

# الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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*

*N° :...../2022*

## **MEMOIRE DE MASTER**

FILIERE: Sciences et génie de l'environnement

SPECIALITE: génie des procédés de l'environnement

### **Thème**

La dépollution de l'eau par deux procédés (adsorption / catalyse) par des matériaux poreux

**Présenté Par :** Boufenneche Khayra

**Encadré Par :** Pr. Rida. K

Meghriche Amira

**Date de soutenance:** 14/07/2022

#### **Jury de Soutenance**

**Président :** Pr, F. Bouremmad

Pr Univ MSB jijel

**Encadreur :** Pr, K. Rida

Pr Univ MSB jijel

**Examineur :** Dr, K. Rouibah

MCA Univ MSB jijel

**Promotion :** 2021 /2022

## **Remerciements**

*En premier lieu, nous remercions le bon Dieu tout puissant pour la force la volonté et surtout le courage pour pouvoir finir ce modeste travail.*

*Nous remercions profondément notre encadreur **Monsieur Rida Kamel** professeur au département de génie des procédés, université de Jijel, avec qui nous avons eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Nous lui adressons notre gratitude pour ses conseils, encouragement et amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre travail.*

*Je tiens à remercier madame **F. Bouremmad** et madame **K. Rouibah**, pour voire accepte de participer à mon jury.*

*Nous remercions tous les enseignants et tous ceux à qui nous devons notre formation universitaire en général et ceux du département de Génie des Procédés en particulier.*

*Nous remercions la doctorante **Méliche Asma**, et le doctorant **Bouider Badis** en département de génie des procédés université de Jijel pour ses conseils ses remarques et ses aides. Pour les disponibilités permanentes, pour les suivis continus tout le long de la réalisation de ce mémoire*



## *Dédicace*

*Je dédie ce travail en signe du respect, d'amour et de reconnaissance à :*  
*Ma chère mère «Fahima» et mon très cher père «Abdenadjeh », Aucune*  
*dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds*  
*sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu,*  
*leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute*  
*leur assistance et leur présence dans ma vie.*

*Ma chère grand mère «Kahal fatima»*

*Mes très chères sœurs «Ahlam, et Aya»*

*Ma chère nièce «Zainab»*

*Mon très chère et mon seule frères «Abderahman »*

*Ma très chère tante «Malika, Chahrazed»,*

*Mon très chère oncle «Hassan» et mon cousin «Abderazak»*

*Toute ma famille «Meghriche» et «hamdelou», grand et petit, proche et loin*

*Mes chères amies «Rayan, Amal, Marwa, Romayssa, khadija, Asma, yosra.*

*Mon binôme Khayra et votre famille».*

*A tous ceux qui me sont proches et chers*

*Amira*





## *Dédicace*

*A l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail, Je dédie le fruit de nos efforts à :*

*Mon cher père « Mahfoud Boufenneche » que Dieu lui fasse miséricorde et le place dans ses paradis, a ma chère mère « masoda Benfatima », pour leur amour, leur patience et leur Soutien durant des années d'études.*

*Je dédie aussi ce travail à :*

*Mes très chers frères : Amir, Kamal et sa femme «houda Fernane» et ses enfants «Mohammad al Amin et Islam»*

*Mes très chères sœurs Linda, djahida et Sabrina et leurs enfants «Dia aldin, Lojayn, Hanin et Mazan Abd alwadode».*

*À ma cousine Rahma Benfatima.*

*Toute la famille Boufenneche et Benfatima Sans exception.*

*À mes chères amies*

*À ma chère binôme Amira et sa famille*

*A tous ceux qui me sont proches et chers*

*Khayra*



*Table des matières*

Remerciement	
Dédicace	
Table des matières .....	I
Liste des figures .....	IV
Liste des tableaux .....	VI
Liste des abréviations .....	VII
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

*Chapitre I :*

*Synthèse bibliographique*

<b>I.1 La pollution des eaux par les colorants synthétiques .....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Définition .....	4
I.1.2 Classification des colorants.....	5
I.1.3 Application des colorants.....	5
I.1.4 Toxicité et impacts des colorants .....	6
<b>I.2 Les procédés d'élimination des colorants .....</b>	<b>7</b>
<b>I.3 Procédé d'adsorption.....</b>	<b>7</b>
I.3.1 Définition .....	7
I.3.2 Types d'adsorption.....	8
I.3.3 Mécanisme d'adsorption .....	8
I.3.4 Cinétique d'adsorption.....	9
I.3.5 Modèles cinétique .....	10
I.3.5.1 Modèle de pseudo premier ordre .....	10
I.3.5.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	10
I.3.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire .....	11
I.3.6 Isothermes d'adsorption .....	11
I.3.7 Classification isotherme d'adsorption en milieux liquide. ....	11
I.3.8 Approche thermodynamique.....	14
I.3.9 L'oxyde de cérium comme adsorbant.....	15
I.3.10 Méthodes de régénération .....	17
I.3.11 Régénération thermique .....	17
I.3.12 Régénération chimique .....	17
I.3.13 Régénération à la vapeur d'eau.....	18

I.3.14 Régénération par oxydations avancées (Fenton, photo-Fenton).....	18
I.3.15 Régénération Biologique .....	18
<b>I.4 Les procédés d’oxydations avancées (POAs) de traitement des eaux .....</b>	<b>18</b>
I.4.1 Classification des POAs.....	19
I.4.2 Les procédés d’oxydation avancée en phase homogène.....	19
I.4.2.1 Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	19
I.4.2.2 Procédés Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) .....	19
I.4.3 Les procédés d’oxydation avancée en phase hétérogène.....	20
I.4.3.1 Photo catalyse hétérogène.....	20
I.4.3.2 Photo-Fenton hétérogène .....	21
I.4.4 Application de la photo-catalyse solaire .....	21
I.4.5 Travaux antérieures sur la dégradation des polluants organiques par photo-catalyse .....	21
<b>Référence.....</b>	<b>23</b>

*Chapitre II :*

*Matériels et méthodes*

<b>II.1 L’adsorbat.....</b>	<b>28</b>
<b>II.2 Préparation des solutions .....</b>	<b>29</b>
<b>II.3 Analyse par spectrophotomètre UV-Visible .....</b>	<b>29</b>
II.3.1 Détermination de $\lambda_{\text{max}}$ .....	31
II.3.2 Établissement de la courbe d’étalonnage.....	31
<b>II.4. Protocoles de préparation des catalyseurs.....</b>	<b>32</b>
<b>II.6 Caractérisation .....</b>	<b>35</b>
II.6.1 Analyse par diffraction des rayons DRX.....	35
II.6.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	36
II.6.3 Détermination du pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ).....	36
<b>II.7 Procédures expérimentales de l’adsorption de MO sur <math>\text{CeO}_2</math> .....</b>	<b>36</b>
<b>II.8 Procédures expérimentales de la dégradation catalytique de MO .....</b>	<b>38</b>
<b>Référence.....</b>	<b>39</b>

*Chapitre III :*

*Résultats et discussion*

<b>III.1. Caractérisation.....</b>	<b>40</b>
<b>III.2. Etude de l’adsorption de méthyle orange sur le <math>\text{CeO}_2</math> .....</b>	<b>43</b>
III.2.1. Effet de la masse.....	43

III.2.2. Effet de la concentration initiale et le temps de contact .....	44
III.2.3. Effet de la vitesse d'agitation .....	45
III.2.4. Effet de pH de la solution.....	46
III.2.5. Effet de la température .....	47
III.2.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	48
III.2.7. Les paramètres thermodynamiques : .....	50
III.2.8. Equilibre d'adsorption.....	52
III.2.9. Etude de la régénération d'oxyde de cérium .....	54
<b>Pour la régénération de l'adsorbat CeO<sub>2</sub> saturé en MO, on l'émerge .....</b>	<b>54</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>55</b>
<b>III.3. Etude de la dégradation catalytique de MO.....</b>	<b>55</b>
III.3.1. Procédé Fenton hétérogène .....	55
III.3.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	55
III.3.1.2. Détermination de la concentration optimale de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ].....	58
III.3.2 Cinétique de dégradation de MO par le procédé Fenton hétérogène .....	59
III.3.3 Procédé photo-Fenton hétérogène solaire sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
<b>Références .....</b>	<b>62</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>63</b>

**Annexes**

**Résumé**

Liste des figures

*Chapitre I :*

*Synthèse bibliographique*

Figure I.1. Représentation particulière de l'adsorption.....	7
Figure I.2. Mécanisme d'adsorption.....	9
Figure I.3. Classes des isothermes d'après Giles et all.....	12
Figure I.4. Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO <sub>2</sub> .....	16

*Chapitre II :*

*Matériels et méthodes*

Figure II.1. Schéma de principe d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.....	29
Figure II.2. Spectrophotomètre UV-Visible.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure II.3. Spectre UV-visible du MO a différentes valeurs du pH. ....	31
Figure II.4. Droite d'étalonnage du colorant MO par spectroscopie UV visible .....	32
Figure II.5. Organigramme représentant la préparation d'oxyde de cérium. ....	33
Figure II.9. Diffractomètre de rayon X au niveau de PtapcBéjaiaCrapc .....	35
Figure II.10. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier au niveau de ptapc béjaia crapc. ....	36
Figure II.11. Dispositif expérimental des isothermes d'adsorption. ....	37
Figure II.12. Schéma de dispositif expérimental de la photo-catalyse.....	38

*Chapitre III :*

*Résultats et discussion*

Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X de CeO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et 5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CeO <sub>2</sub> .....	40
Figure III.2. Spectre de diffraction des rayons X de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
Figure III.3. Spectres d'IR des catalyseurs CeO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CeO <sub>2</sub> .....	42
Figure III.4. Point de charge nulle du CeO <sub>2</sub> .....	43
Figure III.5. Effet de la masse d'adsorbant. ....	44
Figure III.6. Effet du temps de contact et la concentration initiale de l'adsorption du MO sur le CeO <sub>2</sub> . ....	45
Figure III.7. Effet de la vitesse d'agitation.....	46
Figure III.8. Effet de pH de la solution. ....	47
Figure III.9. Rendement d'adsorption de MO en fonction de la température. ....	48
Figure III.12. Variation de ln(K <sub>d</sub> ) en fonction de 1/T. ....	51
Figure III.13. Isotherme de l'adsorption de MO sur le CeO <sub>2</sub> .....	52

Figure III.16. Rendement d'adsorption on fonction de nombre des cycles. ....	54
Figure III.17. Variation de la quantité de MO adsorbé on fonction de temps.....	56
Figure III.18 Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	57
Figure III. 19. Rendement de dégradation en fonction de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	58
Figure III.20 Effet de type de catalyseur sur la cinétique de dégradation de MO.....	59
Figure III.21. Couplage adsorption/photocatalyse pour la dégradation du MO sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	60
Figure III. 22. Couplage adsorption avec les trois procédés (Fenton, Fenton hétérogène et photo Fenton hétérogène) pour la dégradation du MO sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	61

Liste des Tableaux

*Chapitre I :*

*Synthèse bibliographique*

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	4
Tableau I.2. Classification des colorants.....	5
Tableau I.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption [19].....	8
Tableau I.4. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	14
Tableau I.5. Propriétés physiques du CeO <sub>2</sub> .....	17
Tableau I.6. Quelques travaux des différents chercheurs sur la dégradation de MO par la photo-catalyse. ....	22

*Chapitre II :*

*Matériels et méthodes*

Tableau II.1. Propriétés physico-chimique de méthyle orange .....	28
---	----

*Chapitre III :*

*Résultats et discussion*

Tableau III.1. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MO sur le CeO <sub>2</sub> . ....	49
Tableau III.2. Paramètres thermodynamique d'adsorption de MO sur le CeO <sub>2</sub> .....	51
Tableau III.3. Paramètres caractérisant le modèle d'isotherme d'adsorption de MO sur le CeO <sub>2</sub> .....	53
Tableau III.4. Paramètres calculés de modèle cinétique de l'adsorption du MO sur les trois catalyseurs .....	57

**Liste des abréviations**

**MO** : Méthyle Orange.

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**IR** : Infra Rouge.

**FTIR** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**UV** : Ultra-violet.

**Abs** : Absorbance ou densité optique.

**PH** : Potentiel Hydrogène.

**pH<sub>PCN</sub>** : pH de point de charge nulle.

**pH<sub>i</sub>** : Potentiel d'Hydrogène initiale.

**pH<sub>f</sub>** : Potentiel d'Hydrogène finale.

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

**q<sub>t</sub>** : Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g)

**q<sub>max</sub>** : La capacité maximale de l'adsorbant (mg/g)

**C<sub>e</sub>** : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mg/L)

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat à l'instant t (mg/L)

**M** : Masse d'adsorbant (g).

**V** : Volume de la solution (L).

**t** : Temps (min)

**R** : La constante des gaz parfaits (8.31 J/mol.K)

**T** : La température absolue (K)

**k<sub>1</sub>** : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**k<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de second ordre (g/mg.min)

**k<sub>int</sub>** : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g min<sup>1/2</sup>)

**I** : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

**K<sub>L</sub>** : la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir.

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

**$1/n_F$**  : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

**$K_a$**  : coefficient de distribution (L/g),

**$\Delta H^0$**  : enthalpie (kJ/mole).

**$\Delta S^0$**  : entropie (kJ/mole.K),

**T**: Température absolue (°K).

**$\Delta G$**  : Variation d'enthalpie libre (kJ/mole)

**POA** : Procédé d'oxydation avancée.

**$CeO_2$** : l'oxyde de cérium

**$Fe_2O_3$** : l'oxyde de fer

**5%  $Fe_2O_3/CeO_2$**  : l'oxyde de cérium supportée

### *Symboles grecs*

**$\lambda$**  : Longueur d'onde (nm).

**$\lambda_{max}$**  : Longueur d'onde maximale (nm).

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire (L/cm. mol).

---

---

# *Introduction générale*

---

---

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité d'où la nécessité de l'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution. Les colorants organiques et les métaux lourds sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vu leur résistance à la biodégradabilité.

Plusieurs procédés de traitement ont été développés pour la séparation des polluants présents dans l'eau, notamment les polluants organiques tels que les colorants. Le procédé d'adsorption est un procédé très facile, très efficace et pourrait être économiquement très rentable si l'adsorbant, le plus utilisé aujourd'hui qui est le charbon actif industriel, pourrait être remplacé par d'autres adsorbants efficaces et moins coûteux. D'autre part les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, eau et autres ions minéraux.

Ce travail a pour objectifs :

- La préparation de trois matériaux  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ , par la méthode sol-gel et la méthode d'imprégnation.
- L'étude de l'élimination d'un polluant organique anionique le Méthyle Orange par adsorption sur l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ .
- L'étude de la dégradation catalytique en phase hétérogène de Méthyle Orange par  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ .

Pour atteindre ces objectifs, nous avons divisé notre travail en de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur la pollution de l'eau par les colorants, et les procédés de traitement des colorants en particulier le procédé d'adsorption et les procédés d'oxydation avancée.

- Nous présentons dans le deuxième chapitre les protocoles expérimentaux de préparation de  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $5\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ , et les différentes techniques de caractérisation (DRX et FTIR) ainsi que les méthodes expérimentales et analytique pour le suivie du processus d'adsorption et d'oxydation avancés au milieu hétérogène.
- Le dernier chapitre a pour objectif de présenter et interpréter les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation des trois matériaux, et par la suite les résultats de l'élimination de Méthyle Orange par le procédé d'adsorption et sa dégradation par le procédé Fenton en phase hétérogène.

Enfin, on termine ce travail par une conclusion et des perspectives.

---

---

*Chapitre I*

*Synthèse bibliographique*

---

---

## I.1 La pollution des eaux par les colorants synthétiques

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physico-chimiques et biologiques, produite directement ou indirectement par les activités humaines, rendant l'eau impropre à l'utilisation normale.

De nos jours, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale de colorants synthétiques organiques est estimée à 700000 tonnes, dont 140000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique (détection de coloration à partir de 0,005 mg/L) et sur le plan de leur toxicité potentielle [1].

### I.1.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Ce sont des composés organiques qui absorbent fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) [2]. Il possède des groupements qui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent fixation appelés auxochromes **Tableau I.1.** [3].

**Tableau I.1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes [3].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

### I.1.2 Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières [4]:

- **Classification selon la constitution chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [5].

- **Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Il ya différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [6].

**Tableau I.2.** Classification des colorants [7].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques.	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants anthraquinoniques.	Les colorants basiques ou cationiques.
Les colorants indigoïdes.	Les colorants de cuve.
Les colorants xanthènes.	Les colorants réactifs.
Les phtalocyanines.	Les colorants développés ou azoïques
Les colorants nitrés et nitrosés.	Insolubles.
Les colorants triphénylméthanes.	Les colorants au soufre.

### I.1.3 Application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [8]:

- ✓ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire), de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...

- ✓ Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- ✓ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques.
- ✓ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).

#### **I.1.4 Toxicité et impacts des colorants**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

##### **▪ Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants, sur la santé humaine ont été développés [9]. En effet, des chercheurs [10] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. 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 [9]. 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 [10].

D'autres chercheurs [11] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

##### **▪ Toxicité sur les milieux aquatiques par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible, ils peuvent engendrer des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.) [12].

## I.2 Les procédés d'élimination des colorants

Les colorants organiques industriels sont parmi les polluants les plus importants contenant des composés aromatiques, qui peuvent avoir des effets toxiques sur les animaux et les humains. Divers procédés de traitement ont été étudiés pour éliminer ces colorants [13]. Parmi ces méthodes nous citons [14]:

- **Procédés biologiques** : traitement aérobie et traitement anaérobie.
- **Procédés physiques** : dégrillage, filtration, décantation, centrifugation, flottation, adsorption.
- **Procédés physico-chimiques** : coagulation, floculation.
- **Procédés chimiques** : L'oxydation par des agents tels que le chlore et l'ozone, les échanges d'ions, la neutralisation ou l'acidification.

