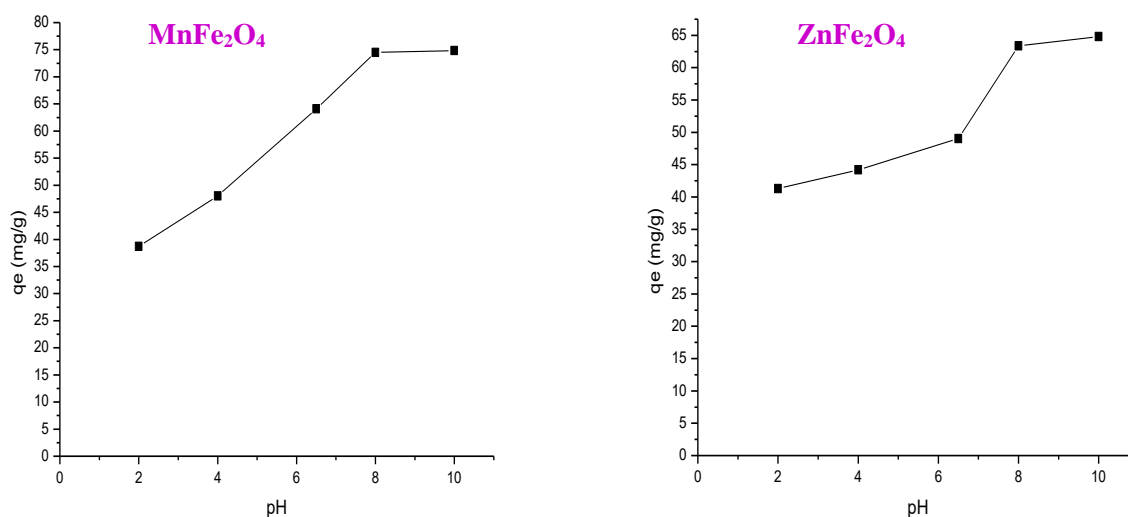


Figure III.8 : Effet du pH sur l'adsorption du Naphtalène sur MnFe₂O₄ et ZnFe₂O₄

$$C_0 = 20 \text{ mg/L}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, r_{S/L} = 1/4 \text{ g/L}, V = 400 \text{ tr/min}, t_c = 120 \text{ min}$$

La figure (III.8) représente la variation de la capacité d'adsorption du naphtalène en fonction de différents pH initiaux. Il s'avère de cette étude que la capacité d'adsorption diminue dans les milieux acides pour les deux catalyseurs et qu'elle est favorisée en milieu basique où elle demeure constante.

III.2.4 Influence de la température

La figure présente l'influence de la température sur le taux de rétention du naphtalène sur MnFe₂O₄ et ZnFe₂O₄ pour une concentration de 20 mg/L, avec un rapport égal à 1/4 g/L après un temps de contact de 150 min. L'étude a été examinée pour diverses températures : 25, 40, 50 et 60 °C.

A partir de ces résultats, nous remarquons que la capacité d'adsorption du naphtalène sur les deux matériaux diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, suppose que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement.

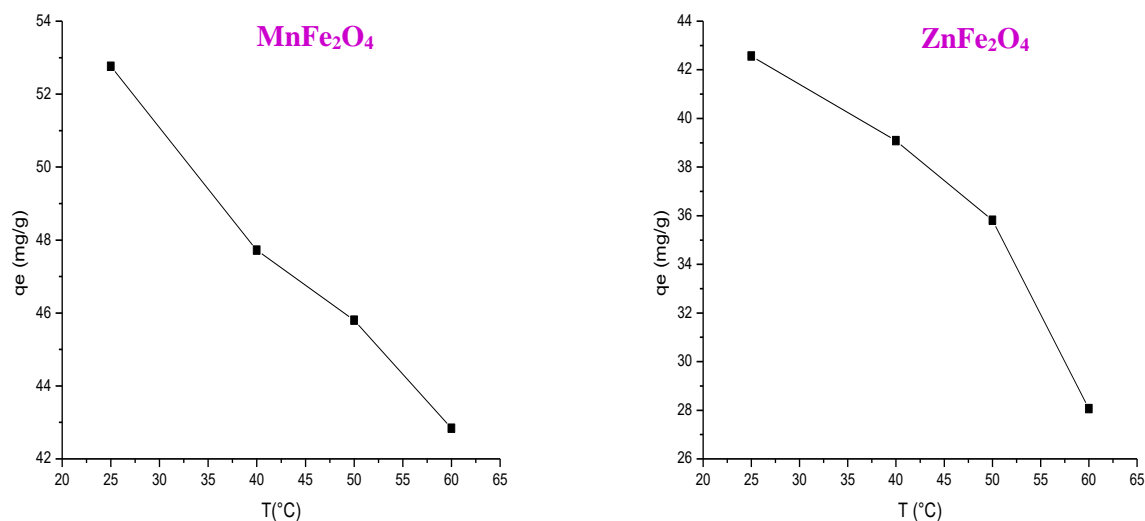


Figure III.9 : Effet de la température sur l'adsorption du naphthalène sur MnFe₂O₄ et ZnFe₂O₄

$C_0 = 20$ mg/L, $pH = 6.7$, $r_{S/L} = 1/4$ g/L, $V = 400$ tr/min, $t_c = 150$ min

III.2.4.1 Etude thermodynamique du phénomène

Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpie (ΔH) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé [6].

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite) et de ΔS° (ordonnée à l'origine) (Figure III.10). Les tableaux (III.1) et (III.2) résument les résultats de notre étude thermodynamique.

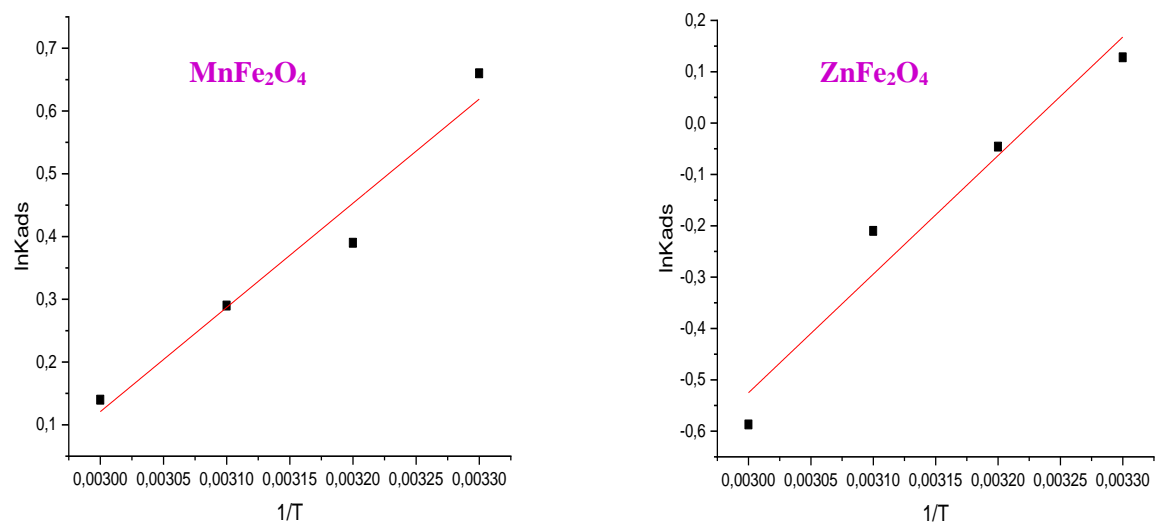


Figure III.10 : Variation de la constante d'adsorption du naphtalène sur $MnFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$ en fonction de la température (loi de Van 't Hoff)