Dans notre travail, nous allons détailler les deux procédés utilisés pour la séparation de méthyle orange qui sont : l'adsorption et la catalyse hétérogène.

## I.3 Procédé d'adsorption

### I.3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses [15].

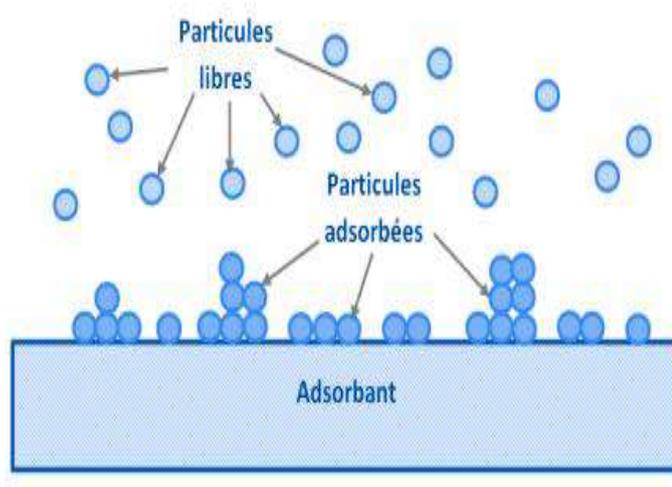


Figure I.1. Représentation particulière de l'adsorption [16].

### I.3.2 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption: adsorption physique et chimique dont les différences sont résumées dans le **tableau I.3** [17].

**Tableau I.3.** Comparaison entre les deux types d'adsorption [18].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Chaleur d'adsorption basse ( $\leq 6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ )	Chaleur d'adsorption élevée ( $>10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ )
<b>Spécificité</b>	Non spécifique	Très spécifique
<b>Type de liaison</b>	Physique	Chimique
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Température du processus</b>	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par un accroissement de la température
<b>Couche formées</b>	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
<b>Cinétique</b>	Rapide, réversible	Lente, irréversible

### I.3.3 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus, largement répandue pour l'élimination d'un colorant elle, a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide [19]. Ce processus s'opère en plusieurs étapes [20] :

- ✓ **1<sup>ère</sup> étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion).
- ✓ **2<sup>ème</sup> étape** : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

- ✓ 3<sup>ème</sup> étape : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration.
- ✓ 4<sup>ème</sup> étape : adsorption dans un micropore.

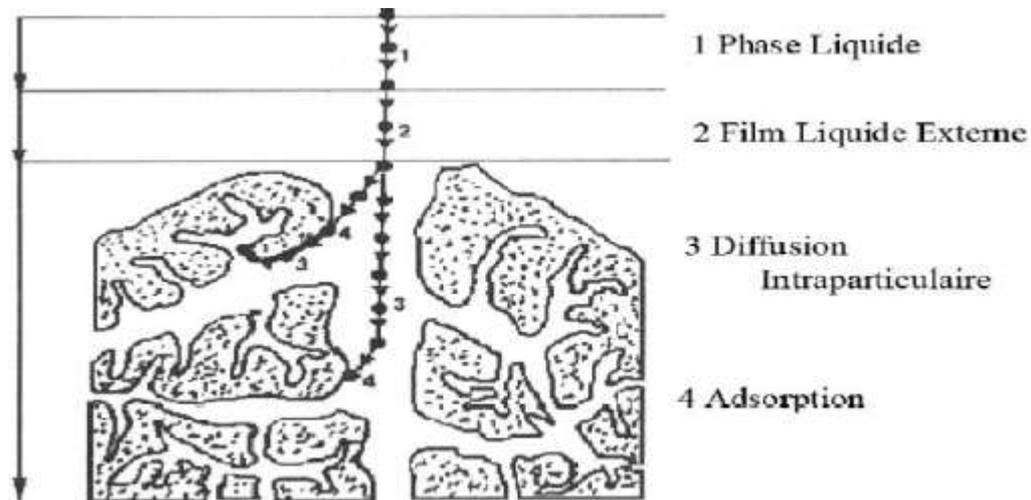


Figure I.2. Mécanisme d'adsorption [20].

### I.3.4 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [21].

#### I.3.4.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc....) [22].

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de la formule I.1 [23].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{I.1})$$

Sachant que :

- ✓  $q_t$  : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).
- ✓  $C_0$ : Concentration initiale du substrat (mg/L) à  $t = 0$ .
- ✓  $C_t$ : Concentration du substrat à l'instant  $t$ (mg/L).
- ✓  $m$ : Masse d'adsorbant (g).
- ✓  $V$  : Volume de la solution (L).

### I.3.5 Modèles cinétique

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, et le modèle de diffusion intra particulaire [24].

#### I.3.5.1 Modèle de pseudo premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898[25]. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.2)$$

L'intégration de l'équation entre les instants 0 et  $t$  donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.3)$$

Avec :

- ✓  $k_1$ : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).
- ✓  $t$ : Temps de contact (min).
- ✓  $q_e$ : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g
- ✓  $q_t$ : Quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps  $t$ .

Le tracé  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite linéaire de pente  $k_1$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln q_e$ .

#### I.3.5.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de Ho et Mc Kay [26, 27] est le suivant :

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

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.5})$$

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 \cdot q_e^2$ .

### I.3.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [28]:

$$q_t = k_{int} \sqrt{t} + I \quad (\text{I.6})$$

Avec :

- ✓  $k_{int}$  : Constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )
- ✓  $I$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

Le tracé de  $q_t$  en fonction du  $\sqrt{t}$  donnera une droite de pente égale à  $k_{int}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $I$ . dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra-particulaire.

### I.3.6 Isothermes d'adsorption

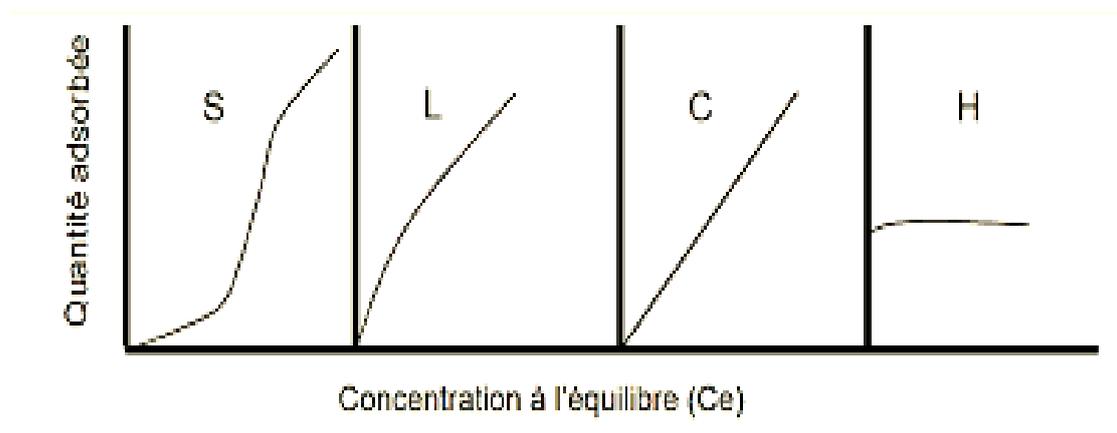
Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [29].

### I.3.7 Classification isotherme d'adsorption en milieux liquide.

La classification tient compte, entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [30]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Giles et all ont divisé les isothermes d'adsorption en quatre classes principales [31], qui sont représentées sur la **Figure I.3**.



**Figure I.3.** Classes des isothermes d'après Giles et all [32].

- ✓ **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.
- ✓ **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- ✓ **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
- ✓ **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

### I.3.7.1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter de deux à cinq paramètres. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich. [33].

#### ➤ **Modèle de Langmuir (1916)**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [34]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [35] :

- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il ya équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène).
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche).
- ✓ Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

Ce modèle est représenté par la relation suivante [36]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L \cdot C_e}{1 + C_e \cdot K_L} \quad (\text{I: 7})$$

Où

- ✓  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/L).
- ✓  $q_m$  : est la quantité d'adsorption maximale (mg/g).
- ✓  $C_e$  : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).
- ✓  $K_L$  : est la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir.

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport  $R_L$  en fonction de la constante de Langmuir comme est présenté ci-dessous [37].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{I: 8})$$

- $0 < R_L < 1$  favorable.
- $R_L > 1$  défavorable.
- $R_L = 1$  linéaire.
- $R_L = 0$  adsorption irréversible

### ➤ Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I: 9})$$

Où

- ✓  $q_e$  : La quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

- ✓  $C_e$  : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).
- ✓  $K_F$  : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.
- ✓  $1/n$  : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes  $K_F$  et  $1/n$  peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I: 10})$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$  [38].

Les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption précédents sont résumés dans le Tableau suivant :

**Tableau I.4.** Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption [39].

Isotherme	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir 2	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir 3	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_1 q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$

### I.3.8 Approche thermodynamique

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les

procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [40] :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (\text{I: 11})$$

Avec :

- ✓  $K_d$  : coefficient de distribution (L/g).
- ✓  $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).
- ✓  $C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).
- ✓  $V$  : volume de l'adsorbat (L).
- ✓  $m$  : masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I: 12})$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van'tHoff :

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \text{Ln}K_d \quad (\text{I: 13})$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I:14})$$

Avec :

- ✓  $\Delta H$  : Enthalpie (kJ/mole),
- ✓  $\Delta S$  : Entropie (kJ/mole),
- ✓  $\Delta G$  : Energie libre (kJ/mole).

Le tracé de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

### I.3.9 L'oxyde de cérium comme adsorbant

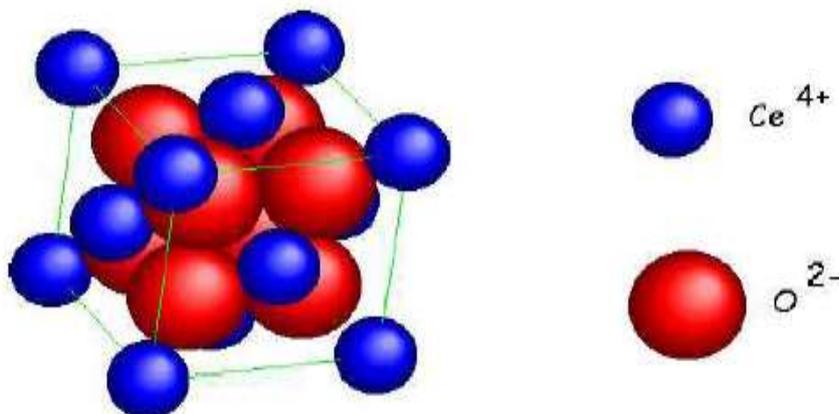
L'oxyde de cérium, appelé également cérium, est un matériau dont les propriétés physico-chimiques intéressent les groupes de recherche mais également les industriels pour des domaines d'applications très divers [41].

### ➤ Propriétés structurales

Le numéro atomique du cérium est 58, il est l'élément le plus abondant de la famille des terres rares ou lanthanides. Sa configuration électronique est : [Xe] 4f15d16s2 ou [Xe] 4f26s2 ; De ce fait, il est susceptible de présenter deux degrés d'oxydation : +3 et +4 [42].

Deux oxydes peuvent exister  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Le dioxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , est la phase la plus stable qui cristallise suivant une structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ). La maille cristalline est cubique à faces centrées (CFC) de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Le paramètre de maille est de l'ordre de 0,5411nm [43].

La maille primitive de  $\text{CeO}_2$  est formée de quatre unités formulaires, où les cations  $\text{Ce}^{4+}$  forment un arrangement cubique à faces centrées, et les anions  $\text{O}^{2-}$  occupent tous les sites tétraédriques (Figure I.4) [44].



**Figure I.4.** Structure cristalline de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ .

### ➤ Propriétés physiques

Les propriétés physiques de  $\text{CeO}_2$  sont présentées dans le **Tableau I.5**.

Tableau I.5. Propriétés physiques du CeO<sub>2</sub> [45].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	172,12 g. mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7,22 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	2 750 K
Conductivité thermique	12 W. m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Chaleur spécifique	460 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
L'indice de réfraction	2,1 Visible 2,2 Infrarouge
Dureté	5-6

### I.3.10 Méthodes de régénération

La régénération a pour but d'éliminer les composés adsorbés dans la porosité des adsorbants. La régénération peut s'effectuer de différentes façons (décomposition/désorption) [46].

#### I.3.11 Régénération thermique

Cette méthode est une pyrolyse qui permet de brûler les matières organiques absorbées par l'adsorbant, il est porté à une température suffisante (entre 500 et 1000°C, aux alentours de 800 °C) au sein d'une atmosphère contrôlée dans laquelle les polluants vont se volatiliser. En raison de son efficacité, c'est la méthode de régénération la plus largement utilisée. Cependant le procédé est très coûteux car il nécessite l'achat de fours, et son rendement en masse est faible avec des pertes de l'ordre de 7 à 10 %. L'utilisation de fours électriques permet de réduire ces pertes [47].

#### I.3.12 Régénération chimique

Elle est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface de l'adsorbant. L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant l'adsorption ou la désorption. Les solvants organiques les plus utilisés sont : l'acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), l'éthanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), le méthanol (CH<sub>3</sub>OH), l'acide formique (HCOOH), le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), etc.

On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée [48, 49].

### **I.3.13 Régénération à la vapeur d'eau**

Cette méthode est réservée à la régénération de l'adsorbant qui seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur d'eau peut être utile pour déboucher la surface des grains de l'adsorbant et la désinfecter. Par cette méthode, le chauffage du l'adsorbat est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbant et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés seront désorbés [47].

### **I.3.14 Régénération par oxydations avancées (Fenton, photo-Fenton)**

Plusieurs travaux se sont aussi intéressés à la possibilité de régénérer l'adsorbant aux conditions ambiantes en utilisant les procédés d'oxydation avancée (POAs). Le fer (surtout à l'état d'oxydation II) est en effet un excellent catalyseur de décomposition de  $H_2O_2$  en radicaux  $HO^\bullet$ , permettant donc d'accélérer significativement les vitesses d'oxydation des polluants organiques par rapport à  $H_2O_2$  seul ont utilisé le réactif de Fenton [50].

### **I.3.15 Régénération Biologique**

Elle consiste à utiliser des bactéries. Les bactéries sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de Co-métabolisme entre les différents composés [47].

## **I.4 Les procédés d'oxydations avancées (POAs) de traitement des eaux**

En 1987, Glaze a donné la définition suivante : « Les Procédés d'Oxydation Avancée(POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » [51].

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) se sont révélés des techniques prometteuses alternatives aux méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées. Ces processus sont basés sur la formation d'espèces chimiques hautement réactives, généralement des radicaux hydroxyles

(OH•), contribuant à la dégradation et à la minéralisation des molécules organiques persistantes en produits finaux tels que le CO<sub>2</sub>, le H<sub>2</sub>O et les sels minéraux [52].

#### I.4.1 Classification des POAs

Les POAs peuvent être classés en quatre types [51] :

- Les procédés basés sur l'ozonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).
- Les procédés basés sur le réactif de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).
- Les procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photo-catalyse (ex. TiO<sub>2</sub>/UV).
- Les procédés basés sur l'électro-oxydation.

#### I.4.2 Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène

##### I.4.2.1 Procédé Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La production de radicaux HO• par le réactif de Fenton se fait par addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aux sels de Fe<sup>2+</sup>. Ce dernier est un système oxydant attrayant pour le traitement des eaux usées en raison du fait que le fer est un élément très abondant et non toxique et que le peroxyde d'hydrogène est facile à manipuler et sans danger pour l'environnement [52].

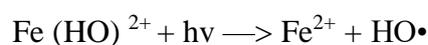
Le mélange de Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou d'autre complexe ferreux (le réactif de Fenton) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à faible pH, favorisant la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via une série des réactions catalytiques par l'ion Fe<sup>2+</sup> qui produisent des radicaux hydroxyles, généralement connus par leur capacité d'oxydation des composé organique très élevé [53].

Le procèdes fenton peut être modélisé par la réaction suivante [52] :



##### I.4.2.2 Procédés Photo-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

L'irradiation UV-Vis d'un système Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) favorise la génération des radicaux hydroxyles (OH•) soit par la photo-réduction des ions Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> (λ ≥ 300 nm), soit par la photolyse du peroxyde d'hydrogène (λ ≤ 260 nm) comme suit [51]:



Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV était le procédé le plus efficace pour la décoloration et la minéralisation des colorants [52].

### I.4.3 Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène

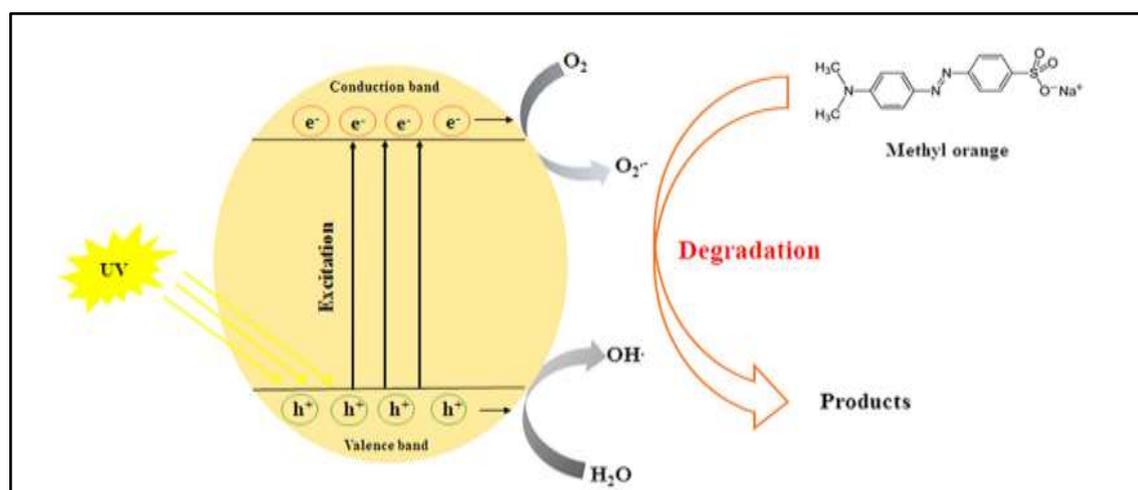
Plusieurs études se sont intéressées à la mise en œuvre de catalyseurs solides en procédé Fenton afin de pouvoir les recycler plus facilement et les appliquer dans un large domaine de pH. Dans ce cadre, le fer a été utilisé soit sous forme de minéraux, soit immobilisé sur des supports poreux (alumine, silice, charbon actifs) ou encore sous forme des zéolites ou des argiles modifiés au fer [51].

#### I.4.3.1 Photocatalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande ( $>3.5\text{eV}$ ) [58,61].

##### ➤ Le principe

La photo-catalyse hétérogène est l'un des POAs les plus fréquemment utilisés pour le traitement d'une large gamme de contaminants de colorants. Le principe de ce procédé est basé sur l'irradiation de matériaux semi-conducteurs [51] à large bande [54], c'est-à-dire impliquant la surface, ces paires photo-générées contribuent à produire une forte photo-génération de paires électron ( $e^-$ )/trou ( $h^+$ ) dans le radical réactif du matériau tel que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ), les radicaux super-oxydes ( $\text{O}_2^{\cdot -}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  et induisent des réactions redox [51].



**Figure I.5.** Illustration schématique du mécanisme de dégradation photo-catalytique du MO sous lumière UV [51].

### I.4.3.2 Photo-Fenton hétérogène

Cependant, le catalyseur au sel de fer n'a pas pu être réutilisé dans d'autres cycles du procédé photo-Fenton homogène. En conséquence, les procédés photo-Fenton hétérogènes ont été développés en utilisant des catalyseurs solides qui sont les oxydes de fer et les catalyseurs supportés par du fer [55] (exemple de support poreux : le dioxyde de titane, des silicates et des zéolites, des argiles à pilier mixtes, de la goethite) [54] qui sont considérés comme les catalyseurs les plus prometteurs en termes de décomposition de  $H_2O_2$  [55]. Ce processus catalytique se produit à la surface des sites actifs métalliques [54].

### I.4.4 Application de la photo-catalyse solaire

Lors de la photo-catalyse, la génération de photons pour exciter les catalyseurs constitue un coût énergétique. Afin de réduire ce coût, le soleil peut être utilisé comme source de rayonnement renouvelable, propre et gratuite.

La photo-catalyse solaire est une stratégie prometteuse pour les zones à fort ensoleillement comme l'Algérie avec des moyennes annuelles d'ensoleillement variant entre 2600 heures/ans dans le Nord à 3500 heures/ans dans le Sud.

La photo-catalyse solaire a lieu dans plusieurs applications comme :

- La dégradation de MO sous la lumière du soleil par  $TiO_2-CeO_2$  [56].
- La dégradation de Rhodamine B et le phénol [57].
- La dégradation photo-catalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence de  $TiO_2$  [58].

### I.4.5 Travaux antérieurs sur la dégradation des polluants organiques par photo-catalyse

Dans cette partie du chapitre, nous avons résumé certains travaux de différents chercheurs sur la dégradation catalytique de MO par différents matériaux, ainsi que les conditions expérimentales dans le **tableau**.

**Tableau I.6.** Quelques travaux des différents chercheurs sur la dégradation de MO par la photocatalyse.

Matériaux	Colorant	Conditions opératoires	Rendement	Réf
CeO <sub>2</sub>	[MO]=10mg/L	[CeO <sub>2</sub> ]= 1,5 g/L pH=2 T=65°C [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=9.79 mM Temps= 8h 19min	100 %	[59]
CeO <sub>2</sub>	[MO] = 35 mg/L	[CeO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.5 g/L pH =libre T=ambiante [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=10 mM Temps= 1 h 39 min	85%	[60]
CeO <sub>2</sub>	[MO]= 20 mg/L	[CeO <sub>2</sub> ]=1g/L pH =11 T°=25 C° [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 0.5 M Temps= 2 h 4 min	97.32 %	[61]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	[MO]= 100 mg/L	[Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub> ]= 1 g/L pH = libre T=35 °C [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=163,7 mM Temps= 2h	98,77 %	[62]
CeO <sub>2</sub>	[MO]= 100 mg/L	[CeO <sub>2</sub> ]= 1 g/L pH = libre T°=35 C° [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=163,7 mM Temps= 2h	95,02%	[62]

**Référence**

- [1] Metahri, M. *Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, Par des procédés mixtes*. Thèse de Doctorat, Université tizi-ouzou, 2012.
- [2] Hammami, S. *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de doctorat, Université Paris-est et Tunis El Manar, 2008.
- [3] Mansour, H, Boughzala, O, Barillier, D, *et al*. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2011, 24, 209-238.
- [4] Kushwaha, A. Gupta, N. Chattopadhyaya, M. Removal of cationicmethylene blue and malachite green dyesfromaqueous solution by waste materials of Daucus carota. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18, 200-207.
- [5] Crepy, M, N. Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents pour le médecin du travail*. 2004, 100, 565-576.
- [6] Chetioui, S. *Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse*. Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [7] Khelfallah, A. Boukrika, H. *Dégradation des colorants organique par les procédés d'oxydation avancée en systèmes homogène et hétérogène*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.
- [8] Belattar, S. *Contribution à l'étude de la dégradation photochimique de polluants organiques par les oxyhydroxydes de Fe (Iii) en solution aqueuse en phase hétérogène*. Thèse de Doctorat, Universitémentouri-constantine, 2018.
- [9] Abouzaid, A. *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile*. Thèse de Doctorat, Université ChouaibDoukkali, Maroc, 2001.
- [10] Desoille, H. Scherrer, J. Truhauter, R. Précis de médecine du travail. 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.
- [11] Hansser, L. *Fd. Chem. Toxicol. Tartrazine on trial*. 1984, 22, 1019-1026.
- [12] Bousnoubra, I. *Étude comparative de la photo dégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux*. Mémoire de magistère, université mentouri Constantine, 2010.
- [13] Channei, D. et al. Preparation and characterization of Pd modified CeO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of dye. *Solid State Sci*, 2019, 87, 9-14.

- [14] Bakiri, Z. *Traitement Des Eaux Usees Par Des Procedes Biologiques Classiques : Experimentation Et Modelisation*. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, 2018.
- [15] Ainane, T. *Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes Cystoseirataamariscifolia et Bifurcariabifurcata*. Thèse de Doctorat, Université Hassan II Casablanca, 2011.
- [16] Ghali, S. *Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux*, Mémoire de magister, Université de Skikda, 2008.
- [17] Mecherafi, E. *Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux*. Thèse de doctorat. Université Mohamed V faculté des sciences - rabat Maroc , 2002.
- [18] Amer, D. Boucherguine, B. *Étude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée*. Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2017.
- [19] Benamraoui, F. *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Mémoire de Magister, Université de Sétif-1, 2014.
- [20] Avom, J. et al. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2001, 2, 2.
- [21] Guignard, D. *L'Essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours*. Ellipses-Marketing, 1992.
- [22] Acharya, J. et al. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarin dwood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150, 25-39.
- [23] Nouri, L. *Elimination des ions métalliques à partir de solutions aqueuses parle son de blé: influence de l'irradiation ultrasonore*. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2007.
- [24] Boutheina, G. *Etude de la rétention des phosphates par adsorption sur la goethite et le chitosan*. Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra, 2019.
- [25] Rocher, V. *Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organique dans les effluents par séparation magnétique*. Thèse doctorat, Université de pierre et Marie Curie, 2008.
- [26] Ho, Y, S. et Mckay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 1998, 70, 115-124.
- [27] Ho, Y S. Mckay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Processbio chemistry*, 1999, 34, 451-465.

- [28] Weber, J. R. et al. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 1963, 89, 31-59.
- [29] Hamouche, A. *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*. Thèse doctorat, Université M'Hamed Bougara – Boumerdès, 2012.
- [30] Bahnes, Z. *Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif*. Thèse doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2018.
- [31] Zeggai, S. Kherchouche, L. *Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif*. Mémoire de Master, Université Djilali BounaamaKhemis Miliana, 2018.
- [32] Boughaita, I. *Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants*. Thèse doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, 2017.
- [33] Choualeb, N. Bouaziz, K. *Etude de la régénération de charbon actif préparé à partir de la biomasse*. Thèse de doctorat. Université de Jijel. 2021.
- [34] Yu, B. et al. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper. *Journal of hazardous materials*, 2000, 80, 33-42.
- [35] Weber Jr, W. J. et al. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effect on contaminant fate and transport. *Water research*, 1991, 25, 499-528.
- [36] Bouaziz, K, I. *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*. Thèse de doctorat. Université Toulouse 3, 2014.
- [37] Boufenar, K. Litim, A. *Elaboration d'un charbon actif pour l'élimination de la Rhodamine B en phase aqueuse par adsorption*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.
- [38] Barka, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat, *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*, 2008.
- [39] Bouider, B. Aliouane, T. *Utilisation des boues de charbons actifs imprégnées par Ni<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup> pour l'adsorption du phénol en batch et en dynamique*. Mémoire de master, Université de Jijel, 2019.
- [40] Selhan, K. et al. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*. 2008,99, 6214-6222.
- [41] Slostowski, C. *Synthèse solvothermale supercritique de nanostructures d'oxyde de cérium*. Thèse doctorat, Université Bordeaux 1, 2012.

- [42] Moog, L. *Des oxydes de cérium contenant du fer nanostructures et de morphologies contrôlées*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2012.
- [43] Truffalt, L. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [44] Bourja, L. *Etude du système CeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour applications catalytiques et conductimétriques*. Thèse de doctorat, Université de Toulon Ibn Zohr, 2011.
- [45] Davydov, A. Sheppard, N. *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. Chichester Wiley, 2003.
- [46] Gueye, M. *Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau*. Thèse de doctorat, Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, 2015.
- [47] Krou, N, J. *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse, 2010.
- [48] Leng, C, C. Pinto, N. G. An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon. *Industrial engineering chemistry research*, 1996, 35, 2024-2031.
- [49] Martin, R, J. et al. The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Water Research*, 1987, 21, 961-965.
- [50] Hamoud, H, I. *Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton / photo Fenton*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [51] Janani, F, Z. et al. ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed metal oxides as a promising photocatalyst for methyl orange photocatalytic degradation, *Mater Today Chem*. 2021, 21, 100495.
- [52] Tekin, H. et al. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *J. Hazard. Mater*. 2006, 136, 258-265.
- [53] Manaa, Z. *Elimination des composés pharmaceutiques par photo-Fenton hétérogène (goethite et argile synthétique)*. Mémoire de magister, Université de FERHAT ABBAS Sétif -1- UFAS, 2015, 149 .
- [54] Fuzhen, L. et al. Application of heterogeneous photo-Fenton process for the mineralization of imidacloprid containing wastewater, *Environ. Technol. (United Kingdom)*, 2020, 41, 539-546.
- [55] Velichkova, F, A. *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse,

- 2014.
- [56] Wandre, T, M. et al., Sol-gel synthesized  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  nanocomposite: an efficient photocatalyst for degradation of methyl orange under sunlight, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 27, 825–833.
- [57] Fauzi, A, A. et al. A critical review on relationship of  $\text{CeO}_2$ -based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant, *Chemosphere*. 2022, 286, 131651.
- [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*. Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [59] Alwash, A. Study the Catalytic Activity of  $\text{CeO}_2$  Catalyst for the Oxidative Degradation of Orange G Dye in Aqueous Solution. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. 2017, 13, 110-117.
- [60] Chen, F. et al,  $\text{CeO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$  system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7, *Applied Catal. B, Environ.* 2012, 121, 223–229.
- [61] Pouretedal. H, Kadkhodaie. R. A, Synthetic  $\text{CeO}_2$  nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: Kinetics and mechanism, *Cuihua Xuebao/Chinese J.* 2010, 31, 1328–1334.
- [62] Li .K et al, Magnetic ordered mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CeO}_2$  composites with synergy, *Appl. Surf.* 2017, 425, 526-534.

---

---

*Chapitre II*

*Matériels et méthodes*

---

---

Ce chapitre a pour objectif de présenter :

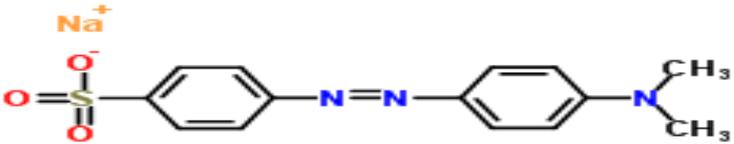
- Les différents protocoles de préparation des matériaux étudiés testés dans l'adsorption et la catalyse.
  - La présentation des techniques analytiques utilisées telles que la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX).
  - L'outil essentiel de l'analyse des solutions : la spectroscopie UV visible.
  - Les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption et de la catalyse.
- Le travail pratique a été effectué au niveau de laboratoire MPCA à l'université de Jijel.

## II.1 L'adsorbat

Le méthyle orange (MO) est le composé modèle dans cette étude. Ce colorant est un composé organique anionique de formule globale  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . Appartenant à la famille des azoïques, choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [1].

Le méthyle orange présente une couleur rouge en milieu acide et une couleur jaune en milieu basique. L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques sont récapitulées dans le **Tableau I.1**.

**Tableau II.1.** Propriétés physico-chimique de méthyle orange [2].

<b>Nom IUPAC</b>	odium;4-[[4-(diméthylamino) phényl] diazenyl] benzenesulfonate
<b>Structure</b>	
<b>Nom chimique</b>	L'orange de méthyle; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Helianthine
<b>Formule moléculaire</b>	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
<b>Masse moléculaire</b>	327,334 g/mol
<b>Point de fusion</b>	>300 °C
<b>Etat physique</b>	Solide (poudre orange-jaune ou balance cristalline)
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'eau et plus soluble dans l'eau chaude (200 mg/L à 25 °C), légèrement soluble dans la pyrimidine, insoluble dans l'éther et l'alcool.
$\lambda_{max}$	A pH acide $\lambda_{max} = 505$ nm A pH basique $\lambda_{max} = 464$ nm

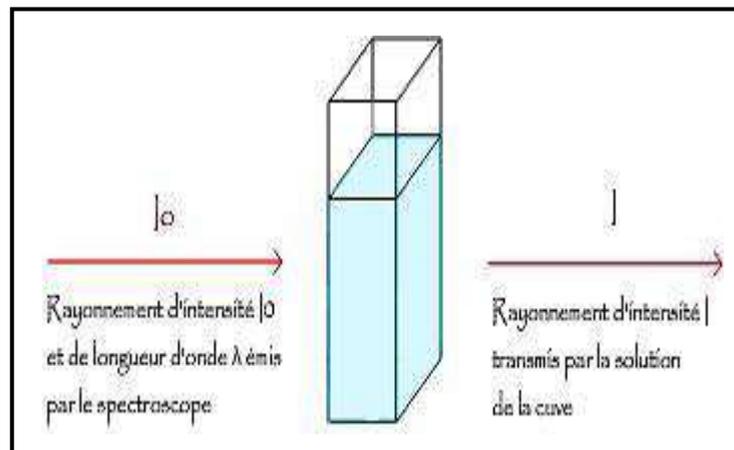
## II.2 Préparation des solutions

Nous avons préparé une solution mère, de concentration 50 mg/l de méthyle orange, par dissolution de 0.025g de colorant dans un volume de 0.5L d'eau distillée. Les solutions de concentration plus faibles, ont été obtenues par des dilutions par l'eau distillée.

## II.3 Analyse par spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible [3,4].

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ). **Figure II.1.**



**Figure II.1.** Schéma de principe d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

La loi d'absorption est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible ainsi que le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \times L \times C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- ✓ **A**: Densité optique (ou absorbance),
- ✓ **I<sub>0</sub>**: Faisceau de la lumière monochromatique incident,
- ✓ **I**: Faisceau de la lumière sortant,
- ✓ **L**: Epaisseur de la cuve d'analyse,
- ✓ **C**: Concentration de la substance absorbante,
- ✓ **ε**: Constante de proportionnalité.

A cause d'interactions chimiques entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [3].

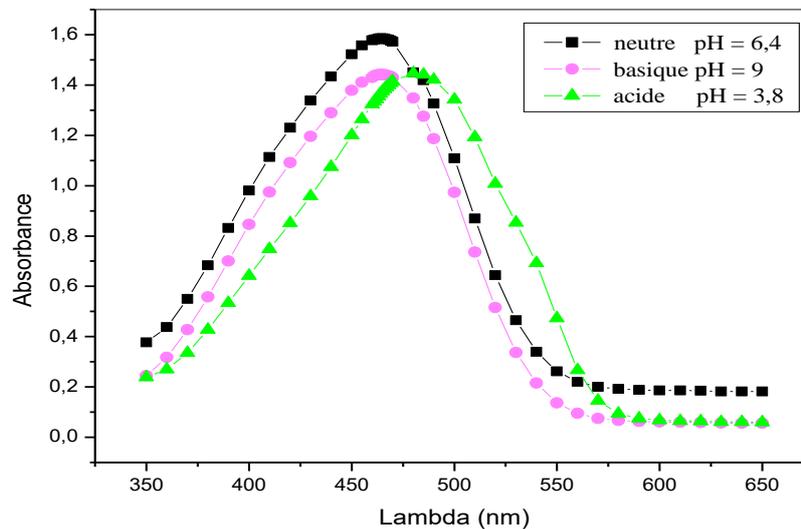
Dans notre travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu type (UV-1601).



**Figure II.2.** Spectrophotomètre UV-Visible.

### II.3.1 Détermination de $\lambda_{\max}$

Une étude du spectre UV-visible d'une solution aqueuse de Méthyle orange (20mg/l) à différentes valeurs de pH (acide, basique et libre), à des longueurs d'ondes comprises entre 300 et 700 nm, nous a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance ( $\lambda_{\max}$ ). Quelle que soit le pH, ce spectre présente une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorbance situé à **464 nm**.