Tableau III.1 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du naphtalène sur $MnFe_2O_4$

T (K)	ΔS° (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
25			-1.63519
40			-1.0149
50	-0.0404	-13.80	-0.7788
60			-0.3876

Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du naphthalène sur ZnFe₂O₄

T (K)	ΔS° (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
25			-0.31756
40			0.11396
50	-0.0619	-19.19	0.52029
60			1.45433

- D'après les tableaux (III.1) et (III.2) toutes les valeurs de la variation d'enthalpie sont inférieures à 40 kJ.mol⁻¹ indiquant une physisorption. Aussi le ΔH° est négative indiquant une adsorption exothermique. Ces résultats sont en accord avec l'étude de l'influence de la température qui plaidait également en faveur d'une adsorption physique.
- L'adsorption du naphthalène sur MnFe₂O₄ est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), de plus, les valeurs de l'énergie libre augmentent avec l'augmentation de la température et confirme donc la nature physique du phénomène. Pour le catalyseur ZnFe₂O₄, la valeur négative de ΔG° indique que la réaction est spontanée à 25 °C, cependant, en augmentant la température dans l'intervalle [30 °C - 60 °C] l'énergie libre devient par contre positive ($\Delta G^\circ > 0$) ce qui peut indiquer que le processus est lent [7].
- Enfin, les valeurs négatives de l'entropie ($\Delta S^\circ < 0$) Indiquent une augmentation de l'état d'ordre lors du processus d'adsorption à l'interface du solide.

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

Afin d'évaluer la cinétique d'adsorption du naphthalène sur MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 trois modèles théoriques de cinétique d'adsorption ont été appliqués : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et modèle de diffusion intraparticulaire (modèle de Weber et Morris) et ceci dans le but de déterminer le modèle qui correspond le plus à nos systèmes. L'analyse des résultats de l'application de ces différents modèles nous permettra d'identifier l'étape principale qui gouverne le mécanisme d'adsorption global du naphthalène sur MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 . La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption et des coefficients de diffusion intra particulaire.

La modélisation a été faite pour différentes concentrations pour un rapport (S/L) de 1/4 g/L.

III.2.5.1 Application des modèles de « réaction de surface »

Les tracés des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre sont représentés sur les Figures (III.11) et (III.12).

Les valeurs des quantités adsorbées $q_{e, \text{cal}}$ des constantes de vitesse (k_1 et k_2) et des coefficients de régression R^2 , pour les trois concentrations utilisées sont donnés dans les tableaux (III.3) et (III.4).

Figure III.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur MnFe_2O_4

Figure III.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du naphthalène sur ZnFe_2O_4

Tableau III.3 : Modèles de PS1 et PS2 de l'adsorption du naphthalène sur MnFe₂O₄

$$r_{S/L} = 1/4 \text{ g/L}$$

		Modèle PS1			Modèle PS2		
C ₀ (mg/L)	q _{e, exp} (mg/g)	q _{e, cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e, cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
20	64.1						
25	65.84						
30	69.73						

Tableau III.4 : Modèles de PS1 et PS2 de l'adsorption du naphthalène sur ZnFe₂O₄

$$r_{S/L} = 1/4 \text{ g/L}$$

		Modèle PS1			Modèle PS2		
C ₀ (mg/L)	q _{e, exp} (mg/g)	q _{e, cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e, cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
20	49.04						
25	56.56						
30	61.2						

Au vu de ces résultats, nous constatons que les valeurs des coefficients des régressions linéaires R² relatives au modèle de pseudo-second ordre sont très élevées, elles sont toutes supérieures à **0.937** et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. De plus, Les quantités fixées à l'équilibre q_e calculées sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption du naphthalène sur les deux matériaux suit le modèle de pseudo-second ordre. Il apparait également que la quantité adsorbée à

l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante de vitesse k_2 diminue.

III.2.5.2 Application du modèle de diffusion intra particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire.

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ est illustré sur la figure (III.13). Les valeurs des constantes de vitesse de la diffusion intra particulaire (k_i) et de l'épaisseur du film (C), sont récapitulées dans le tableau (III.6) pour différentes concentrations du naphthalène.

L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps ($t^{1/2}$) montre que l'adsorption du naphthalène sur les deux catalyseurs peut être décomposée en plusieurs étapes avant d'atteindre la saturation. La partie linéaire des courbes représente la diffusion intra-particulaire dont les paramètres sont donnés dans le tableau (III.5).

Les valeurs obtenues indiquent que le modèle est applicable pour une concentration de 30 mg/L pour le catalyseur $MnFe_2O_4$ et pour une concentration de 20 mg/L pour $ZnFe_2O_4$ et que l'adsorption n'est pas contrôlée par un phénomène de diffusion puisque les droites ne passent pas par l'origine.

Figure III.13 : Modèle de diffusion intra particulaire d'adsorption du naphthalène sur $MnFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$, $r_{S/L} = 1/4$ g/L

Tableau III.5 : Paramètres du modèle de diffusion intra particulaire

C ₀ (mg/L)	MnFe ₂ O ₄			ZnFe ₂ O ₄		
	k _i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²	k _i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²
20						
25						
30						

III.2.6 Etude des isothermes d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité d'adsorption ainsi que la nature de l'adsorption par la représentation graphique de q_e en fonction de C_e (Figure III.14).

Les modèles à deux paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich ont été testés par la méthode linéaire. Les courbes obtenues sont illustrées dans les figures (III.15) et (III.16). Les résultats des régressions linéaires des modèles testés sont résumés dans les deux tableaux (III.6) et (III.7).