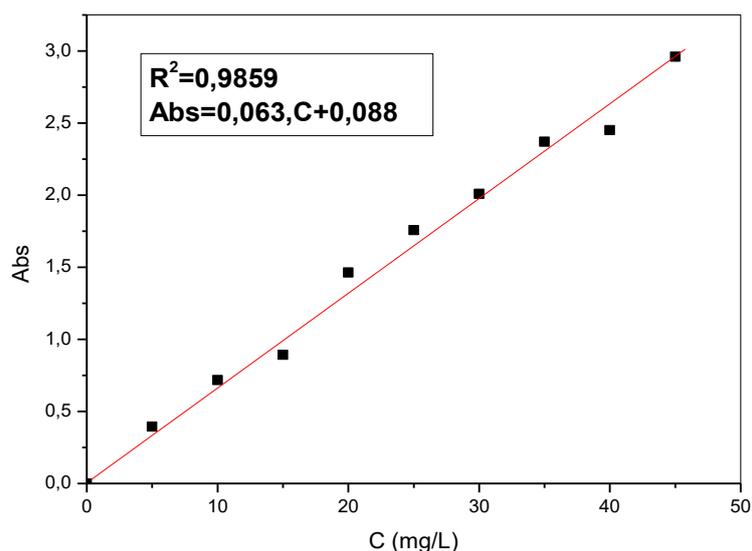


**Figure II.3.** Spectre UV-visible du MO a différentes valeurs du pH.

### II.3.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée aux conditions suivantes : C= 5mg/L à 45mg/L ; V=50ml ; température ambiante =20°C ; pH= 6.3.

En utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde ( $\lambda=464\text{nm}$ ) pour le MO, on obtient les courbes d'étalonnage suivantes :



**Figure II.4.** Droite d'étalonnage du colorant MO par spectroscopie UV visible

La courbe obtenue c'est une droite qui passe par l'origine, avec un coefficient de régression élevé  $R^2=0.9859$ , L'équation de la droite est :  $A=0,063C_t+0,088$ . On remarque que la linéarité est respectée pour le méthyle orange est donc la loi de Beer-Lambert est vitrifiée.

#### II.4. Protocoles de préparation des catalyseurs

Au cours de ce travail nous avons préparé 3 types de catalyseurs l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ), l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ), l'oxyde de fer supporté ( $5\%Fe_2O_3/CeO_2$ ).

##### ➤ préparation de $CeO_2$ et $Fe_2O_3$

Les deux catalyseurs l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ) et l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) ont été préparés par la méthode de sol-gel. Le protocole de préparation si dessous concernant l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ), et la même procédure avec ( $Fe_2O_3$ ) :

On faire dessous 2.52 g de nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et 0.95 g d'acide citrique  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  séparément dans 20 ml d'eau distillé jusqu'a l'homogénéité, puis on mélange les deux solutions et on complété avec l'eau distillé jusqu'a 50 ml.

Le mélange est mis par la suite sous agitation et chauffage à  $90^\circ C$  jusqu'à la formation de gel. Le gel obtenu est séché à  $T=110^\circ C$  dans l'étuve pendant une nuit, La poudre fini est ensuite broyée puis calcinée dans un four sous air à  $450^\circ C$  pendant 2 heures.

L'organigramme suivant représentant les quatre étapes de la préparation du  $\text{CeO}_2$

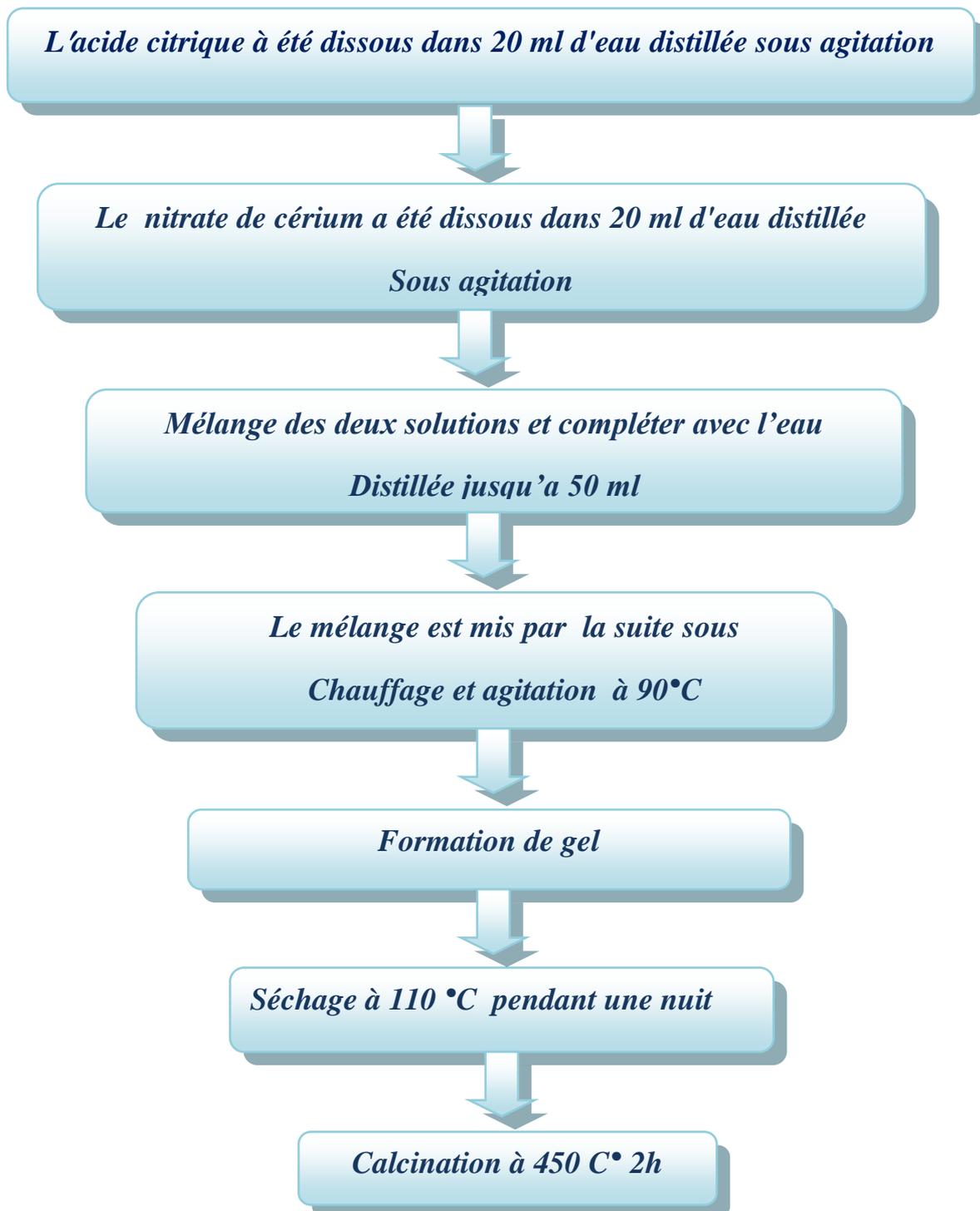


Figure II.5. Organigramme représentant la préparation d'oxyde de cérium.

Figure II.6. Poudre de  $\text{CeO}_2$ Figure II.7. Poudre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

➤ Préparation de 5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$

- En premier lieu 1 g d'oxyde de cérium et 0,4 g d'acide citrique a été dispersée sous agitation pendant 2 h dans 50 mL d'eau.
- Puis on ajoute 0,15 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à la solution précédente sous agitation à  $60^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que l'eau soit évaporée.
- Le sol précipité a été séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit et calciné à  $500^\circ\text{C}$  pendant (4 h)

Figure II.8. 5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  préparé

## II.6 Caractérisation

### II.6.1 Analyse par diffraction des rayons DRX

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  [6]. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [7]:

$$2*d_{hkl}*\sin\theta = \lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec

- ✓  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant
- ✓  $\theta$  : l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon
- ✓  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X incidents [6].



**Figure II.9.** Diffracto mètre de rayon X.

### II.6.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ( $4000 > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine d'énergie vibrationnelle des molécules [8].

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de gamme de fréquences comprise entre 400 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.10.** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier au niveau de ptapc béjaia crapc.

### II.6.3 Détermination du pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ )

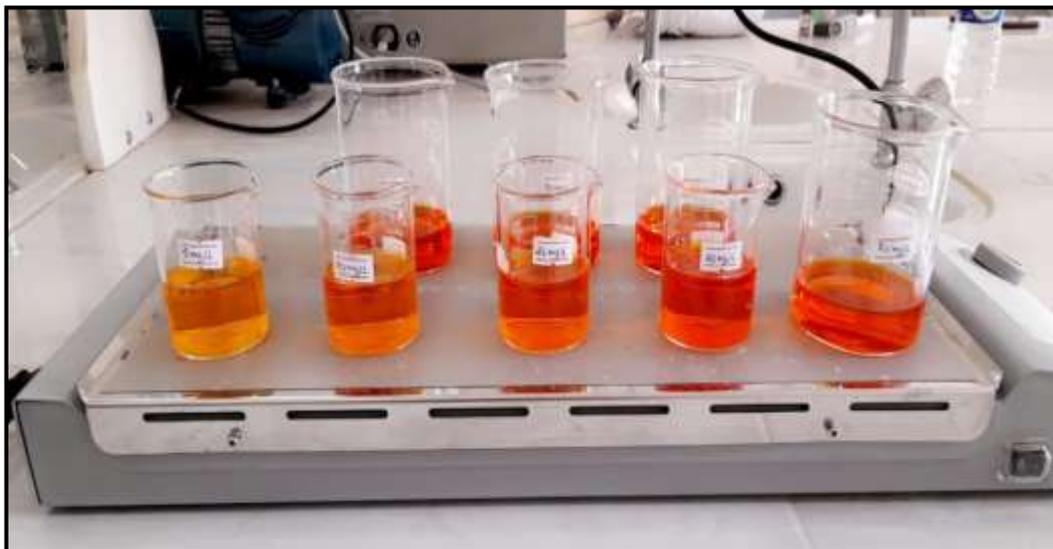
Le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) est le pH de la solution pour lequel les charges positives sont compensées par les charges négatives à la surface de l'oxyde de cérium ; c'est à dire, le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide a une charge de surface globalement nulle. Afin de déterminer le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , on prépare cinq solutions (Avec des pH compris entre 2 et 12) de 50 mL, puis on ajoute 0.1 M du NaCl ensuite on ajoute 0.05g du  $\text{CeO}_2$ . On laisse agité pendant 12h, après on mesure le pH final. On trace la courbe  $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$  (**Figure III.4**) [4].

### II.7 Procédures expérimentales de l'adsorption de MO sur $\text{CeO}_2$

- Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode discontinu. Les effets du pH de la solution, de la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation et la température ont été étudiés avec une concentration de 20 mg/L de MO. Des prélèvements ont été effectués à différents temps

de contact jusqu'à 120 min et après centrifugation, la concentration résiduelle du colorant dans le surnageant a été déterminée par la spectroscopie UV-vis.

- Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre, ainsi d'examiner l'influence de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi la cinétique d'adsorption pour trois concentrations initiales en Méthyle Orange (5mg/L, 12.5mg/L et 20 mg/L) en gardant les autres paramètres constants (Rapport : masse d'adsorbant/ Volume de la solution = 1 g/L, pH de la solution, Température ambiante).
- L'étude des isothermes a été faite dans une gamme de concentrations initiales allant de 5 à 100 mg/L. Des masses de 50mg de l'adsorbant avec des volumes de 50mL de la solution sont placées sur un agitateur magnétique à la température ambiante jusqu'au temps d'équilibre.



**Figure II.11.** Dispositif expérimental des isothermes d'adsorption.

- Le protocole de désorption et réutilisation de l'adsorbant a été réalisée par la méthode chimique qui est basé sur l'utilisation d'un solvant. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de masse de l'oxyde de cérium (environ 1% de la masse traitée). La procédure expérimentale s'est déroulée comme suit : en ajoutant 1g/L d'oxyde de cérium saturé en méthyle orange de concentration initiale de 50 mg/La été ajoutée à 25 mL d'éthanol pendant 120 min avec une vitesse d'agitation de 450 rpm/min, à la fin l'oxyde de cérium récupéré a été séché dans une étuve à 80°C pendant 6 h.

### II.8 Procédures expérimentales de la dégradation catalytique de MO

- L'oxydation du Méthyle Orange a été réalisée par trois catalyseurs qui sont ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ). Les quantités nécessaires des trois catalyseurs (1g/L) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150mM) ont été ajoutées simultanément dans la solution du colorant. La cinétique de l'oxydation a été suivie par prélèvement d'échantillons à intervalle de temps régulier. La concentration résiduelle du colorant dans la solution à différents moments de l'échantillonnage a été déterminée par spectroscopie UV-visible à des longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorbance (464nm) à pH=3.
- Même procédé précédemment et on expose le milieu réactionnel aux rayonnements solaire.



**Figure II.12.** Schéma de dispositif expérimental de la photo-catalyse.

---

**Référence**

- [1] Zemouri, K. Zougagh, D. *Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco*. Thèse de doctorat. 2019.
- [2] Gadiri, A. *Preparation Des Composites Bentonite-derives De P4vp Application A La Retention Des Colorants Textile*. Université Abou BekrBelkaid - Tlemcen, Mémoire de Magister, 2014.
- [3] Madi, A. *Caractérisation et comparaison du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales (Thym et Saugé) et la mise en évidence de leurs activités biologiques*. Mémoire de Magister, Université de Costantine, 2010.
- [4] Leplat, M. *Le Romarin, Rosmarinus officinalis L., une Lamiacée médicinale de la garrigue provençale*. Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2017.
- [5] Boutellis, N. et Chiheb, A. *Etude de l'élimination de deux polluants par adsorption et photocatalyse sur un charbon actif préparé et la cérine*, Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Benyahia – JIJEL, 2017.
- [6] Truffault, Laurianne. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [7] Manaa, Z. *Élimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (goéthite et argile synthétique): étude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minérale solution*. Thèse de doctorat, 2018.
- [8] F. D. E. Technologie, D. D. E. Genie, and D. E. S. Procédés, "Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco," 2019.

---

---

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussion*

---

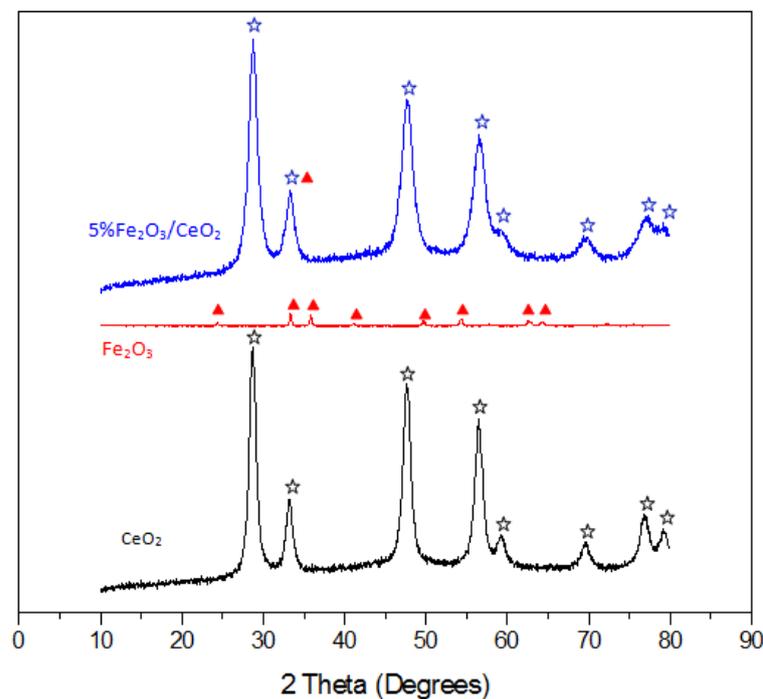
---

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion. Les résultats obtenus sont regroupés en trois parties :

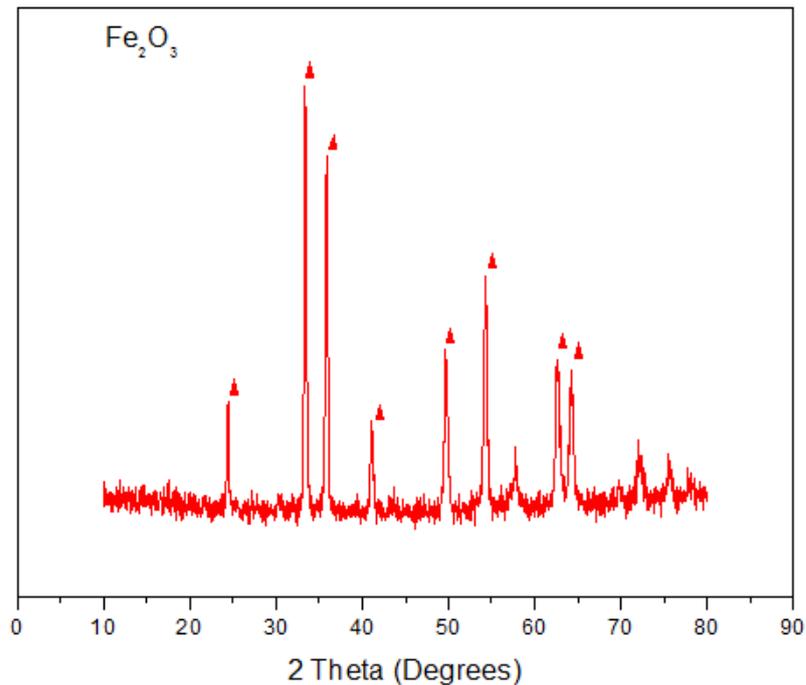
- La première partie concerne les résultats de la caractérisation des trois matériaux préparés,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et le  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ , par DRX et FTIR.
- La deuxième partie présente les résultats de l'étude d'élimination de Méthyle orange par adsorption sur le  $\text{CeO}_2$ .
- La troisième partie résume les résultats obtenus de l'étude de la dégradation catalytique de Méthyle orange par les procédés d'oxydations avancées.

### III.1. Caractérisation

La figure III.1 présente les spectres de diffraction des rayons X des trois matériaux ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ).



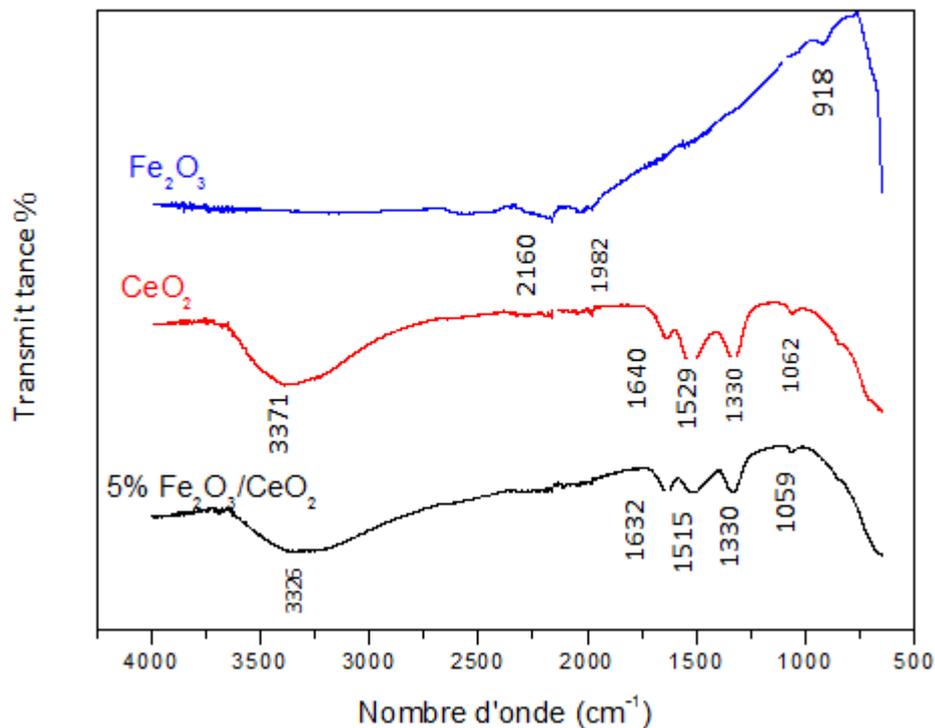
**Figure III.1.** Spectres de diffraction des rayons X de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$



**Figure III.2.** Spectre de diffraction des rayons X de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Pour le matériau CeO<sub>2</sub>, les principales raies de diffraction présentées sur **la figure III.1** sont indexées comme étant des réflexions des plans de CeO<sub>2</sub> (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) correspondant respectivement aux angles de diffractions à  $2\theta = 28,73^\circ - 33,28^\circ - 47,68^\circ - 56,48^\circ - 59,19^\circ - 69,76^\circ - 76,94^\circ - \text{et } 79,2^\circ$  [1].
- Les raies caractéristique de l'échantillon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentes sur **la figure III.2** sont:  $24,45^\circ$ ,  $33,33^\circ - 35,82^\circ - 41^\circ - 49,64^\circ - 54,39^\circ - 62,8^\circ$  et  $64,25^\circ$  qui correspondent aux plans (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300) et confirment une seule phase pure.
- Le spectre des rayons X de l'échantillon 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub>, montre bien les raies caractéristique du support CeO<sub>2</sub>, mais les raies de la phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne sont pas détectées vu sa faible quantité (5 %).

**La figure III.3** présente les spectres Infrarouge à Transformée de Fourier, qui nous permet d'identifier les différents groupements fonctionnels, ainsi que les liaisons chimiques apparentes dans les trois matériaux préparés CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub>.



**Figure III.3.** Spectres d'IR des catalyseurs CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub>.

On distingue les bandes caractéristiques suivantes :

- Les deux bandes larges situées autour de 3371 cm<sup>-1</sup> de CeO<sub>2</sub> et 3326 cm<sup>-1</sup> de 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub> correspondent aux modes de vibration (O-H) des molécules d'eau physiquement adsorbées [2]. Mais dans le catalyseur de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elles sont absentes.
- Les deux bandes étroites situées autour de 1640 cm<sup>-1</sup> de CeO<sub>2</sub> et 1632 cm<sup>-1</sup> de 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub> correspondent aux au  $\delta(\text{CH}_2)$  des fractions organiques adsorbées lors de la préparation de l'échantillon [2].
- Les deux bandes étroites situées autour de 1529 cm<sup>-1</sup> et (1330cm<sup>-1</sup> cas de bande égale) de CeO<sub>2</sub> et 1515 cm<sup>-1</sup> de 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CeO<sub>2</sub> sont attribuées à au mode de vibration caractéristique du CeO<sub>2</sub> [3].
- Une large bande faible dans le spectre de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est montrée autour de 1982 cm<sup>-1</sup> en raison de la vibration de flexion de H-O-H [4].
- Un pic apparaît dans le spectre de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 918 cm<sup>-1</sup> en raison de la vibration Fe-O [5].

### ➤ Détermination du pH de la charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ )

La valeur du pH de la solution est un facteur important affectant l'adsorption du méthyle orange car il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant.

La figure III.4 présente la variation du ( $\text{pH}_f$ ) en fonction du ( $\text{pH}_i$ ) pour le  $\text{CeO}_2$ .

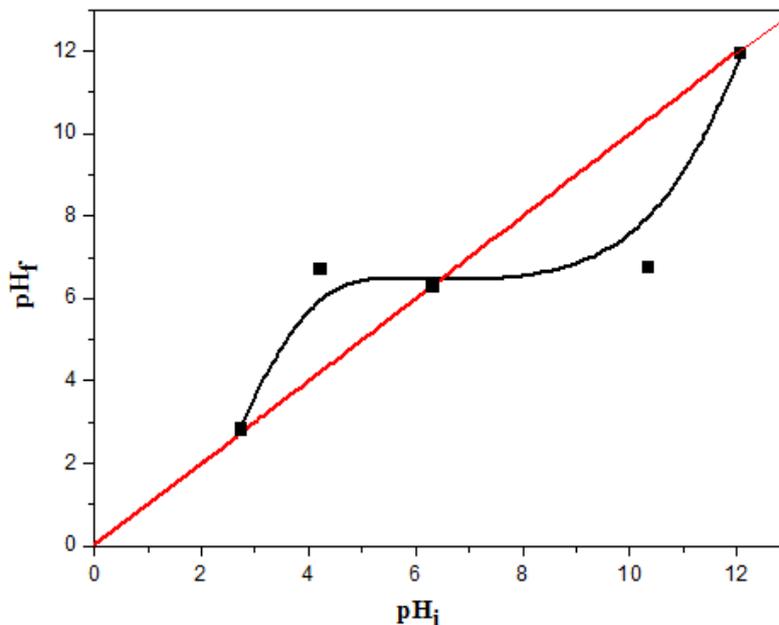


Figure III.4. Point de charge nulle du  $\text{CeO}_2$ .

La figure III.4 montre bien que le point d'intersection entre la courbe obtenue et la bissectrice  $Y = X$  correspond au  $\text{pH}_{\text{PCN}} = 6.3$ , ce qui indique :

- Le pH de la solution  $> \text{pH}_{\text{PCN}}$ , les particules de  $\text{CeO}_2$  sont chargées négativement.
- Le pH de la solution  $< \text{pH}_{\text{PCN}}$ , les particules de  $\text{CeO}_2$  sont chargées positivement.

## III.2. Etude de l'adsorption de méthyle orange sur le $\text{CeO}_2$

### III.2.1. Effet de la masse

La masse de l'adsorbant est un facteur important dans le processus d'adsorption. Pour l'optimisation de la masse du  $\text{CeO}_2$ , différentes masses 0,01-0,06 g ont été introduites

dans les conditions expérimentales suivantes :  $C_0=20$  mg/L, volume de la solution = 50 mL avec pH=6.3 à la température ambiante.

La figure III.5 présente la variation de rendement d'adsorption de MO en fonction de la masse du  $CeO_2$ .

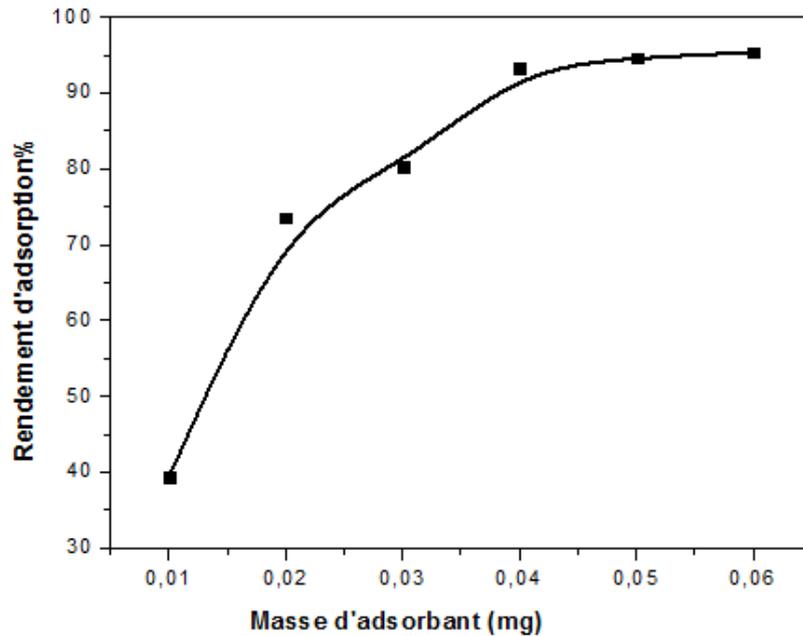
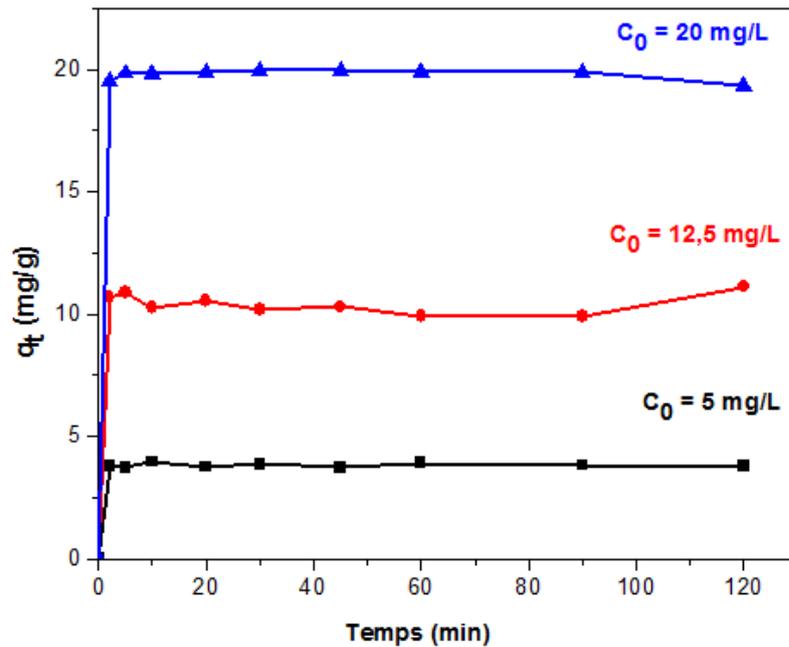


Figure III.5. Effet de la masse d'adsorbant.

L'analyse des résultats présentés dans la figure III.5 montre que la masse optimale de  $CeO_2$  est de 0.05 g, qui est suffisante pour atteindre l'équilibre avec un rendement d'élimination de 95 %. Nous remarquons aussi qu'avec l'augmentation de la masse de  $CeO_2$ , le pourcentage d'élimination augmente, cette croissance est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Pour des masses supérieures ou égales à 0.05 g le pourcentage d'élimination reste constant.

### III.2.2. Effet de la concentration initiale et le temps de contact

La figure III.6 présente la variation de la quantité adsorbée de méthyle orange en fonction de temps de contact à différentes concentrations de MO.



**Figure III.6.** Effet du temps de contact et la concentration initiale de l'adsorption du MO sur le  $CeO_2$ .

Selon les résultats présentés sur la **figure III.6**, nous pouvons constater que pour les trois concentrations utilisées, la quantité adsorbée croît avec l'augmentation du temps de réaction. Les courbes montrent que l'augmentation de la concentration initiale de méthyle orange conduit à une augmentation substantielle de la quantité de méthyle orange retenu pour la même quantité de  $CeO_2$ . On observe une évolution rapide dans l'intervalle de 5 à 10 min (Diffusion externe) ceci peut être interprété par la disponibilité des sites actifs à la surface de l'adsorbant au début d'adsorption. Ainsi, on observe que la quantité de méthyle orange adsorbée devient constante pour un temps d'équilibre de 15 min.

Les quantités maximums adsorbées à l'équilibre pour le  $CeO_2$  sont 3.97mg/g, 11.12mg/g et 19.97 mg/g pour les trois concentrations 5 mg/L, 12.5mg/L et 20 mg/L respectivement.

### III.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en variant la vitesse d'agitation entre 50 et 500tr/min. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 1g/L du  $CeO_2$  à la solution du MO ( $C_0=20$ mg/L, pH libre à température ambiante).

La figure III.7 présente l'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption de MO.

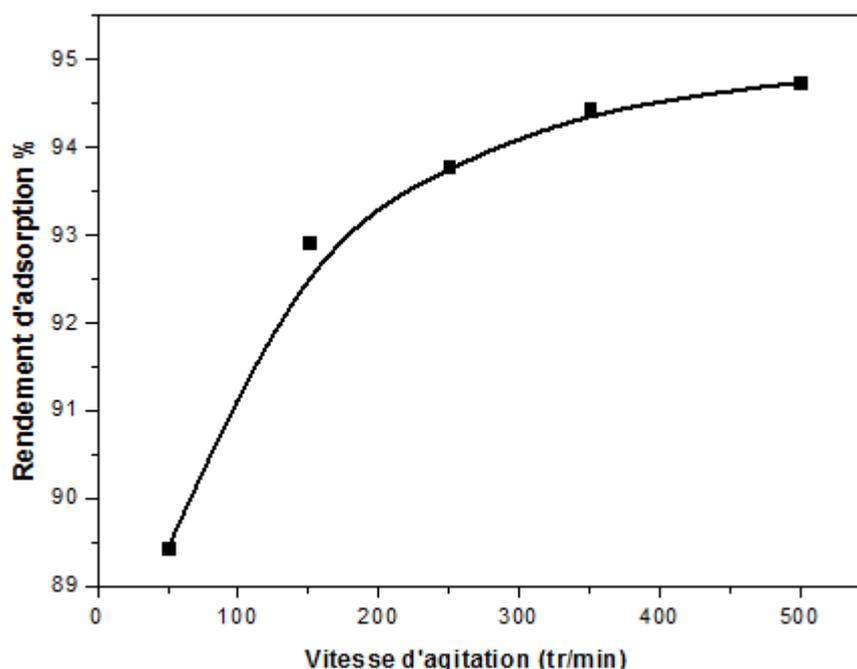


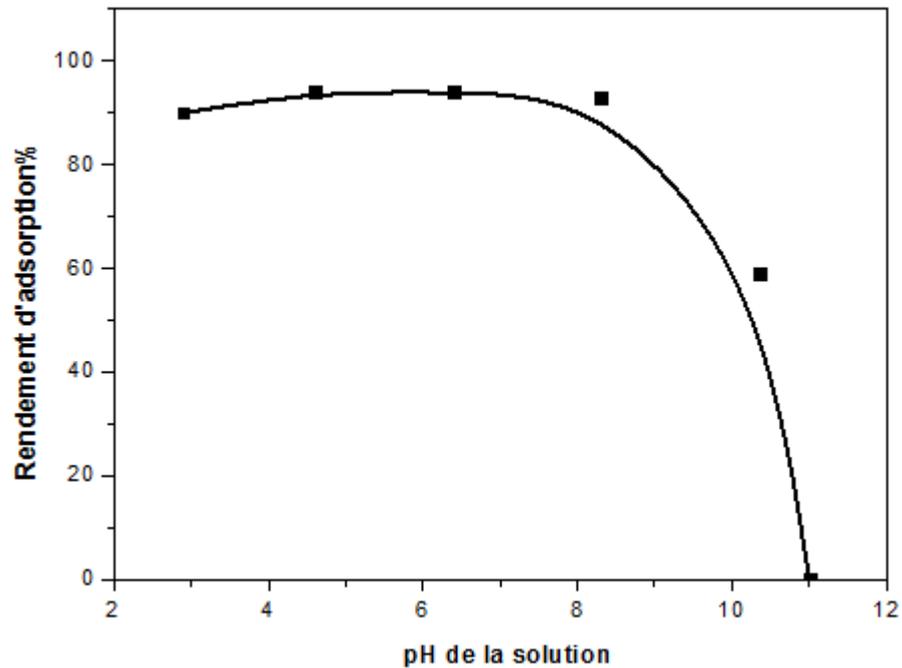
Figure III.7. Effet de la vitesse d'agitation.

A partir de ces résultats nous constatons que l'augmentation de la vitesse d'agitation de 50tr/min à 500tr/min s'accompagne par une légère augmentation du taux d'élimination du MO qui passe de 89.5% à 94.5%. La vitesse est un facteur qui favorise le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ce qui conduit à un rendement élevé, donc la vitesse d'agitation optimale est de 500tr/min.

#### III.2.4. Effet de pH de la solution

L'influence de pH a été étudié dans l'intervalle 2-12, dans les conditions suivantes :  $m=0.05g$ ,  $C_0 = 20mg/L$ ,  $V= 50 mL$ , vitesse d'agitation de 500tr/min et à une température ambiante.

La figure III.8 présente la variation de rendement d'adsorption de méthyle orange en fonction de pH de la solution.