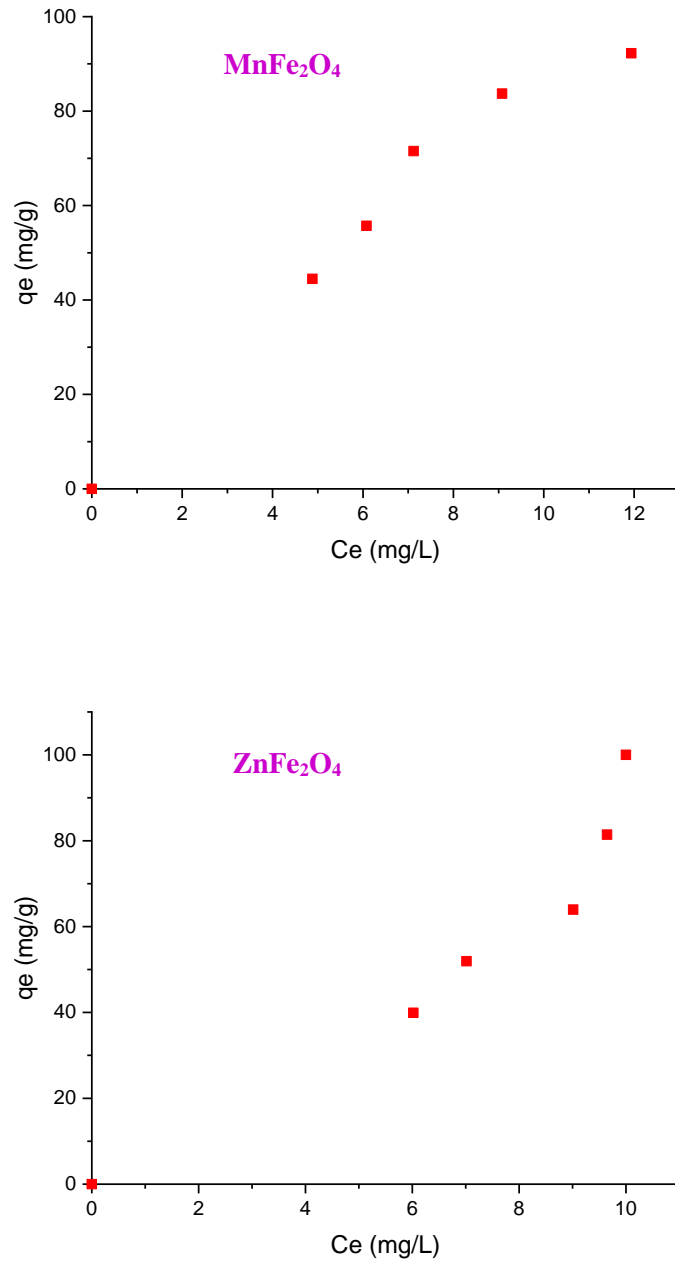


Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du naphthalène sur $MnFe_2O_4$ et $ZnFe_2O_4$

Conditions : $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 7$, $r_{S/L} = 1/4\text{ g/L}$

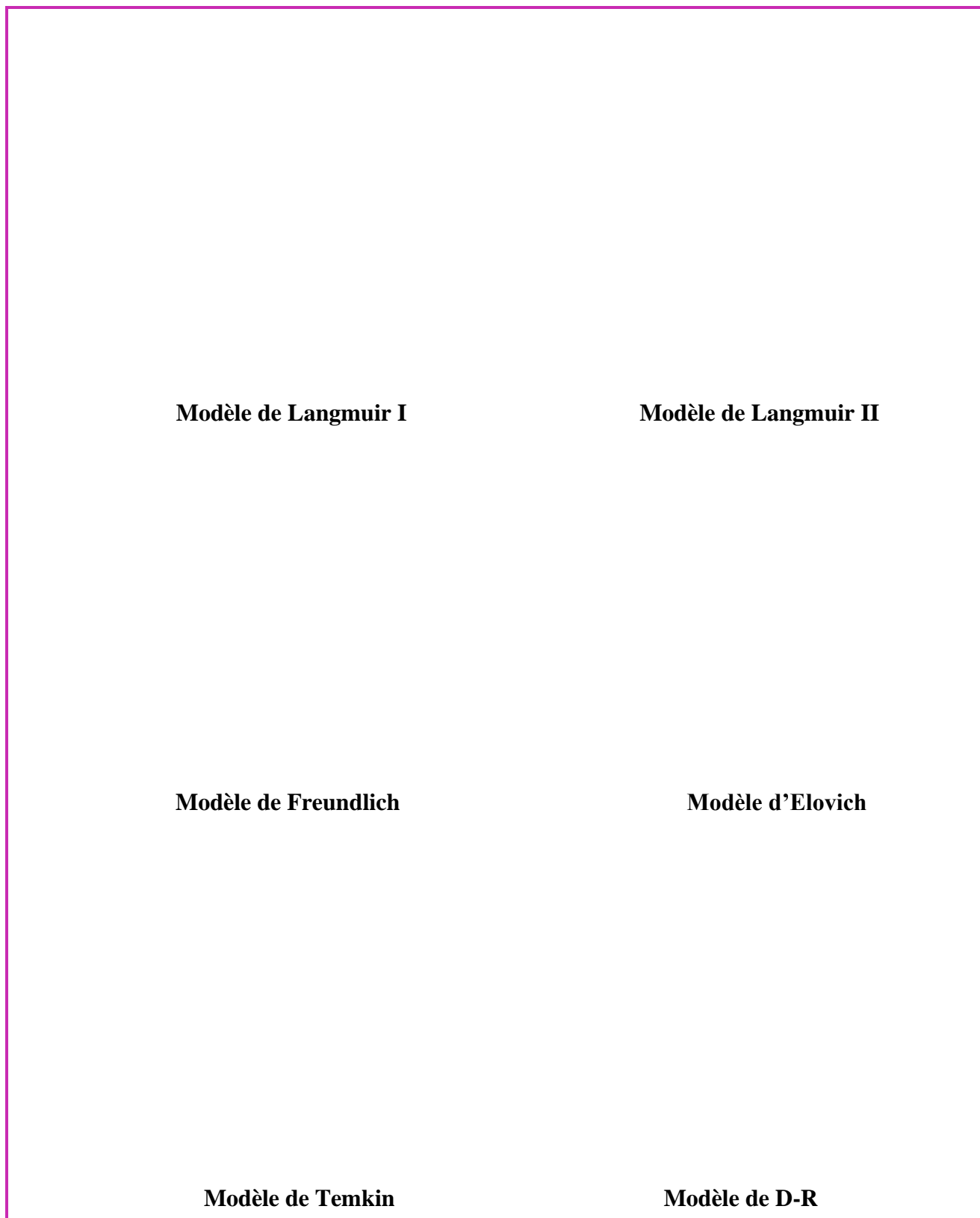


Figure III.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du naphthalène sur MnFe_2O_4