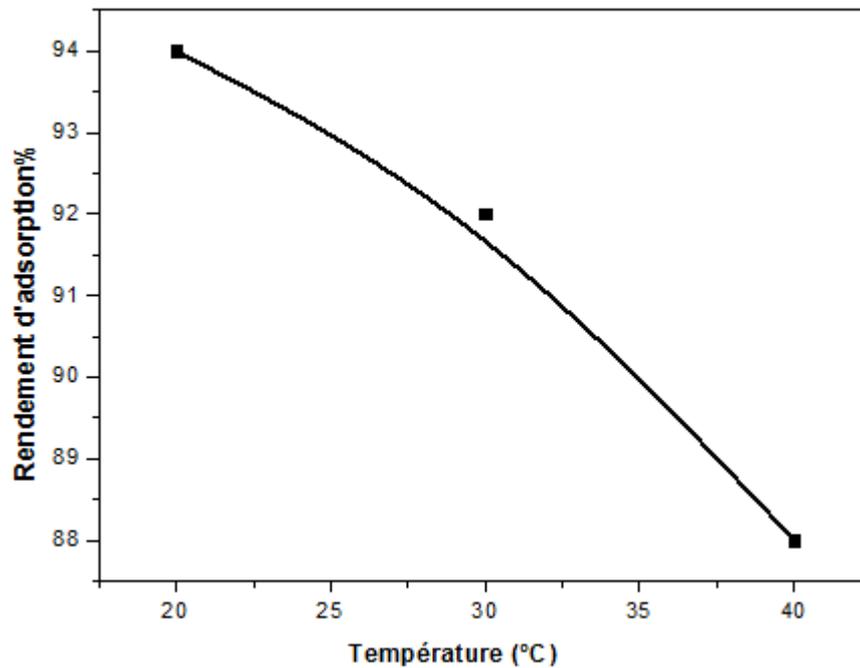


**Figure III.8.** Effet de pH de la solution.

Les résultats de la **figure III.8** montrent que la quantité maximale de MO adsorbée se situe dans l'intervalle de pH entre 2 et 8 avec un pourcentage d'adsorption de 94 %. Par contre au pH situé entre 8 et 12 nous observons une diminution rapide de . Cela peut être expliqué par la  $pH_{PCN}$  la charge de MO. Du fait qu'à des faibles valeurs du pH ( $pH < pH_{PCN}$ ), la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface (colorant anionique), par contre au pH élevé ( $pH > pH_{PCN}$ ), la concentration en  $H^+$  diminue ce qui diminue l'interaction des ions du MO avec les sites de l'adsorbant.

### III.2.5. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de l'adsorption de MO sur le  $CeO_2$  est réalisée dans les conditions suivantes: rapport = 1g/L du  $CeO_2$ ,  $C_0 = 20\text{mg/L}$ , vitesse d'agitation = 500tr/min, avec un pH libre et la température variée de  $18^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$ .



**Figure III.9.** Rendement d'adsorption de MO en fonction de la température.

L'augmentation de température montre une légère diminution dans le rendement d'élimination de MO (6%) qui passe de 95% à 20°C jusqu'à 88% à 40°C.

La température choisie pour la suite de notre étude C'est la température ambiante qui présente un rendement d'élimination égal à 95 %.

### III.2.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation cinétique d'adsorption du MO par le CeO<sub>2</sub>, a été réalisée selon les trois modèles suivants: pseudo premier ordre ; pseudo deuxième ordre et diffusion intra-particulaire. La modélisation des données expérimentales par ces modèles est présentée sur les **Figures III.10 et III.11** et le **tableau III.3**.

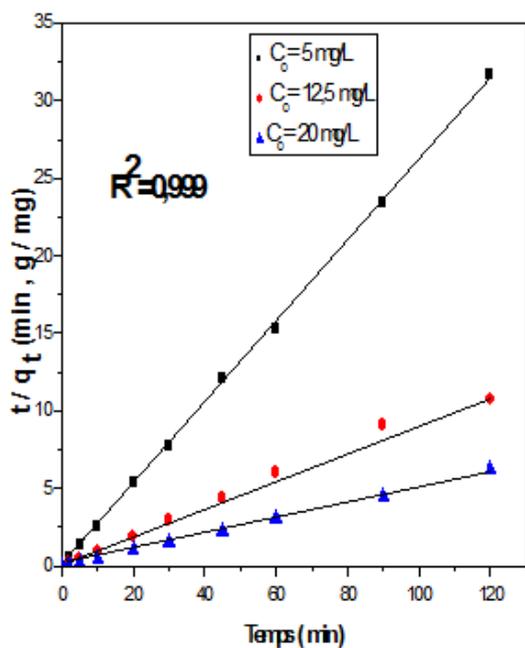


Figure III.10. Modèle cinétique du pseudo second ordre

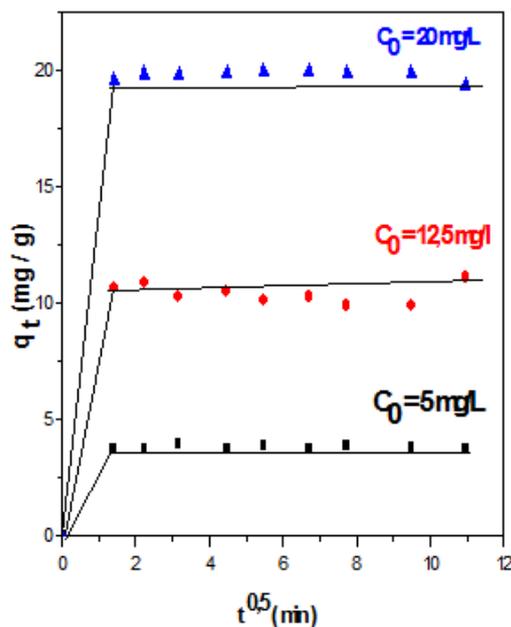


Figure III.11. Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire

Tableau III.1. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de MO sur le CeO<sub>2</sub>.

C <sub>0</sub> mg/L	q <sub>e-exp</sub> mg/g	Modèle de pseudo premier ordre			Modèle de pseudo deuxième ordre		
		R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e.cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e.cal</sub> (mg/g)
5	3.97	0.059	0.01	0.36	0.99	0.32	3.816
12.5	11.12	0.059	9.658	0.94	0.99	0.18	10.75
20	19.97	0.059	0.007	0.26	0.99	0.1	19.56

D'après les résultats mentionnés sur les figures III.10 et III.11 et le tableau III.1, nous observons que le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [6].

Les valeurs généralement faibles du coefficient de régression ( $R^2$ ) du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour les trois concentrations utilisées suggèrent que ce modèle ne décrit pas leur cinétique d'adsorption. Les capacités d'adsorption confirment cette conclusion, puisque les valeurs calculées ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement.

Les valeurs des coefficients de corrélation du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre calculées sont plus proches de l'unité et aussi les valeurs de la quantité d'adsorption calculée par ce modèle sont proches de celles expérimentales, Ceci affirme que l'adsorption du MO sur  $CeO_2$  suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre pour les trois concentrations étudiées. Les vitesses d'adsorption ( $k_2$ ) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [7].

D'après la **figure III.11**, on remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe est qui présente la diffusion des molécules dans le solide, généralement, c'est l'étape la plus rapide. La deuxième étape présente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Si la diffusion intra-particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là que nous observons sur la **figure III-11**, alors on peut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du MO sur le  $CeO_2$ , elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion [8].

### III.2.7. Les paramètres thermodynamiques :

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $(1/T)$ .

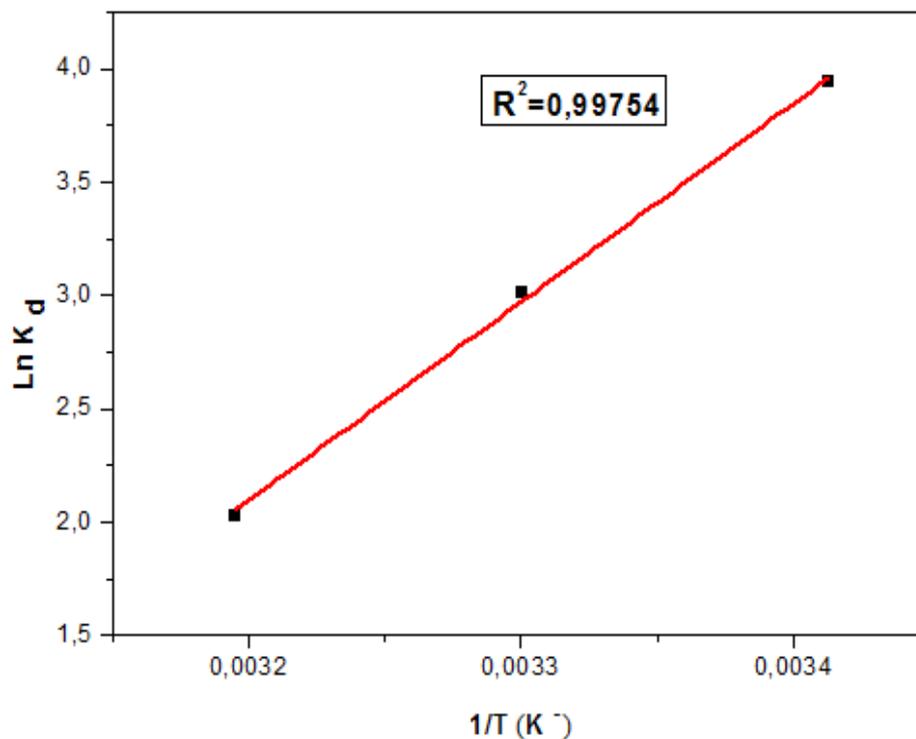


Figure III.12. Variation de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

Tableau III.2. Paramètres thermodynamique d'adsorption de MO sur le CeO<sub>2</sub>

T (K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
293	-72.74	-0.21	-9.64	0.999
303			-7.49	
313			-5.34	

D'après les résultats du **tableau III.2** et la **figure III.12**, nous constatons que le procédé d'adsorption du MO sur le CeO<sub>2</sub> est spontané étant donné que la valeur de l'énergie libre est négatives à différentes températures ( $\Delta G^\circ < 0$ ). La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  confirme que, l'adsorption du MO sur CeO<sub>2</sub> est un processus exothermique. La valeur de  $\Delta S^\circ$  montre que le désordre diminue pendant la phase d'adsorption.

### III.2.8. Equilibre d'adsorption

Les données de fixations du MO sur le  $\text{CeO}_2$  sont traitées selon les équations linéaires de Langmuir et Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

La figure III.13 présente la quantité maximale à l'équilibre de MO sur  $\text{CeO}_2$  en fonction de la concentration de MO à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption est réalisée dans les conditions optimales : (pH=6.3, T=25°C, vitesse d'agitation =500tr/min, les concentrations de MO sont : 5,10, 20, 40, 70, 80,100mg/L).

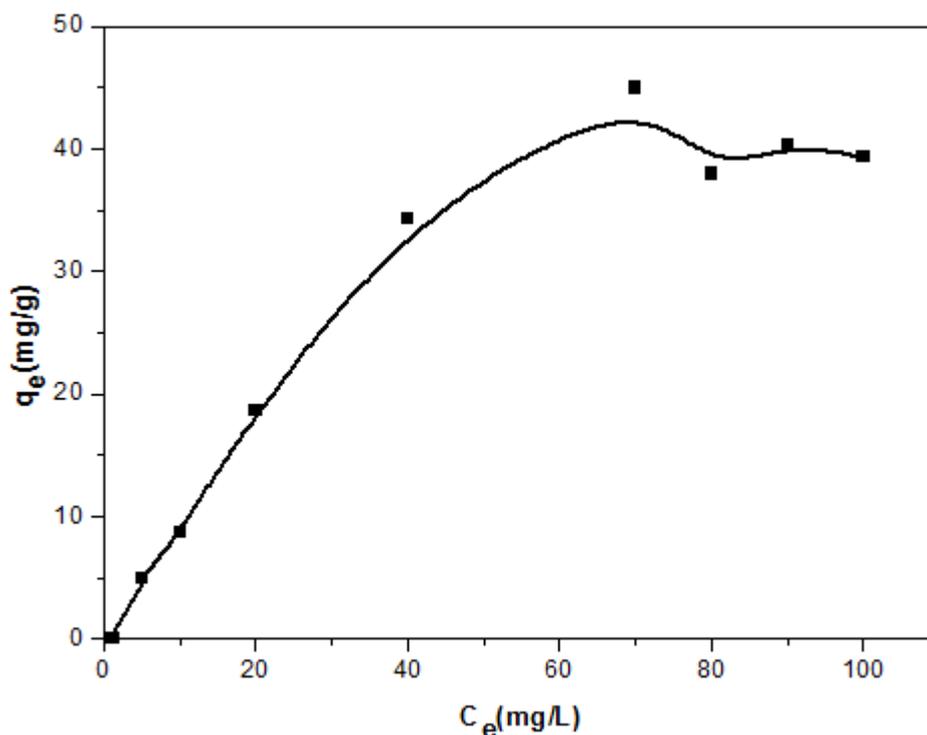
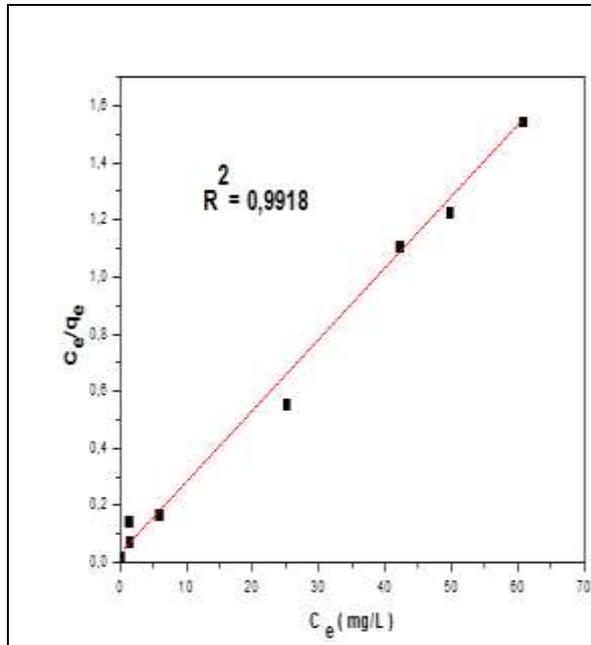


Figure III.13. Isotherme de l'adsorption de MO sur le  $\text{CeO}_2$ .

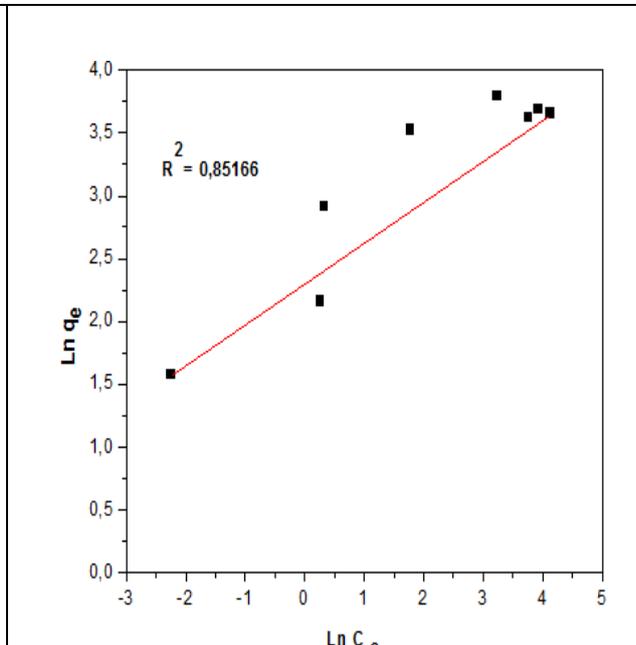
La figure III.13 montre que la quantité d'adsorption du MO sur le  $\text{CeO}_2$  à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration de MO à l'équilibre. Les résultats obtenus montrent que l'isotherme d'adsorption est de **type L** selon la classification de Giles ; La forme L des isothermes d'adsorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites d'adsorption. La quantité maximale adsorbée de MO est  $q_{\text{exp}} = 40.06 \text{ mg/g}$ .

Dans le but d'identifier le mécanisme d'adsorption pour les concentrations initiales, et identifier l'isotherme qui présente mieux l'adsorption de MO sur le CeO<sub>2</sub> deux modèles théorique ont été testés sur les résultats expérimentales obtenus, à savoir Langmuir II, Freundlich (**Figures: III.14, III.15**).

Les isothermes d'adsorption pour les deux modèles sont représentées sur les figures ci-dessous



**Figure III.14.** Linéarisation de Modèle de Langmuir II



**Figure III.15.** Linéarisation de Modèle de Freundlich

**Tableau III.3.** Paramètres caractérisant le modèle d'isotherme d'adsorption de MO sur le CeO<sub>2</sub>

Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir II			
K <sub>F</sub> (mg/L)	n (L/mg)	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
12.07	2.94	0.85	41.66	0.63	0.1 - 0.01	0.99

Le **tableau III.3** montre que le modèle de Langmuir II présente mieux l'adsorption du MO sur le CeO<sub>2</sub> car la valeur de coefficient de corrélation R<sup>2</sup>=0.9918 est plus proche de l'unité, et la valeur

calculée de la quantité maximale d'adsorption  $q_m=41.66$  mg/g est proche à la valeur expérimentale trouvée ( $q_{exp}= 40.06$ mg/g).

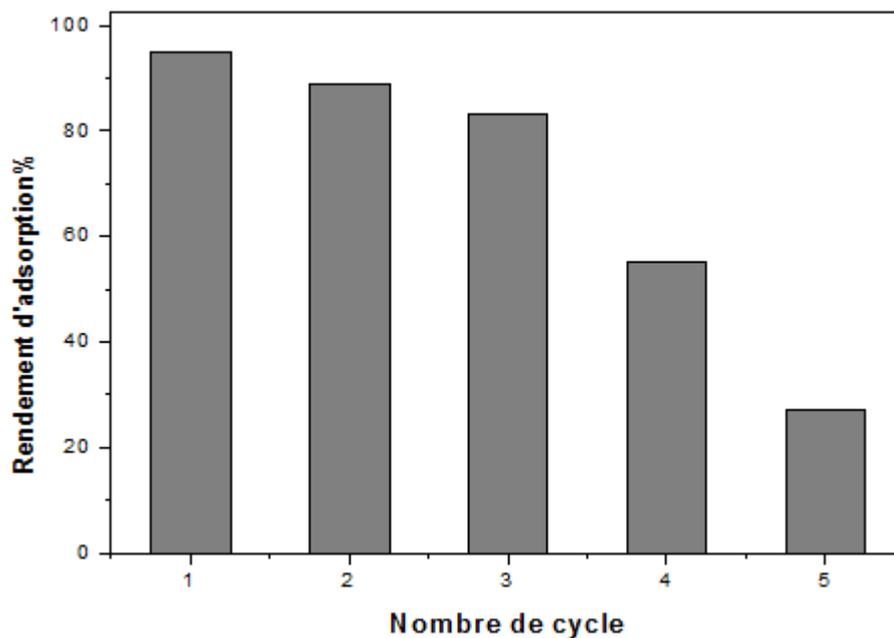
### III.2.9. Etude de la régénération d'oxyde de cérium

Pour la régénération de l'adsorbat  $CeO_2$  saturé en MO, on l'émerge dans une solution d'éthanol dans les conditions expérimentales suivantes:

Concentration initiale (MO :  $C_0 = 50$  mg/L)

Volume de l'éthanol :  $V = 50$ ml et pH libre de MO.

Masse du  $CeO_2$  :  $m = 0.2$  g (1g/L).



**Figure III.16.** Rendement d'adsorption on fonction de nombre des cycles.

Nous remarquons que le  $CeO_2$  régénéré par l'éthanol reste efficace dans les trois premiers cycles (supérieur à 80%) mais, à partir de quatrième cycle une diminution de 55 % jusqu'à 27% pour le cinquième cycle.

## Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudiés l'élimination de MO par le CeO<sub>2</sub> préparé par la méthode sol-gel.

- L'étude cinétique nous a permis de cerner Les conditions optimales de l'adsorption de MO sur le CeO<sub>2</sub> à savoir :
  - ✓ La masse de l'adsorbant 0.05mg (1g/L)
  - ✓ Le pH de la solution =6.3 (pH libre)
  - ✓ La température ambiante
  - ✓ La vitesse d'agitation 500tr/min
- L'étude d'équilibre nous a permis de calculé la quantité adsorbée maximale de MO sur le CeO<sub>2</sub> dans les conditions optimales qui est égale à 40.06mg/g.

### III.3. Etude de la dégradation catalytique de MO

Dans cette partie nous avons fait l'étude de la dégradation catalytique de MO par trois catalyseurs (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, 5%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>), par deux procédés : Fenton hétérogène et photo-Fenton hétérogène.

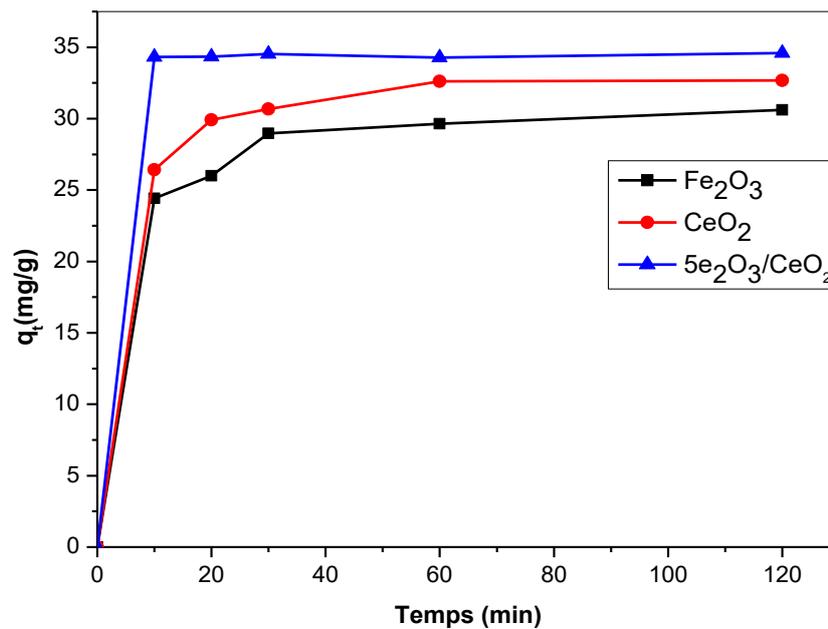
#### III.3.1.Procédé Fenton hétérogène

La dégradation de MO par le procédé Fenton hétérogène dépend de plusieurs paramètres à savoir : le temps d'équilibre d'adsorption et la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### III.3.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre on a fait une étude cinétique d'adsorption de MO sur les trois catalyseurs, selon les conditions suivantes : [MO]=50mg/L, R=1g/L et pH=3.

La figure III.17 présente l'évaluation de la quantité de MO adsorbée sur les trois catalyseurs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; CeO<sub>2</sub> ; 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> en fonction du temps.



**Figure III.17.** Variation de la quantité de MO adsorbé on fonction de temps.

D'après les résultats présentés sur la **figure III.17** nous pouvons constater que pour les trois catalyseurs, la quantité adsorbée croît avec l'augmentation du temps jusqu'à un temps d'équilibre de 1 heure.

Nous avons également appliqué le modèle cinétique de pseudo second ordre pour les trois catalyseurs.

Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.18** et le **tableau III.4**

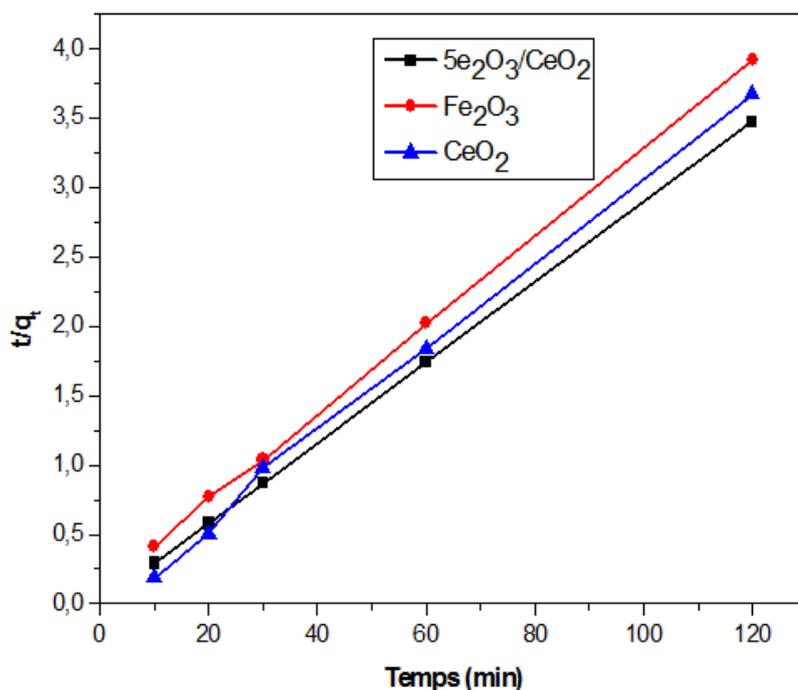


Figure III.18 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Tableau III.4. Paramètres calculés de modèle cinétique de l'adsorption du MO sur les trois catalyseurs

catalyseur	q <sub>e.exp</sub> mg/g	Modèle de pseudo deuxième ordre		
		R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e.cal</sub> (mg/g)
CeO <sub>2</sub>	32	0.999	0.01	33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0.999	0.00976	31
5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	34	0.999	0.00012	34

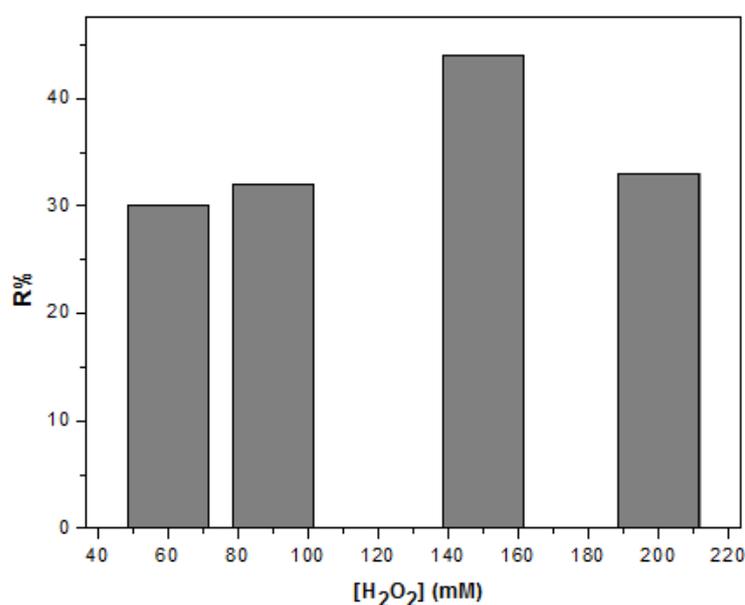
A partir de ces résultats nous constatons que, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de corrélations R<sup>2</sup> qui sont très proches de l'unité.

Donc l'adsorption du MO sur les trois catalyseurs suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre et le temps d'équilibre d'adsorption choisi est de 1h.

### III.3.1.2. Détermination de la concentration optimale de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

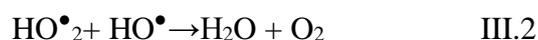
L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'activité catalytique du CeO<sub>2</sub> pour la dégradation du méthyle orange a été étudiée en faisant varier la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la gamme de 60 à 200 mM, avec [MO]=50 mg/L, pH=3 et t<sub>eq</sub>=60min.

Les résultats présentés dans la **figure III.19**, indiquent que la réaction de l'oxydation de MO dépend de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure III. 19.** Rendement de dégradation en fonction de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En effet, l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provoque un accroissement de l'efficacité de décoloration jusqu'à une valeur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 150mM. Ceci dû à l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles d'un côté et la réaction entre les radicaux hydroxyles et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> d'un autre coté selon les réactions suivantes [9] :



Pour la suite de notre travail nous avons choisi la concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est égale à 150mM,

### III.3.2 Cinétique de dégradation de MO par le procédé Fenton hétérogène

Les cinétiques de dégradation catalytique du MO par les différents catalyseurs ( $\text{CeO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ) ont été réalisées dans des conditions suivantes :  $[\text{MO}] = 50\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{Mm}$ ,  $t_{\text{eq}} = 60\text{min}$ .

La figure III.20 met en évidence l'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C_t/C_0$ ) de MO en fonction du temps pour le procédé d'adsorption suivie du procédé d'oxydation catalytique.

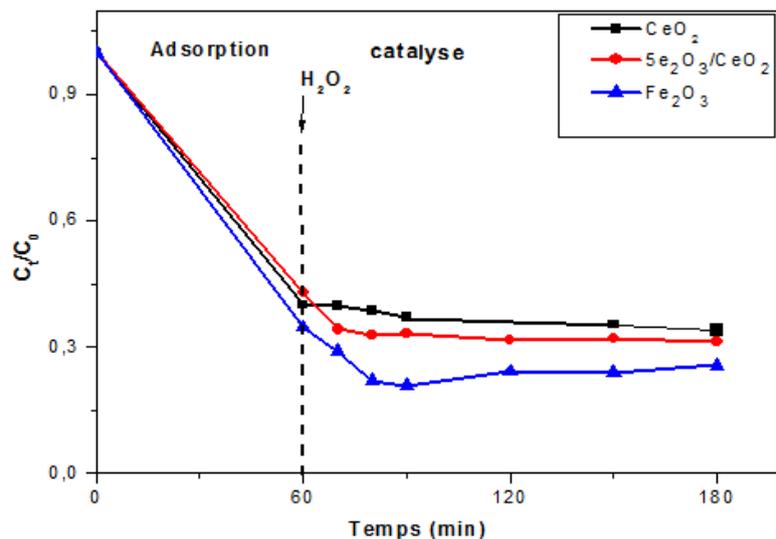


Figure III.20 Effet de type de catalyseur sur la cinétique de dégradation de MO.

Avant de démarrer l'oxydation, l'équilibre d'adsorption a été réalisé 60 minutes. Durant cette phase nous observons une adsorption significative de MO sur les trois catalyseurs avec des rendements très proche de 65% ; 67% et 63% pour le  $\text{CeO}_2$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  respectivement.

Après l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nous observons une dégradation moyenne de 35% avec le catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 25% avec le catalyseur supporté  $5\% \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  et une très faible dégradation avec  $\text{CeO}_2$  6%.

On note que pendant la période de dégradation catalytique l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ne montre pas des produits intermédiaires comme illustré dans La figure A de l'annexe.

A partir de ces résultats, le catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  préparé par la méthode sol-gel est le meilleur pour la dégradation de MO par le procédé Fenton hétérogène.

### III.3.3 Procédé photo-Fenton hétérogène solaire sur $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Avant de réaliser la photocatalyse, une étude d'adsorption du MO sur le catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été réalisée dans les conditions suivantes : une concentration de  $C=50$  mg/L dans un milieu acide  $\text{pH}=3$ , avec un rapport de 1g/L dans l'obscurité jusqu'à un temps d'équilibre de 1h. L'étape de la photocatalyse débute après l'ajoute de 150mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous l'effet des rayons solaire.

La figure III.21 présente l'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C_t/C_0$ ) de MO en fonction du temps pour le procédé d'adsorption à l'obscurité suivie du procédés d'oxydation photocatalytique solaire pour le catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

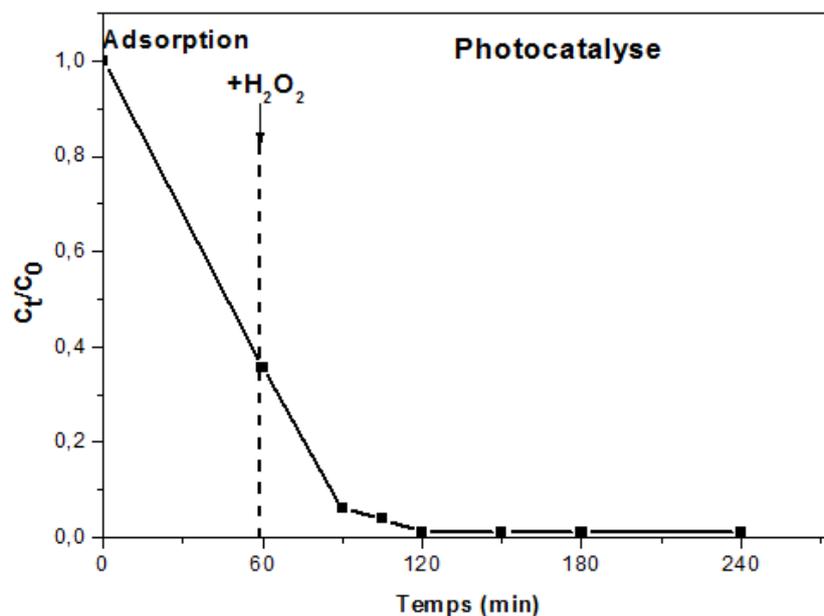
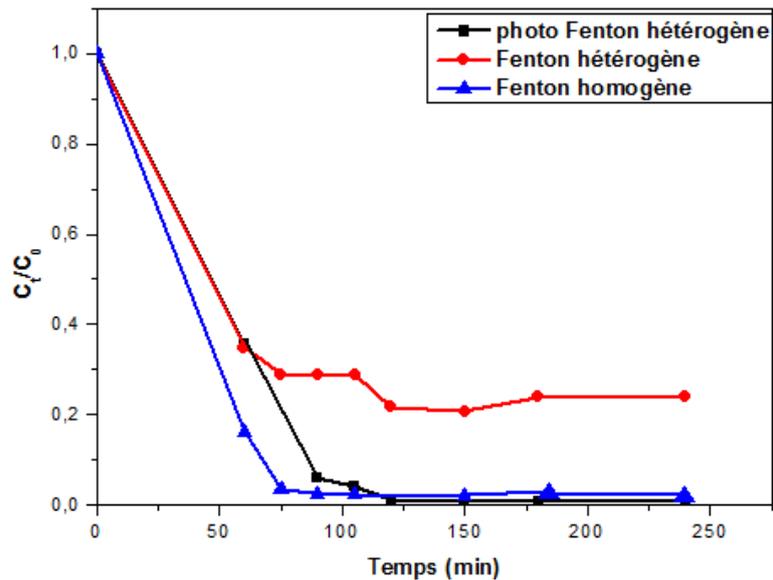


Figure III.21. Couplage adsorption/photocatalyse pour la dégradation du MO sur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Pendant la phase d'adsorption nous observons un rendement d'élimination de 65%. Durant l'étape de la photocatalyse une dégradation complète du MO a été observée pendant le temps de 120 min, ce phénomène peut être expliqué par la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sous l'effet de l'activation soleil, catalyseur et l'oxydant.

Pour termine cette partie, la figure III.22 présente une étude comparative entre les trois procédés réalisés : Fenton homogène, Fenton hétérogène et photo Fenton hétérogène



**Figure III. 22.** Couplage adsorption avec les trois procédés (Fenton, Fenton hétérogène et photo Fenton hétérogène) pour la dégradation du MO sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les résultats de la **figure III.22** confirment que la dégradation de MO par les deux procédés d'oxydations avancées Fenton homogène et photo Fenton hétérogène sont efficaces et donne un bon rendement de 96%.

Une comparaison entre les avantages et les inconvénients des deux POAs en milieu homogène et hétérogène montrent que la catalyse homogène a des inconvénients qui limitent son utilisation par rapport à la catalyse hétérogène :

- Couteuse.
- Séparation difficile de milieu réactionnel.
- Nécessité des traitements de purification.