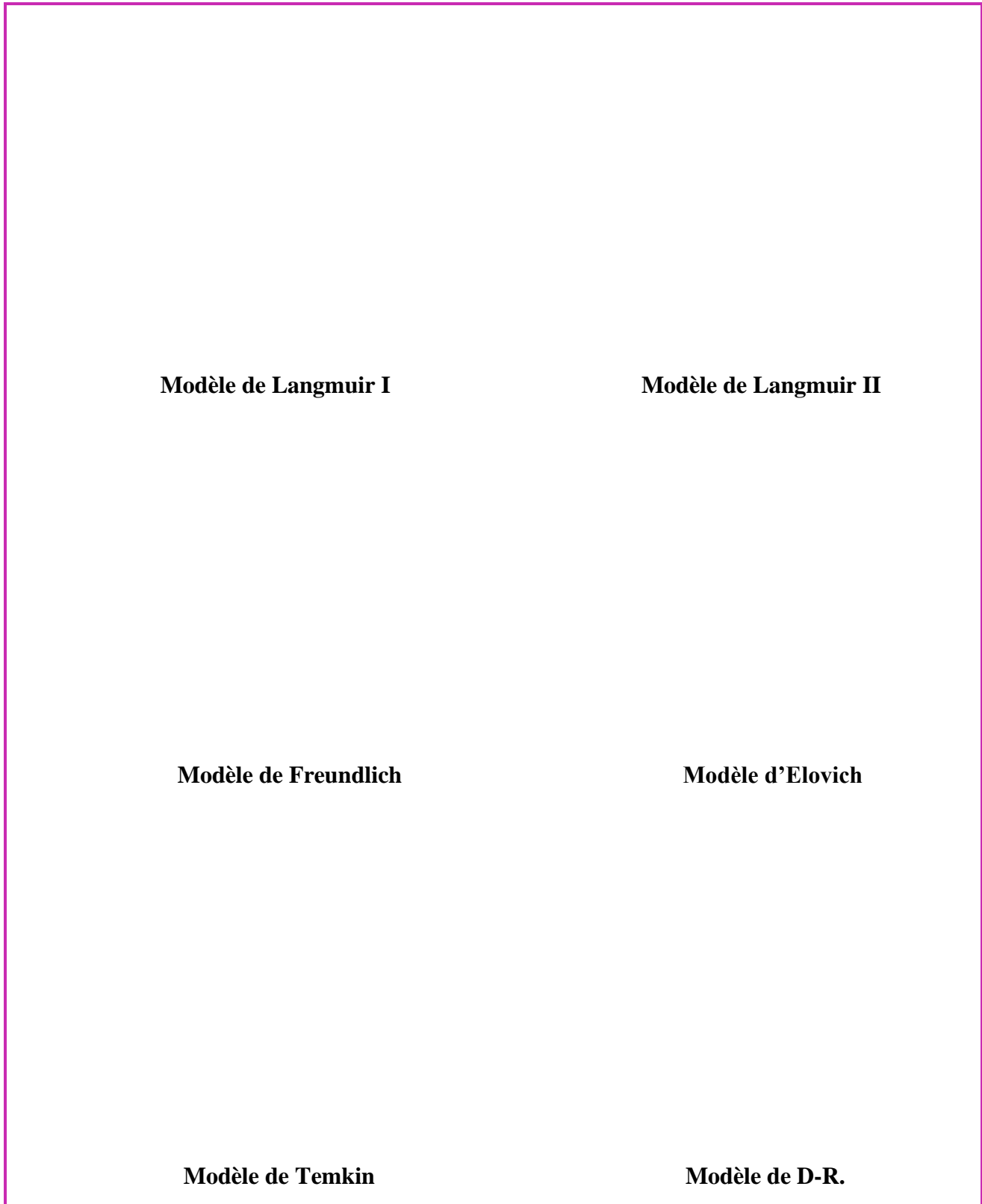


Figure III.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du naphtalène sur $ZnFe_2O_4$

La modélisation des isothermes d'adsorption est basée sur des hypothèses empiriques, mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'information sur le mécanisme d'adsorption [8]. D'après les résultats obtenus et résumés dans les tableaux on a pu tirer quelques conclusions.

a) Pour MnFe₂O₄

- Le modèle de Langmuir I qui prévoit que l'adsorption se fait en monocouche, paraît applicable à l'adsorption de naphthalène sur MnFe₂O₄ avec un coefficient de corrélation de **0.9552** et une capacité d'adsorption maximale de **613.497 mg/g**.
- L'application du modèle de Freundlich permet d'obtenir une représentation linéaire des points expérimentaux avec un coefficient de corrélation égale à **0.9228** et une valeur de la constante n_f égale à **1.197** ($n_f > 1$) indiquant que l'adsorption est favorable. Il peut s'agir dans ce cas d'une adsorption multicouche avec possible d'interaction entre les molécules adsorbées [8].
- Le modèle de Temkin applicable pour les surfaces homogènes peut également décrire l'isotherme d'adsorption du naphthalène avec un coefficient de corrélation de **0.967**.
- D'après les coefficients de corrélation (R^2) portés dans le tableau et le q_m calculée, le mécanisme de rétention de naphthalène peut être représenté par l'isotherme de Dubinin - Radushkevich avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0.8874$), aussi la valeur de q_m obtenue égale à **107.74 mg/g** est proche de la valeur réelle (**92.25 mg/g**). Nous avons calculé l'énergie d'adsorption par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}}$$

La valeur d'énergie d'adsorption obtenue est égale à **340.207 kJ.mol⁻¹** ($E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ce qui suppose que le processus peut être dominé par la diffusion intra particulaire [8].

b) Pour ZnFe₂O₄

- Le modèle d'Elovich qui prévoit une adsorption multicouche et le modèle de Langmuir I semblent s'appliquer à l'adsorption du naphthalène sur ZnFe₂O₄ avec des coefficients de corrélation de **0.914** et **0.936** respectivement. Cependant, en examinant les valeurs de q_m calculées, il est clair que les deux modèles ne sont pas adaptés pour décrire l'isotherme d'adsorption du naphthalène.

- Le modèle de Freundlich reproduit l'isotherme d'adsorption avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.916$, cependant la valeur de la constante n_f indique que l'adsorption n'est pas favorable.
- Comme pour $MnFe_2O_4$, le modèle de D-R permet de décrire l'isotherme d'adsorption avec une capacité d'adsorption maximale de **118.73 mg/g** proche de celle obtenue expérimentalement. La valeur de l'énergie d'adsorption obtenue après calcul est égale à **238.2034 kJ.mol⁻¹** ($E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ; il est donc probable que le processus est dominé par la diffusion intra particulaire [8].

Tableau III.6 : Constantes des isothermes d'adsorption du naphthalène sur $MnFe_2O_4$

Modèles	Paramètres		
Langmuir	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Type I			
Type II			
Elovich	q_m (mg/g)	k_E (L/mg)	R^2
Freundlich	k_f (mg/L)	n_f	R^2
Temkin	k_T (L/mg)	B_T (J/mol)	R^2
D-R	q_m (mg/g)	B (mol ² /kJ ²)	R^2

Tableau III.7 : Constantes des isothermes d'adsorption du naphthalène sur ZnFe₂O₄

Modèles	Paramètres		
Langmuir	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Type I			
Type II			
Elovich	q_m (mg/g)	k_E (L/mg)	R^2
Freundlich	k_f (mg/L)	n_f	R^2
Temkin	k_T (L/mg)	B_T (J/mol)	R^2
D-R	q_m (mg/g)	B (mol ² /kJ ²)	R^2

III.2.7 Essai de la photodégradation du naphthalène sur MnFe_2O_4 ZnFe_2O_4 sous irradiation solaire

III.2.7.1 Etude de la cinétique de la photodégradation du naphthalène

La dégradation du naphthalène sous rayonnement solaire a été effectuée en absence et en présence des catalyseurs MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 . Afin d'étudier la dégradation du polluant par photolyse directe, des solutions de ce dernier à une concentration de 20 mg/L et un rapport (S/L) de 1/4 g/L ont été exposées aux irradiations solaires. Les résultats de cette étude sont présentés dans les figures (III.17) et (III.18).

Figure III.17 : Cinétique de la photodégradation du naphthalène sur MnFe_2O_4

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_{S/L} = 1/4 \text{ g/L}$

Figure III.18 : Cinétique de la photodégradation du naphthalène sur ZnFe₂O₄

C₀ = 20 mg/L, pH = 6.8, T = 25 °C, r_{S/L} = 1/4 g/L

D'après les résultats obtenus, on remarque :

- Que l'irradiation de la solution en l'absence des catalyseurs conduit à une faible diminution de la concentration du naphthalène dans la solution, la photolyse directe du polluant est de l'ordre de **38 %**.
- Qu'en présence des catalyseurs (MnFe₂O₄ et ZnFe₂O₄) et de lumière solaire, le taux de dégradation est plus élevé. En effet, en présence du catalyseur MnFe₂O₄ après 20 min d'irradiation **58.9 %** du naphthalène ont été dégradés, ensuite ce taux est passé à **74 %** après 1h pour se stabiliser à **75.95 %** après 3h de traitement. Par ailleurs, la dégradation du polluant est plus rapide avec le catalyseur ZnFe₂O₄ dès les premières minutes ; nous avons obtenu un taux de dégradation de **57.8 %** après seulement 10 min d'irradiation, puis ce taux augmente et se stabilise après 1h30 min de traitement photocatalytique pour atteindre un rendement supérieur à celui obtenu avec MnFe₂O₄ (**80.1 %**).

Ces résultats confirment donc la présence de la nature photocatalytique de la réaction. En effet, les particules des catalyseurs (MnFe_2O_4 et ZnFe_2O_4) sont à l'origine de cette activation qui, suite à l'absorption des radiations solaire génèrent des espèces très réactives (les radicaux OH°).

III.2.7.2 Effet de la dose du catalyseur

Afin d'examiner l'influence de la masse des catalyseurs sur l'efficacité de la photodégradation du naphthalène en solution aqueuse, des essais ont été réalisés en maintenant les mêmes conditions opératoires et en diminuant la quantité du catalyseur à 0.125 g/L ($r_{S/L} = 1/8$ g/L).

Les figures (III.19 et III.20) révèlent que l'efficacité du traitement reste pratiquement inchangée en diminuant la masse du catalyseur MnFe_2O_4 , la dose optimale est donc égale à 0.25 g/L.

Dans le cas du catalyseur ZnFe_2O_4 , on observe qu'une augmentation de la dose de ZnFe_2O_4 engendre un accroissement de l'activité photocatalytique. Ceci est dû au nombre croissant des sites actifs de ZnFe_2O_4 , donc à une surface de réception des photons plus élevée et par conséquent à une concentration croissante des espèces actives formées contribuant au processus de photocatalyse.

Figure III.19 : l'effet de la masse sur la photodégradation du naphthalène sur MnFe_2O_4

$C_0 = 20$ mg/L, pH = 6.8, T = 25 °C

Figure III.20 : l'effet de la masse sur la photodégradation du naphthalène sur ZnFe₂O₄

C₀ = 20 mg/L, pH = 6.8, T = 25 °C

III.2.7.3 Modélisation de la cinétique de photodégradation du naphthalène

Pour décrire la cinétique de la photodégradation du naphthalène, les données cinétiques ont été analysées en utilisant les modèles cinétiques d'ordre 0, 1 et 2 pour un rapport S/L égale à 1/4 g/L.

- Le modèle cinétique d'ordre zéro est donné par l'équation suivante :

$$C_t - C_0 = -k_0 \cdot t$$

- Le modèle cinétique d'ordre 1 est exprimé par l'équation :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 \cdot t$$

- Le modèle cinétique d'ordre 2 est donné par l'équation :

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t$$

Avec :

k : la constante de vitesse.

C₀ : la concentration initiale du polluant (mg/L)

C_t : la concentration en solution du polluant (mg/L) à l'instant t

Nous avons tracé les courbes (**C₀ - C_t**) vs **t**, **ln (C_t /C₀) vs t** et **(1/C_t - 1/C₀) vs t**.

Les constantes de vitesse ainsi que les coefficients de corrélations R² sont reportés dans le tableau (III.8).

Tableau III.8 : Modélisation de la cinétique de photodégradation du naphthalène

	Modèle d'ordre 0		Modèle d'ordre 1		Modèle d'ordre 2	
Catalyseur	k ₀ (mg/L.min)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L/mg.min)	R ²
MnFe ₂ O ₄						
ZnFe ₂ O ₄						

D'après les résultats du tableau (III.8) on peut déduire que la photodégradation du naphthalène sur les deux catalyseurs (MnFe₂O₄ et ZnFe₂O₄) est régie par une cinétique d'**ordre 2**. L'application du modèle de pseudo-second ordre s'explique par le fait que la vitesse de la réaction ne dépend pas uniquement de la concentration en polluant mais également de la concentration des intermédiaires réactionnels [9].

III.3 Etude de l'adsorption du CV et VM en mélange binaire sur ZnFe_2O_4

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption de deux colorants cationiques le Cristal violet (CV) et le Vert de méthyl (VM) en mélanges binaires sur ZnFe_2O_4 dans le but de tester son efficacité pour la photodégradation de ce mélange.

III.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption en mélange binaire (CV/VM)

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec des solutions contenant des mélanges des deux colorants (CV et VM) à différentes concentrations, en utilisant un rapport solide /liquide égale à 1 g/L. L'analyse des colorants a été réalisée par la spectrométrie UV-visible. La mesure de l'absorbance est effectuée aux deux longueurs d'ondes **581** et **631 nm** respectivement pour le CV et le VM.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (III.21), (III.22) et (III.23).

Figure III.21 : Cinétique d'adsorption en mélange (CV/VM) sur ZnFe_2O_4

Conditions : $C_{0(\text{CV})} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{0(\text{VM})} = 20 \text{ mg/L}$, $r_{\text{S/L}} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 400 \text{ tr/min}$

Figure III.22 : Cinétique d'adsorption en mélange (CV/VM) sur ZnFe_2O_4

Conditions : $C_{0(\text{CV et VM})} = 20 \text{ mg/L}$, $r_{S/L} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 400 \text{ tr/min}$

Figure III.23 : Cinétique d'adsorption en mélange (CV/VM) sur ZnFe_2O_4

Conditions : $C_{0(\text{CV})} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{0(\text{VM})} = 40 \text{ mg/L}$, $r_{S/L} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 400 \text{ tr/min}$

Les courbes montrent une augmentation proportionnelle des quantités adsorbées en fonction du temps de contact. A cet effet et de façon générale, on peut diviser l'allure de ces courbes en deux zones :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide des deux colorants, la fixation s'explique par les rétentions très rapides des molécules de CV et VM qui sont dues à l'accessibilité facile des sites localisés à la surface du catalyseur.
- Dans la deuxième étape, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à un état d'équilibre. Cette étape est plus lente à cause de la saturation des sites les plus accessibles. Dans ces conditions, la vitesse devient faible à cause de la diffusion lente des molécules de CV et VM sur $ZnFe_2O_4$ pour pouvoir atteindre d'autres sites d'adsorption insaturés.

L'analyse des courbes montre également que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants (CV+VM). Cela peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules qui vont diffuser vers les sites de la surface du semi-conducteur $ZnFe_2O_4$ et par conséquent l'adsorption partielle dépend de la concentration initiale. En revanche, le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration du mélange et varie entre **120** et **330 min**.

Enfin, l'examen comparatif des résultats présentés dans le tableau (III.9) montre clairement que les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités pour le solide adsorbant. Les quantités adsorbées à l'équilibre varient selon l'ordre séquentiel suivant :

Cristal Violet < Vert de Méthyle

Tableau III.9 : Résultats relatifs à la cinétique d'adsorption en mélange (CV / VM) sur ZnFe₂O₄ pour différentes concentrations.

C₀ (CV et VM) (mg/L)	Cristal Violet			Vert de Méthyle		
	t_{eq} (min)	q_e (mg/g)	R %	t_{eq} (min)	q_e (mg/g)	R %
C₀(CV) = 10, C₀(VM) = 20						
C₀ (CV et VM) = 20						
C₀(CV) = 20, C₀(VM) = 40						

III.3.2 Influence du rapport solide /liquide

Nous avons étudié l'effet de la masse sur la capacité d'adsorption du mélange binaire (CV+VM) sur ZnFe₂O₄ pour une concentration initiale de chaque colorant égale à 20 mg/L, avec deux rapports différents 0.5 et 1 g/L, pour une température de 23 °C, après un temps de contact de 450 min. Les échantillons sont analysés par spectrométrie UV-visible et les résultats sont reportés sur la figure (III.24).

Les résultats obtenus indiquent que pour un rapport de 0.5 g/L le taux de rétention des deux colorants a nettement diminué, il est passé de **52.2 %** à **28.1 %** pour le **CV** et de **87.2 %** à **42 %** pour le **VM**. Ce phénomène est lié à la disponibilité des sites actifs ; il a été déjà expliqué dans le paragraphe (III.2.2) lors de l'étude de l'influence du rapport S/L sur l'adsorption du naphthalène sur les deux matériaux que nous avons étudiés.

Figure III.24 : Effet du rapport S/L sur l'adsorption en mélange binaire (CV/VM) sur $ZnFe_2O_4$

Conditions : C_0 (CV et VM) = 20 mg/L, T = 23 °C, V = 400 tr/min

III.3.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption en mélange binaire (CV/VM)

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du mélange (CV/VM) sur $ZnFe_2O_4$ a été étudié et présenté dans la partie précédente. Les résultats expérimentaux ont été examinés par modélisation de l'ordre et de la diffusion de l'adsorption (pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra particulaire) pour comprendre la dynamique du processus d'adsorption.

III.3.3.1 Application des modèles de « réaction de surface »

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été appliqués pour différentes concentrations. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (III.25), (III.26) et (III.27).

Figure III.25 : Modèles PS1 et PS2 de l'adsorption en mélange binaire sur ZnFe_2O_4

$C_{0(\text{CV})} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{0(\text{VM})} = 20 \text{ mg/L}$, $r_{\text{S/L}} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Figure III.26 : Modèles PS1 et PS2 de l'adsorptions en mélange binaire sur ZnFe_2O_4

$C_{0(\text{CV et VM})} = 20 \text{ mg/L}$, $r_{\text{S/L}} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Figure III.27 : Modèles PS1 et PS2 de l'adsorption en mélange binaire sur ZnFe_2O_4

$$C_{0(\text{CV})} = 20 \text{ mg/L}, C_{0(\text{VM})} = 40 \text{ mg/L}, r_{\text{S/L}} = 1 \text{ g/L}, T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$$

Le tableau (III.10) regroupe les valeurs des constantes de vitesses k_1 , k_2 , les quantités adsorbées expérimentales $q_{e, \text{exp}}$ et calculées $q_{e, \text{cal}}$ ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) correspondant aux deux modèles cinétiques.

Globalement et compte-tenu des valeurs des coefficients de régression linéaire R^2 et les valeurs des $q_{e, \text{cal}}$, nous constatons que le modèle de **pseudo-premier ordre PS1** est le plus fiable pour déterminer l'ordre et la cinétique d'adsorption du **CV** contenu dans le mélange binaire (CV/VM). En revanche, le modèle de **pseudo-second ordre PS2** s'avère le plus adéquat pour décrire l'adsorption du **VM**. De plus, la vitesse de rétention du VM est plus rapide par rapport à celle du CV.

Tableau III.10 : Constantes cinétiques des modèles PS1 et PS2 (Mélange binaire (CV/VM))

C_0 (mg/L)	Colorant	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Modèle PS1			Modèle PS2		
			$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
$C_{0(\text{CV})} = 10$	CV							
$C_{0(\text{VM})} = 20$	VM							
C_0 (CV et VM) = 20	CV							
	VM							
$C_{0(\text{CV})} = 20$ $C_{0(\text{VM})} = 40$	CV							
	VM							

III.3.2.2 Application du modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion de Weber et Morris a été appliqué pour les différentes concentrations. La description des résultats expérimentaux des cinétiques d'adsorption par ce modèle est représentée sur la figure (III.28).

$C_0 \text{ (CV)} = 10 \text{ mg/L}$, $C_0 \text{ (VM)} = 20 \text{ mg/L}$

$C_0 \text{ (CV et VM)} = 20 \text{ mg/L}$

$C_0 \text{ (CV)} = 20 \text{ mg/L}$, $C_0 \text{ (VM)} = 40 \text{ mg/L}$

Figure III.28 : Modèle de diffusion intra particulaire ($r_{S/L} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$)

L'ensemble des paramètres du modèle et les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau (III.11). D'une façon globale, ces résultats montrent que ce modèle ne permet pas de reproduire les données cinétiques de l'adsorption des deux colorants en mélange binaire sur le semi-conducteur $ZnFe_2O_4$. En effet nous constatons que le modèle a permis une bonne approche pour l'adsorption du VM pour une concentration de **20 mg/L** dans le mélange binaire.

Tableau III.11 : Paramètres du Modèle de Weber et Morris pour le mélange binaire (CV/VM)

	CV				VM		
C_0 (mg/L)	k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²	k_i (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C	R ²	
$C_{0(CV)} = 10, C_{0(VM)} = 20$							
C_0 (CV et VM) = 20							
$C_{0(CV)} = 20, C_{0(VM)} = 40$							

III.4 Essais de la photodégradation des colorants en mélange binaire

III.4.1 Etude de la cinétique de la photodégradation

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique des deux colorants (CV et VM), en mélange sous irradiation solaire en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale des deux colorants, tandis que les autres variables ont été maintenues constantes. Les figures (III.29), (III.30) et (III.31) rapportent les cinétiques de dégradation des colorants (CV/VM) en présence de $ZnFe_2O_4$ en suspension.

Figure III.29 : Cinétique de la photodégradation du mélange sur ZnFe₂O₄

$C_{0(CV)} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{0(VM)} = 20 \text{ mg/L}$, $r_{S/L} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ °C}$

Figure III.30 : Cinétique de la photodégradation du mélange sur ZnFe₂O₄

$C_{0(CV \text{ et } VM)} = 20 \text{ mg/L}$, $r_{S/L} = 1 \text{ g/L}$, $T = 23 \text{ °C}$

Figure III.31 : Cinétique de la photodégradation du mélange sur ZnFe₂O₄

$$C_{0(CV)} = 20 \text{ mg/L}, C_{0(VM)} = 40 \text{ mg/L}, r_{S/L} = 1 \text{ g/L}, T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$$

Au vu des résultats obtenus, il est clair que le taux de dégradation du VM est plus élevé par rapport à celui du CV puisque le VM est mieux adsorbé à la surface du catalyseur ZnFe₂O₄.

Les courbes présentées montrent également que l'efficacité de la photodécoloration diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant. En effet, lorsqu'on augmente la concentration de **15** à **30 mg/L**, l'efficacité de décoloration diminue de **76.93** à **37.73 %** pour le VM et de **39.7 %** à **21.36 %** pour le CV. L'influence de la concentration initiale sur l'efficacité du traitement est due aux raisons suivantes :

- Quand la concentration en colorant augmente la quantité du colorant adsorbée à la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.
- L'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée [10,11].

Nous avons fait une comparaison entre notre étude et celle de Laouici. A et Boumaza. L [12]. Au cours de laquelle la photodégradation des deux colorants, en utilisant le semi-conducteur ZnFe₂O₄, a été réalisée en systèmes simples, dans les mêmes conditions opératoires (T, masse du catalyseur, flux

lumineux). Nous avons constaté que les rendements de décoloration en système binaire sont inférieurs à ceux obtenus lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé. Pour le CV et pour une concentration de **20 mg/L**, après seulement **60 min** d'irradiation **41.7 %** du colorant a été dégradé, alors qu'on mélange binaire, nous avons obtenu un taux de décoloration de **21.36 %** après **3h** d'irradiation.

III.4.2 Modélisation de la cinétique de photodégradation des colorants

Pour décrire la cinétique de dégradation du mélange binaire (CV/VM), nous avons tracé les courbes $(C_0 - C_t)$ vs t , $\ln(C_t / C_0)$ vs t et $(1/C_t - 1/C_0)$ vs t et calculé les paramètres des trois modèles cinétiques.

Le tableau (III.13) regroupe les constantes apparentes des vitesses de photodégradation des colorants et les coefficients de régression linéaire.

D'après les résultats donnés dans le tableau (III.12), on voit que la dégradation photocatalytique du VM dans le mélange binaire, pour les différentes concentrations suit une cinétique de **deuxième ordre** avec des coefficients de corrélation R^2 proches de 1. En revanche, l'ordre de la cinétique du CV est passé de **2 à 0** en augmentant la concentration initiale du colorant. L'étude en système monoconstituant a montré que la dégradation du CV et le VM est décrite par une cinétique d'**ordre 1** [12]. Ce changement des ordres des réactions est probablement dû à une compétitivité entre les deux colorants pour les mêmes sites d'adsorption à la surface du catalyseur.

D'une autre part, les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse k_2 de la dégradation du VM diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant. Ce fait s'explique, par une plus faible participation de photons à mesure que la couleur de la solution devienne plus intense (c'est-à-dire plus concentrée) et donc par une faible activation de $ZnFe_2O_4$ (c'est-à-dire une faible production des radicaux OH) [13].

Tableau III.12 : Résultats de la cinétique de dégradation photo catalytique du mélange binaire (CV/VM)

C_0 (mg/L)	Colorant	Modèle d'ordre 0		Modèle d'ordre 1		Modèle d'ordre 2	
		k_0 (mg/L.min)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 (L/mg.min)	R^2
$C_{0(CV)} = 10$	CV						
$C_{0(VM)} = 20$	VM						
C_0 (CV et VM) = 20	CV						
	VM						
$C_{0(CV)} = 20$	CV						
$C_{0(VM)} = 40$	VM						

Références bibliographiques

- [1] Goodarz Naseri, M & al. An Overview on Nanocrystalline $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, and $CoFe_2O_4$ Synthesized by a Thermal Treatment Method. International Scholarly Research Network, 2012, 604241, 11.
- [2] Asadi Kafshgari, L & al. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanostructure by co-precipitation, sol-gel, and hydrothermal methods. Particulate Science and Technology, 2018, 0272-6351.
- [3] Liu, R & al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. Desalination 268, 111-116, 2011.
- [4] Vimonses. V, Lei. S. Adsorption of Congo red by three Australian kaolins. Applied Clay Science 43, 465–472, 2009.
- [5] Boukhemkhem. A. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. Thèse de doctorat, université de Jijel, 2017.
- [6] Bouanimba. N. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO_2 . Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, 2014.
- [7] Albadarin, A & al. Biosorption Characteristics of Sawdust for the Removal of Cd (II) Ions: Mechanism and Thermodynamic Studies. Chemical Engineering Journal, Vol.168, No.2, pp. 691-699, 2011.
- [8] Rouibah. K. Valorisation de supports solides naturels : Application à l'élimination, par adsorption, de polluants organiques et minéraux dans les effluents liquides. Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, 2013.
- [9] Sanchez, M & al. Kinetics of dodecylbenzenesulphonate mineralisation by TiO_2 photocatalysis. Applied. Catalysis. B: Environmental. 101, 515–521, 2011.

[10] Habibi, M. H. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. *J. Dyes and Pigments* 73, 103e110, 2007.

[11] Konstantinou. I. K, Albanis, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueoussolution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1–14, 2004.

[12] Laouici. A, Boumaza. L. Contribution à l'étude de l'adsorption et la photodégradation solaire de deux colorants cationiques. Mémoire de master, université Mohammed Seddik Ben Yahia, 2021.

[13] Benhabiles, O & al. Dégradation Solaire d'un Polluant Pharmaceutique sur un Support Photocatalytique. *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology*, 2015, 3.2, 107-113.



Conclusion Générale



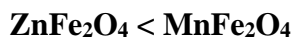
Dans ce travail nous avons étudié l'élimination d'un HAP (**le naphthalène**) et deux colorants cationiques (**Cristal violet et Vert de méthyle**) en mélange binaire, en utilisant des matériaux semi-conducteurs synthétisés par la méthode de Co-précipitation.

Le premier volet de cette étude consiste en la synthèse par la méthode de Co-précipitation de deux catalyseurs **MnFe₂O₄** et **ZnFe₂O₄**, ainsi que leur caractérisation par DRX et la spectroscopie infrarouge FTIR. Cette caractérisation nous a permis de dégager quelques conclusions :

L'analyse de la structure par DRX a montré que le catalyseur **ZnFe₂O₄** présente un système biphasique constitué du spinelle **ZnFe₂O₄** et l'oxyde **Fe₂O₃**, le catalyseur **MnFe₂O₄** quant à lui est constitué de trois phases : le spinelle **MnFe₂O₄** en plus des oxydes **Mn₂O₃** et **Fe₂O₃**.

Le deuxième volet concerne l'étude de l'adsorption du naphthalène sur **MnFe₂O₄** et **ZnFe₂O₄** et par la suite les deux matériaux ont été testés pour la photodégradation solaire du polluant. Les principaux résultats obtenus se résument comme suit :

- La capacité d'adsorption du naphthalène sur les deux semi-conducteurs augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et le temps d'équilibre dépend de la nature de l'adsorbant.
- La masse de l'adsorbant influe positivement sur le taux d'adsorption du naphthalène.
- L'adsorption diminue dans le milieu acide et reste constante dans le milieu basique.
- La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, de plus l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est physique et exothermique ($\Delta H < 0$).
- Le processus d'adsorption du naphthalène sur **MnFe₂O₄**, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$), alors que pour **ZnFe₂O₄** la réaction est uniquement spontanée à 25 °C.
- La comparaison des quantités adsorbées à l'équilibre du naphthalène sur chaque semi-conducteur a permis d'établir un classement des deux semi-conducteurs vis-à-vis de leur capacité de rétention ; l'ordre suivant est obtenu par nos résultats expérimentaux :



- L'application des modèles cinétiques classiques aux résultats expérimentaux a montré que la cinétique d'adsorption du naphthalène sur les deux matériaux est mieux décrite par le modèle de **pseudo second ordre (PS2)**.

- L'étude de l'isotherme d'adsorption du naphthalène sur **MnFe₂O₄** a révélé que les modèles de Langmuir I, Freundlich, Temkin et D-R décrivent les résultats expérimentaux dans l'ordre suivant : **Temkin > Langmuir 1 > Freundlich > D-R**

Pour le **ZnFe₂O₄**, le modèle de D-R semble le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption.

- Concernant l'étude de la dégradation photocatalytique du naphthalène sous irradiation solaire par MnFe₂O₄ et ZnFe₂O₄, les résultats ont montré que la photocatalyse hétérogène est un procédé efficace pour la dégradation du polluant. En effet, nous avons obtenu des taux de dégradation de **75.95** et **80.1** % respectivement pour **MnFe₂O₄** et **ZnFe₂O₄** et ceci pour un rapport solide /liquide égale à **0.25 g/L**. De plus, l'étude cinétique a montré que le modèle d'**ordre 2** est bien adapté à la description des résultats expérimentaux.

Dans le troisième volet, cette étude a pour objectif l'étude de l'adsorption et la photodégradation du CV et VM en mélange binaire en utilisant le catalyseur **ZnFe₂O₄**.

- Les résultats des cinétiques d'adsorption en systèmes binaires montrent que les quantités des colorants adsorbées augmentent avec la concentration initiale des colorants et dépendent de la masse de **ZnFe₂O₄** utilisée.
- L'équilibre d'adsorption relatif au VM est plus rapide que celui obtenu par le CV et les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités pour le solide adsorbant.
- La disparition des deux colorants chacun seul suit une cinétique du **pseudo-second ordre**, alors que lorsqu'ils sont en mélange, l'ordre cinétique de l'adsorption du CV devient égal à **1** et celui du VM reste inchangé.

Après avoir étudié l'adsorption des colorants, qui est une étape importante dans la photocatalyse hétérogène, nous avons testé le semi-conducteur pour leur décoloration. Les résultats expérimentaux ont abouti aux conclusions suivantes :

- La dégradation photocatalytique est en fonction de la concentration initiale du colorant et de la masse du catalyseur.

- Le modèle d'**ordre 2** est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition du VM, en revanche, l'ordre de la cinétique du CV est passé de **2 à 0** en augmentant la concentration initiale du colorant.
- Les résultats de cette étude montrent que les rendements de décoloration en système binaire sont inférieurs à ceux obtenus lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé mais le procédé reste très efficace pour la décoloration du VM contenu le mélange.

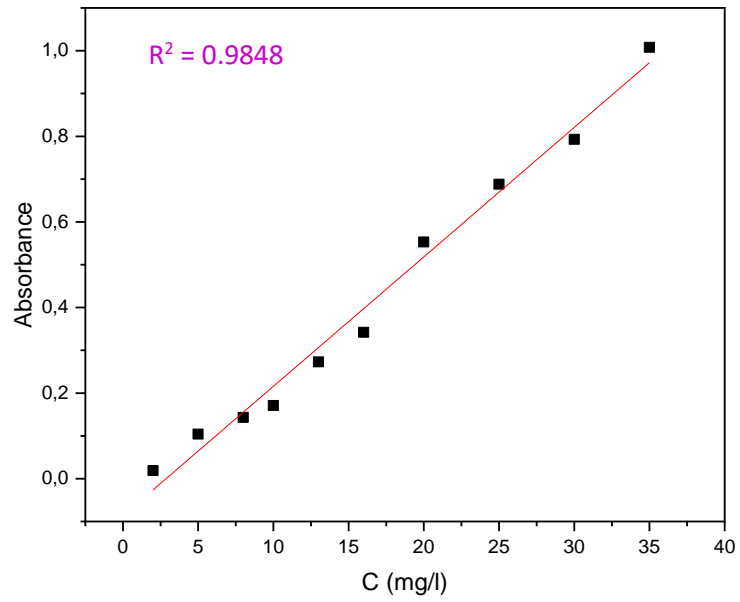
En perspectives, nous envisageons d'approfondir l'étude de la photodégradation solaire des substances testées et associer d'autres méthodes d'analyse à la spectroscopie UV-visible (la HPLC) afin de connaître le mécanisme de dégradation du naphthalène et des colorants par les catalyseurs choisis.



Annexes

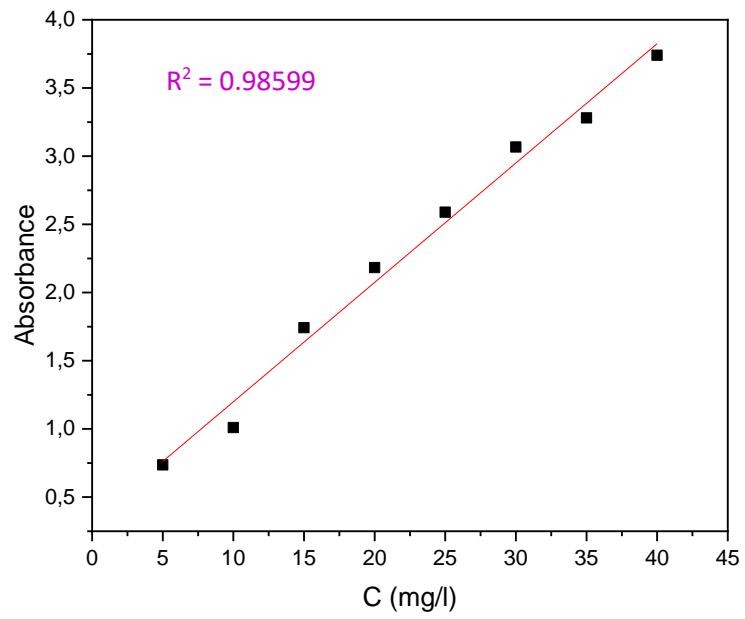


Annexe 01



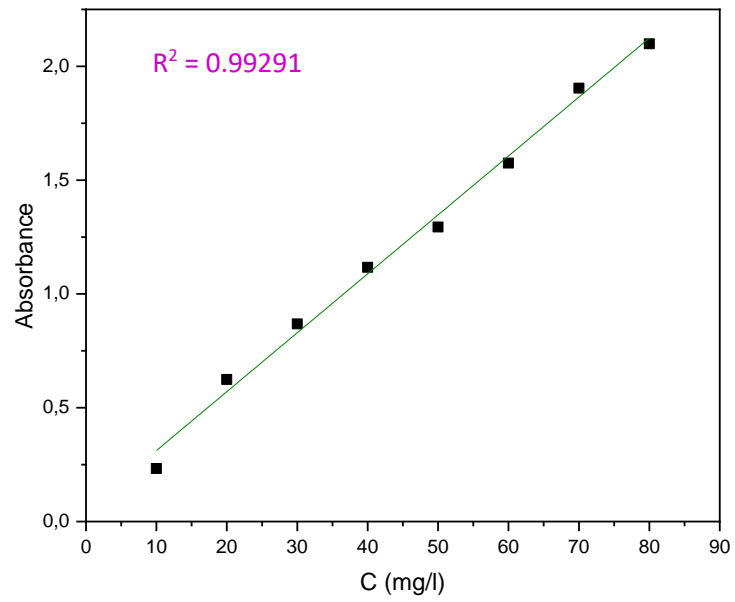
Courbe d'étalonnage du naphthalène ($\lambda = 275$ nm)

Annexe 02



Courbe d'étalonnage du Cristal violet ($\lambda_{\text{max}} = 581 \text{ nm}$)

Annexe 03



Courbe d'étalonnage du Vert de méthyl ($\lambda_{\max} = 631 \text{ nm}$)