Par contre la catalyse hétérogène :

- Facile à isoler le catalyseur.
- Thermodynamiquement stable.
- Facile à régénérer.

L'ensemble de ces résultats montre que la photocatalyse hétérogène par notre catalyseur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par la méthode sol-gel était une technique efficace pour la dégradation de méthyle orange.

## Références

- [1] Farahamndjou, M. et al. Synthesis of Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles using simple CO-precipitation method, *Revista mexicana de física*, 2016, 62 , 496-499.
- [2] Tambat, S. et al. Photocatalytic degradation of Milling Yellow dye using sol-gel synthesized CeO<sub>2</sub>, *Materials Research Bulletin*, 2016, 76, 466-472.
- [3] Kumar, P. et al. Heterostructured nanocomposite tin phthalocyanine mesoporous ceria for photoreduction of CO<sub>2</sub> in visible light. *RSC Advances*, 2015, 53, 42414-42421.
- [4] Mohanraj, K . Sivakumar. Synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and copper doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by sonochemical method, *Sains Malaysiana*, 2017, 46 ,1935-1942.
- [5] Mirzaei, A. et al. Synthesis and characterization of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and investigation of electrical properties of fabricated thick films, *Processing and Application of Ceramics*, 2016, 10 , 209–217.
- [6] Bousnoubra, I. *Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésolpourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO*. Thèse de doctorat : Université des Frères Mentouri-Constantine 1, 2017.
- [7] Khelfallah, A. Boukrika, H. *Dégradation des colorants organique par les procédés d'oxydation avancée en systèmes homogène et hétérogène*. Mémoire de master : Université de Jijel, 2019.
- [8] N'guessan, J K. *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. Thèse de doctorat : Université de Toulouse, 2010.
- [9] Majoli, L. *Elaboration, caractérisation et étude des performances de nouveaux adsorbants hydrophobes: application aux atmosphères odorantes et/ou chargées en composés organiques volatils*. Thèse de doctorat : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2005.

---

---

# *Conclusion générale*

---

---

Ce travail a pour objectif l'étude de la séparation de Méthyle orange comme colorant anionique, par deux procédés. Le premier c'est l'adsorption en utilisant un adsorbant solide l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) préparée par la méthode sol-gel et le deuxième est le procédé d'oxydation avancé (Fenton hétérogène et photo Fenton hétérogène solaire) en phase hétérogène en utilisant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  synthétisée par la méthode de sol-gel.

Plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- **Élimination de MO par adsorption sur  $\text{CeO}_2$**

- La capacité d'adsorption du MO sur le  $\text{CeO}_2$  est influencée par l'augmentation de la concentration initiale, la quantité d'adsorbant et la vitesse d'agitation, la diminution de la température et le pH de la solution.
- Le modèle qui décrit mieux la cinétique d'adsorption est le modèle de pseudo second ordre.
- L'allure de l'isotherme d'adsorption de MO sur  $\text{CeO}_2$  rassemble à celle de Type L dans la classification établie par Giles et al.
- Le modèle de Langmuir II modélise mieux l'adsorption du MO sur  $\text{CeO}_2$  avec une capacité maximale égale à 40.06mg/g.
- L'étude thermodynamique de procédé d'adsorption de MO sur le  $\text{CeO}_2$  a montré que le procédé d'adsorption est spontané et exothermique.
- Après quatre cycles d'utilisation, l'adsorbant  $\text{CeO}_2$  restait stable en gardant

Son activité d'adsorption.

- **Dégradation catalytique de MO par différents procédés**

- En milieu hétérogène, les conditions optimales concernant la dégradation de MO par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui donne un bon rendement de dégradation sont:

Concentration initiale de MO ( $C_0=50$  mg/L).

Masse de catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$  g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150$  mM et pH = 3.

- Le modèle cinétique du premier ordre a bien modélisé la cinétique en catalyse hétérogène.
- En milieu homogène, les conditions optimales de la dégradation de MO par le procédé Fenton sont:

Concentration initiale de MO :  $C_0=50$  mg/L.

$[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$  mM,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5$  mM, pH = 3.

- Comme perspectives à ce mémoire de fin d'études, nous proposons :

- Approfondir ce travail en étudiant l'adsorption de MO en mode dynamique.
- Etudier la régénération de CeO<sub>2</sub> par d'autres méthodes.
- Réaliser la caractérisation de notre matériaux préparés par : La BET, La microscopie électronique à balayage (MEB), EDX, et la distribution des pores.
- Tester l'affinité de notre adsorbant par rapport à d'autres polluants organique comme les produits pharmaceutiques et les métaux lourds.
- Approfondir ce travail en étudiant le couplage adsorption/photocatalyse solaire.
- L'association d'autres techniques analytiques (HPLC par exemple) à l'analyse UV-Visible qui est nécessaire à expliquer la dégradation photocatalytique et qui est en même temps capable de proposer des mécanismes réactionnels. Cette même technique (HPLC) pourrait confirmer si la minéralisation du polluant est totale ou partielle.

---

---

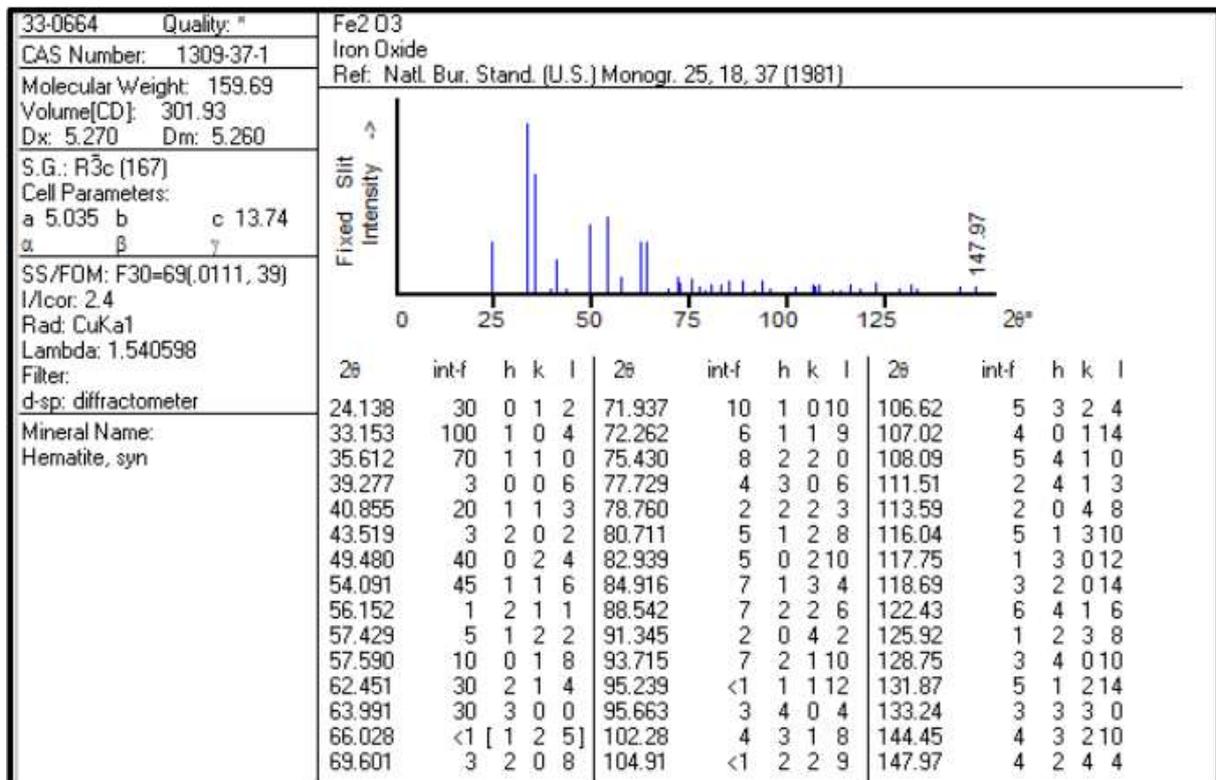
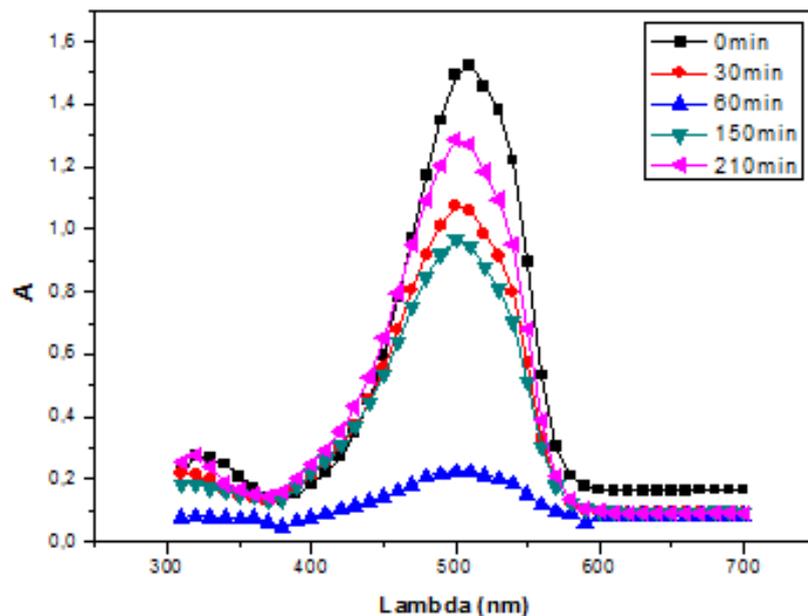
# *ANNEXES*

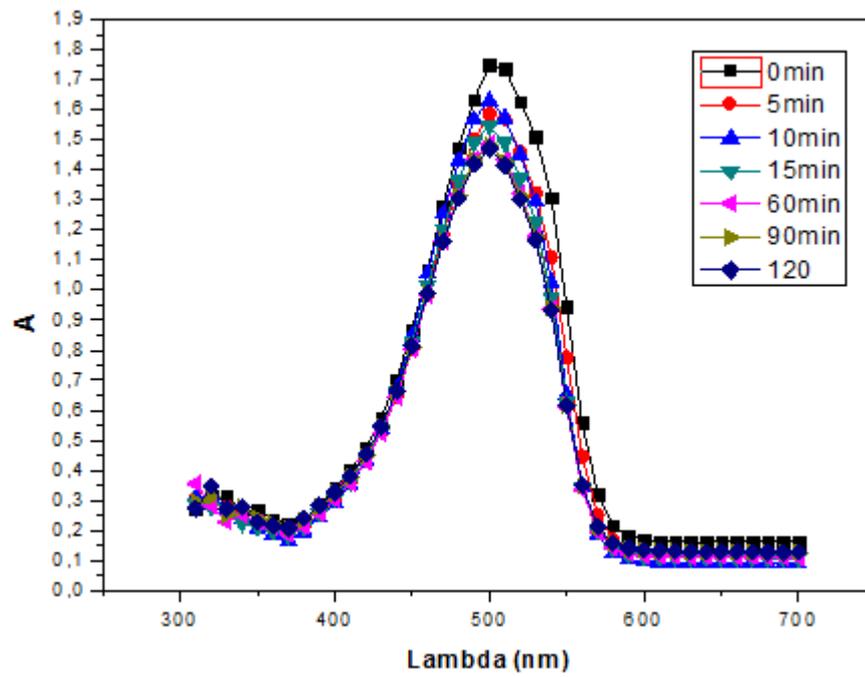
---

---

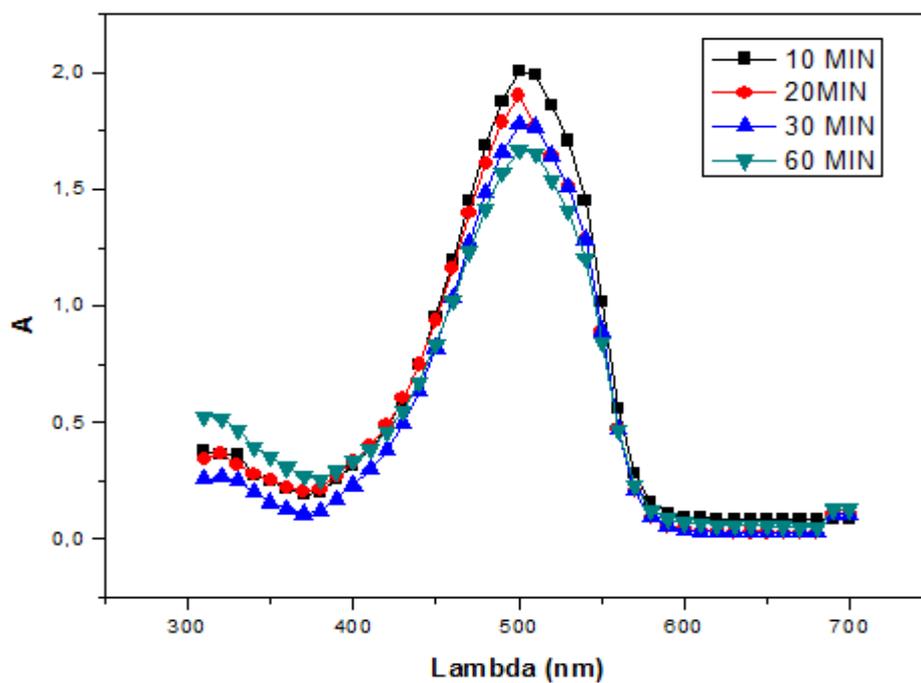
Tableau A.1. Fiche ASTM de CeO<sub>2</sub>

Pattern : 00-034-0394		Radiation = 1.540598		Quality : High		
<b>CeO<sub>2</sub></b>  Cerium Oxide <i>Also called: ceria, Cerianite-(Ce), syn</i>		<b>2<math>\theta</math></b> 28.555 33.082 47.479 56.335 59.087 69.402 76.700 79.070 88.412 95.397 107.265 114.730 117.318 128.393 137.972 141.568	<b>l</b> 100 30 52 42 8 8 14 8 14 11 4 13 6 9 6 5	<b>h</b> 1 2 2 3 2 4 3 4 4 5 5 6 6 8 6 5 6	<b>k</b> 1 0 2 1 2 0 3 2 2 1 4 3 0 2 3 2 3 2	<b>l</b> 1 0 0 1 2 0 1 0 2 1 0 1 0 0 0 3 2
<b>Lattice :</b> Face-centered cubic <b>S.G. :</b> Fm-3m (225)		<b>Mol. weight =</b> 172.12 <b>Volume [CD] =</b> 158.46				
<b>a =</b> 5.41134	<b>Z =</b> 4	<b>Dx =</b> 7.215				
<p>Additional Patterns: See PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390. To replace 00-004-0593. Color: Light gray, yellowish brown. Sample Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Drago, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa. Structures: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299(1) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 38 (1984) CAS Number: 1306-38-3						
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$ 1 <b>Lambda :</b> 1.54060 <b>SS/FOM :</b> F16=130(0.0076,16)		<b>Filter :</b> Monochromator crystal <b>d-sp :</b> Diffractometer				

Figure A.1. Fiche ASTM de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Figure A.2. Spectres d'absorbance de MO lors du processus de sa dégradation par le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figure A.3.** Spectres d'absorbance de MO lors du processus de sa dégradation par le 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>



**Figure A.4.** Spectres d'absorbance de MO lors du processus de sa dégradation par le CeO<sub>2</sub>

## Résumé

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Plusieurs méthodes sont mises en place afin d'éliminer les différents polluants organiques présents dans l'eau.

Ce travail a pour objectif l'étude de la séparation de Méthyle orange, par deux procédés. Le premier c'est l'adsorption en utilisant l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ) préparée par la méthode sol-gel et le deuxième est le procédé catalytique (Fenton hétérogène et photo Fenton hétérogène solaire) en phase hétérogène en utilisant  $Fe_2O_3$  synthétisée par la méthode de sol-gel et le dernier est le procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) en phase homogène.

Les résultats obtenus montrent une adsorption maximale  $q_{max}= 40.06mg/g$ . Un bon taux de dégradation a été obtenu dans les conditions optimales ( $pH=3$ ) par les POAs.

## Summary

Wastewater from the textile industry causes a very serious environmental problem.

Due to their large-scale production and widespread application, synthetic dyes are the source of considerable environmental pollution and represent a very serious risk factor for public health. Several methods are put in place to eliminate the various organic pollutants present in the water.

This work aims to study the separation of Methyl orange, by two processes. The first is adsorption using cerium oxide ( $CeO_2$ ) prepared by the sol-gel method and the second is the catalytic process (heterogeneous Fenton and solar heterogeneous photo Fenton) in heterogeneous phase using  $Fe_2O_3$  synthesized by sol-gel method and the last one is the Fenton process ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) in homogeneous phase.

The results obtained show a maximum adsorption  $q_{max}= 40.06mg/g$ . A good rate of degradation was obtained under optimal conditions ( $pH=3$ ) by advanced oxidation processes.

## ملخص

تعتبر الاصبغة الاصطناعية مصدر تلوث بيئي كبير لذلك تم وضع عدة طرق للتخلص من الملوثات لعضوية المختلفة لموجودة في الماء من بين هذه الطرق نجد عملية الامتزاز وعملية الأكسدة.

يهدف هذا العمل إلى دراسة فصل برتقال المثيل من خلال طريقتين. الأولى هي الامتزاز باستخدام أكسيد السيريوم ( $CeO_2$ ) المحضر بطريقة sol-gel والثانية هي عملية الأكسدة المتقدمة (فنتون غير المتجانسة والفنتون غير المتجانسة الشمسية) باستخدام  $Fe_2O_3$  المركب بطريقة sol-gel وأخرى هي عملية فنتون ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) في مرحلة متجانسة.

النتائج التي تم الحصول عليها تظهر الحد الأقصى للامتصاص  $40.06$  ملغ/غ. تم الحصول على معدل جيد من التحلل في ظل الظروف المثلى ( $pH=3$ ) من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة.