

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIKBENYAHIA- JIJEL



*Faculté des Sciences Exactes et Informatique*

*Département de Chimie*

*Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie*

*Option : Chimie des Matériaux*

## Thème

Etude de l'adsorption d'un colorant sur un  
matériau hybride à base d'oxydes et test  
photocatalytique

*Date de soutenance : 26/06/2023*

### Présentée par:

- ✓ ASSAOUS Meriem
- ✓ BOUNAMES Sara

### Devant le jury :

|                    |                            |              |
|--------------------|----------------------------|--------------|
| KOURAS Sofia       | M.C.A. Université de Jijel | Président    |
| BOUCETTA Farida    | M.A.A. Université de Jijel | Examineur    |
| AKIKA faitma-Zohra | M.C.A. Université de Jijel | Encadreur    |
| ROUIBAH Karima     | M.C.A. Université de Jijel | Co-encadreur |

*Année Universitaire : 2022/2023*



## *Remerciement*

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم <من لا يشكر الناس لا يشكر الله >

En premier lieu, nous remercions Allah le Tout Puissant de nous avoir accordé la santé, la volonté et le courage afin de finaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de chimie de la faculté des sciences exactes et informatique de l'université de Jijel,

Nous tenons à remercier tout particulièrement et chaleureusement **Dr. Akika Fatima Zohra** qui a accepté de nous encadrer. Nous tenons également à lui exprimer toute notre gratitude pour l'aide et la compréhension qu'elle nous a apportée, ainsi qu'à la confiance et la liberté qu'elle nous a toujours accordées pour mener à bien ce travail.

Nous tenons également à remercier vivement **Dr. Rouibah Karima** notre Co-encadreur pour son aide et ses conseils scientifiques.

Nous exprimons notre gratitude au **Dr Kouras Sofia** pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire

Nous tenons aussi à remercier **Dr. Boucetta Farida** d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Enfin, nous tenons également à remercier tous nos collègues de master de Chimie des matériaux, toute la promotion 2023 ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, Sans oublier tous les professeurs, administrateurs et ingénieurs de laboratoire que nous avons rencontré et qui nous ont aidés durant ces cinq années.



*Dédicace*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A mes très chers parents : ma mère et mon père pour leur patience, leur amour,  
leur soutien et*

*Leurs encouragements*

*A ma sœur marwa*

*A mes frères Lokman et ziad*

*A ma cousine (mon binôme) Meriem pour son soutien moral, sa patience et sa  
compréhension*

*Tout au long de ce projet.*

*A mes amies et mes camarades*

*A tous mes enseignants*

*A tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, pour réaliser ce travail*

*A tous les gens qui portent le nom Bounames, Boukenna et Assaous*

*Sara*





## *Dédicace*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :*

*A mes très chers parents ma mère Salima et mon père Ferhate pour leur  
patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements*

*A mon oncle Djamel*

*A mes sœurs Soumaya , Rayane et Lina*

*A mes frères Rachid, nezer et iyad*

*A ma cousine (mon binôme) Sara pour son soutien moral, sa patience et sa  
compréhension*

*tout au long de ce projet.*

*A mes amies et mes camarades*

*A tous mes enseignants*

*A tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, pour réaliser ce travail*

*A tous les gens qui portnt le nom Assaous ,Boukenna et Bounames*



*Meriem*

*Liste des abréviations*

Liste des figures

Liste des tableaux

|                    |   |
|--------------------|---|
| Introduction ..... | 1 |
|--------------------|---|

***Chapitre I******Etude théorique***

|   |    |
|---|----|
| I.1. La pollution.....  | 4  |
| I.1.1. La pollution organique .....                                 | 4  |
| I.1.2. La pollution inorganique .....                               | 4  |
| I.2. Généralités sur les colorants .....                            | 4  |
| I.2.1. Définition des colorants .....                               | 4  |
| I.2.2. Classification des colorants .....                           | 5  |
| I.2.2.1 Colorants naturel .....                                     | 5  |
| I.2.2.2 Colorants synthétiques .....                                | 5  |
| I.2.3 Utilisation des colorants .....                               | 7  |
| I.2.4 Toxicité et impact des colorants.....                         | 8  |
| I.2.5 Méthodes d'élimination des colorants textiles .....           | 8  |
| I.3. Définition de l'adsorption .....                               | 9  |
| I.3.1. Principe de l'adsorption .....                               | 9  |
| I.3.2 Type d'adsorption .....                                       | 9  |
| I.3.2.1 Adsorption chimique ou chimisorption .....                  | 9  |
| I.3.2.2. Adsorption physique ou physisorption .....                 | 10 |
| I.3.3. Capacité d'adsorption .....                                  | 10 |
| I.3.4 Mécanisme d'adsorption .....                                  | 10 |
| I.3.5. Les isothermes d'adsorption .....                            | 11 |
| I.3.6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption .....               | 12 |
| I.3.7. Facteurs influençant l'adsorption .....                      | 12 |
| I.4. La photocatalyse .....   | 13 |
| I.4.1. Définition de la photocatalyse hétérogène .....              | 13 |
| I.4.2. Principe de la photocatalyse hétérogène .....                | 14 |
| I.4.3. Equations de la photocatalyse hétérogène .....               | 14 |
| I.4.4. Choix du photocatalyseur.....                                | 15 |
| I.4.5. Les paramètres influencent la photocatalyse hétérogène ..... | 15 |

|   |    |
|---|----|
| I.4.6. Application de la photocatalyse hétérogène .....                                       | 15 |
| I.4.7. Les avantages de la photocatalyse hétérogène .....                                     | 15 |
| I.5. Généralités sur les spinelles .....  | 16 |
| I.5.1. Structure du spinelle.....   | 16 |
| I.5.2. Les spinelles supportés.....   | 16 |
| I.5.3 Synthèse des spinelles massiques et supportées .....                                    | 18 |
| I.5.4 Propriétés des spinelles .....  | 18 |
| I.5.5 Domaines d'application des oxydes de type spinelle AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ..... | 19 |
| I.5.6. Notion de semi-conducteur .....  | 19 |
| I.5.7. Différents types des semi-conducteurs .....  | 20 |
| Références.....   | 21 |

## **Chapitre II**

### ***Méthodes et procédures expérimentales***

|   |    |
|---|----|
| II.1.Introduction .....   | 27 |
| II.2.Produits utilisés .....  | 27 |
| II.3 Méthode de synthèse des catalyseurs .....                      | 27 |
| II.3.1 Protocole de synthèse des catalyseurs massiques .....        | 27 |
| II.3.2. Synthèse des catalyseurs supportés.....                     | 29 |
| II.4. Etude spectrochimique .....                                   | 30 |
| II.4.1 Le polluant étudié .....                                     | 30 |
| II.4.2 Préparation de la solution mère du rouge Congo.....          | 30 |
| II.4.3 Spectre d'adsorption UV visible et Courbe d'étalonnage ..... | 31 |
| II.4.5 Etude de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo .....      | 31 |
| II.4.6 Etude des isothermes d'adsorption de RC .....                | 32 |
| II.5. L'influence de quelques paramètres .....                      | 32 |
| II.5.1 Influence de la quantité de catalyseur .....                 | 32 |
| II.5.2 L'effet de la concentration initiale du colorant.....        | 33 |
| II.5.3. L'influence de pH .....                                     | 33 |
| II.6. Dégradation photocatalytique sous lumière solaire .....       | 33 |
| II.7 Les techniques de caractérisations .....                       | 34 |
| II.7.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....                        | 34 |
| II.7.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....                        | 35 |
| II.7.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....             | 35 |
| II.7.4 Réflectance diffuse et mesure du gap optique .....           | 36 |

|  |    |
|--|----|
| II.7.5. L'analyse BET .....                      | 36 |
| II.7.6. Le point de charge nulle.....            | 36 |
| II.7.7 Spectrophotométrie UV-Visible .....       | 37 |
| Figure II.6 : spectrophotomètre UV-Visible ..... | 37 |
| Références.....                                  | 38 |

### ***Chapitre III***

#### ***Résultats et discussion***

|  |    |
|--|----|
| III.1.Introduction .....   | 39 |
| III.2.Caractérisations des catalyseurs .....                           | 39 |
| III.2.1.Caractérisation par diffraction des rayons X .....             | 39 |
| III.2.2Caractérisation par l'infrarouge (FTIR) .....                   | 41 |
| III.2.3. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....    | 42 |
| III.2.4. Mesure du gap optique .....                                   | 42 |
| III.2.5.Mesure de la surface spécifique par la méthode BET .....       | 44 |
| III.2.6.Le point de charge nulle .....                                 | 45 |
| III.3. Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur les catalyseurs ..... | 45 |
| III.4. L'influence des paramètres sur l'adsorption .....               | 47 |
| III.4.1. L'influence de pH .....                                       | 47 |
| III.4.2. Influence du rapport solide/liquide .....                     | 47 |
| III.5. Les isothermes d'adsorption du Rouge Congo .....                | 48 |
| III.5.1. Type d'isotherme .....  | 48 |
| III.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....                | 50 |
| III.6. Photodégradation du RC sous irradiation solaire .....           | 52 |
| Références.....  | 53 |
| Conclusion générale .....  | 54 |

*Liste des abréviations*

|  |  |
|--|--|
| <b>RC :</b>                              | Rouge Congo.   |
| <b>CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K :</b> | CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> supporté sur le kaolin.               |
| <b>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K :</b> | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> supporté sur le kaolin.               |
| <b>KT2 :</b>                             | kaolin de Tamazert   |
| <b>SC :</b>                              | semi-conducteur  |
| <b>C<sub>0</sub> :</b>                   | concentration initiale du substrat (mg/L).                             |
| <b>C<sub>t</sub> :</b>                   | concentration à l'instant t (mg/L).                                    |
| <b>V :</b>                               | volume de la solution (L).   |
| <b>m :</b>                               | masse du support   |
| <b>q<sub>t</sub> :</b>                   | capacité d'adsorption du support (mg/g).                               |
| <b>q<sub>e</sub> :</b>                   | Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).      |
| <b>q<sub>m</sub> :</b>                   | capacité maximal d'adsorption.   |
| <b>Q<sub>ads</sub> :</b>                 | quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)                                 |
| <b>R(%) :</b>                            | rendement  |
| <b>BV :</b>                              | bande de valence.  |
| <b>BC :</b>                              | bande de conduction.   |
| <b>e<sup>-</sup> :</b>                   | électron.  |
| <b>h<sup>+</sup> :</b>                   | trou .   |
| <b>λ<sub>max</sub> :</b>                 | la longueur d'onde maximal (nm).                                       |
| <b>R<sup>2</sup> :</b>                   | coefficient de corrélation.  |
| <b>UV :</b>                              | ultra –violet.   |
| <b>DRX :</b>                             | diffraction des rayons X.  |
| <b>MEB:</b>                              | Microscopie électronique à balayage                                    |
| <b>FTIR :</b>                            | Infrarouge à transformée de Fourier.                                   |
| <b>K<sub>f</sub> :</b>                   | Constante de Freundlich (L.mg <sup>-1</sup> ).                         |
| <b>K<sub>L</sub> :</b>                   | constante de Langmuir (L.mg <sup>-1</sup> ).                           |
| <b>α :</b>                               | coefficient d'absorption optique en fonction de (λ. m <sup>-1</sup> ). |
| <b>h :</b>                               | Constante de plank (J.S).  |
| <b>E:</b>                                | énergie (J).   |
| <b>E<sub>g</sub> :</b>                   | énergie de gap (eV).   |

## Liste des figures

**Chapitre I****Etude théorique**

|  |    |
|--|----|
| Figure I.1 : Exemple de groupe chromophore et autochrome dans un colorant .....                                | 5  |
| Figure I.2. : phénomène d'adsorption et désorption .....   | 9  |
| Figure I.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....           | 11 |
| Figure I.4 : principaux types de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution ..... | 12 |
| Figure I.5.: Principe général de la photocatalyse hétérogène .....   | 15 |
| Figure I.6: la structure spinelle $AB_2O_4$ .....  | 16 |
| Figure I.7: Le kaolin de Tamazert (KT2).....   | 17 |
| Figure I.8 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériau .....                                    | 20 |

**Chapitre II****Méthodes et procédures expérimentales**

|   |    |
|---|----|
| Figure II.1 : Protocole de synthèse des catalyseurs massiques.....  | 28 |
| Figure II.2 : Synthèse des catalyseurs supportés .....  | 29 |
| Figure II.3: (a) spectre UV-visible(b) courbe d'étalonnage à pH naturel et température ambiante d'une solution du Rouge Congo $C_0=30\text{mg/L}$ ..... | 31 |
| Figure II.4 : plans réticulaires .....  | 34 |
| Figure II.5: Schéma explicatif du principe physique du MEB .....  | 35 |
| Figure II.6 :spectrophotomètre UV-Visible .....   | 37 |

**Chapitre III****Résultats et discussion**

|  |    |
|--|----|
| Figure III.1 : Diagramme de diffraction des RX de : $ZnAl_2O_4$ , $ZnAl_2O_4/\text{kaolin}$ et $CuAl_2O_4$ , $CuAl_2O_4/K$ et Kaolin .....   | 39 |
| Figure III.2 : Agrandissement de l'intervalle $[25-60^\circ]$ des spectres DRX. ....   | 40 |
| Figure III.3. Diagramme de diffraction des RX de $CaFe_2O_4$ .....   | 40 |
| Figure III.4 : (a) spectres IR du spinelle $ZnAl_2O_4$ massique et supportés sur kaolin, (b) spectre IR de $CuAl_2O_4$ et $CuAl_2O_4/\text{kaolin}$ et (c) spectre IR de $CaFe_2O_4$ ..... | 41 |
| Figure III.5 : Micrographie MEB de : (a) $CuAl_2O_4$ et (b) $ZnAl_2O_4$ .....  | 42 |
| Figure III. 6: Spectres de réflectance et types de transitions des semi-conducteurs.....   | 44 |
| Figure III.7 : Détermination du point de charge nulle pour $CaFe_2O_4$ . ....  | 45 |
| Figure III.8: Rendement d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs à pH naturel et température ambiante avec $C_0=30\text{mg/L}$ .....  | 46 |

|   |    |
|---|----|
| Figure III.9 : Effet du PH sur l'adsorption du RC sur $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .....                   | 47 |
| Figure III.10 : Effet du rapport (S/L) sur l'adsorption du RC sur les trois catalyseurs massiques ..... | 47 |
| Figure III.11 : Effet du concentration initial sur l'adsorption du RC sur tous les catalyseurs .....    | 48 |
| Figure. III.12: Isothermes d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs .....                            | 49 |
| Figure III.13: Modélisation selon Langmuir et Freundlich du (RC) sur tous les catalyseurs               | 51 |
| Figure III.14: Photodégradation du RC par $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ sous irradiation solaire.....       |    |

Liste des tableaux

*Chapitre I*

*Etude théorique*

|  |    |
|--|----|
| Tableau I.1 : les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile..... | 7  |
| Tableau I.2 : comparaison des deux types d'adsorption .....  | 10 |
| Tableau I.3.: les modèles d'isotherme d'équilibre appliqués pour l'adsorption .....                | 12 |
| Tableau I.4: Composition minéralogique du kaolin. ....   | 18 |

*Chapitre II*

*Méthodes et procédures expérimentales*

|   |    |
|---|----|
| Tableau II.1 : Produits utilisés .....                              | 27 |
| Tableau II.2 : les propriétés physicochimiques du Rouge Congo ..... | 30 |

*Chapitre III*

*Résultats et discussion*

|   |    |
|---|----|
| Tableau III .1 : Valeurs du gap optique e type de transition de tous les catalyseurs. ....      | 44 |
| Tableau III.2 : Résultat de surface spécifique et le volume des pores des composés .....        | 44 |
| Tableau III.3 : Paramètresde la modélisations d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs. .... | 52 |

---

---

# *Introduction Générale*

---

---

L'eau est un élément précieux et indispensable à la vie des humains et des animaux pour mener à bien leurs activités. Elle couvre les deux tiers de la terre, et elle est considérée comme une énergie renouvelable et non polluante, elle doit donc être préservée.

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, etc...) ou agricole (pesticides, engrais, etc...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les colorants, qui sont largement utilisés dans l'industrie à travers le monde (l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile). Cette utilisation massive de colorants menace dangereusement la qualité des eaux et l'environnement en général [2]. Le *Rouge Congo* est un exemple type, c'est un colorant (azoïque) récalcitrant, largement utilisé dans l'industrie du textile. Il est très toxique et peut provoquer des problèmes sur la santé humaine très graves.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt, et une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants [3].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, les techniques d'oxydations avancées, qui constituent actuellement l'une des voies efficaces permettant la destruction totale, voire partielle des polluants organiques. Ils ont montré leur efficacité, notamment la photocatalyse, qui a fait l'objet de nombreuses études [4].

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes [5] dont les oxydes de type spinelle, en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation et leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, ferroélectriques, catalytiques, optiques et magnétiques.

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés notamment à l'étude de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur des semi-conducteurs massiques à savoir :  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et supporté sur le kaolin ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Kaolin}$ ) préparées respectivement par la méthode sol-gel et imprégnation. Puis nous avons mené quelques tests de dégradation photo catalytique sous irradiation solaire.

Et c'est pourquoi notre manuscrite s'organise comme suit :

- ✓ **Le premier chapitre** est une synthèse bibliographique ; il rassemble les principes de bases sur les colorants, l'adsorption, la photo catalyse hétérogène, et en fin les spinelles massiques et supportés.
- ✓ **Le deuxième chapitre** décrit toutes les méthodes et les procédures expérimentales que nous avons utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de nos matériaux. La partie photochimique présente les protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption du Rouge Congo sur nos photo catalyseurs, ainsi que quelques facteurs influençant ce phénomène.
- ✓ **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant la structure de nos catalyseurs, l'étude et la modélisation des isothermes d'adsorption ; puis la dégradation photocatalytique du Rouge Congo sous irradiation solaire.

Enfin, nous avons clôturé ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives qui feront suite à ce travail.

## **Références**

- [1] Amirouche, L. (2011). Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes (Mémoire Magister, UMMTO).
- [2] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied clay science*, 20(6), 295-300.
- [3] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- [4] Saidi, F. Z. (2013). Elimination du Bleu de Méthylène par des procédés d'oxydation Avancée. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.
- [5] Abazari, R., & Sanati, S. (2013). Perovskite LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nano-reactors in the presence of aerosol-OT: morphology, crystal structure, and their optical properties. *Super lattices Microstructures*, 64, 148-157.

---

---

*Chapitre I :*

*Etude théorique*

---

---

## **I.1. La pollution :**

La pollution est définie comme une dégradation ou une perturbation du milieu, qui résulte en général de l'apport de la matière ou des substances exogènes. Ses effets peuvent être modificateurs ou destructeur vis-à-vis du fonctionnement du milieu, selon la nature ou la quantité du polluant [1]. Par exemple : la pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [2].

On peut classer la pollution en deux catégories :

### **I.1.1 La pollution organique :**

Elle est causée principalement par les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et pesticides, et représente ainsi, la première cause de pollution des ressources en eaux

### **I.1.2 La pollution inorganique :**

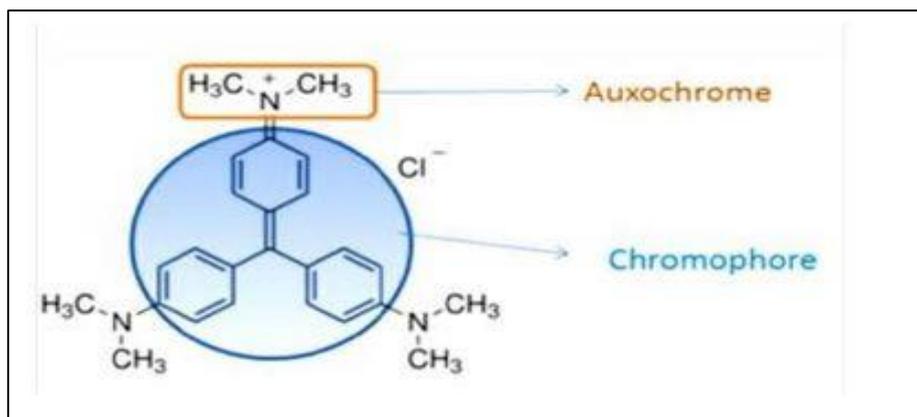
Elle est causée essentiellement par les métaux lourds et les autres polluants inorganiques tels que les acides minéraux, les composés métalliques, les sels inorganiques, les métaux avec des composés organiques sous forme de complexes [3], les sulfates et les cyanures [4].

## **I.2 Généralités sur les colorants**

### **I.2.1 Définition des colorants :**

En général, un colorant est un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [5]. Il est défini aussi comme étant une entité chimique, capable d'absorber le rayonnement de la lumière dans le spectre visible (de 400 à 750 nm). Il possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation sur un support (**figure I.1**).

Les chromophores peuvent être des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Ainsi, la coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [6].



**Figure I.1 :** Exemple de groupe chromophore et auxochrome dans un colorant [7]

## I.2.2 Classification des colorants :

Les colorants sont classés en naturels et synthétiques

### I.2.2.1 Colorants naturel :

Le colorant naturel, comme son nom l'indique, est une substance colorée obtenue à partir d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal, les plus connus étant la chlorophylle qui donne la couleur verte, la betterave, le charbon médicinal qui donne la couleur noire. La riboflavine, qui donne au beurre et à la margarine une couleur jaune-blanc [8].

### I.2.2.2 Colorants synthétiques :

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, ont débouché sur la fabrication de nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [8].

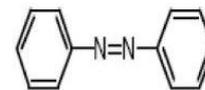
Mais de point vue industriel, la classification des colorants est basée sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [9].

#### A. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore et on distingue [10] :

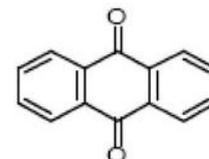
✓ **Les colorants azoïques :**

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



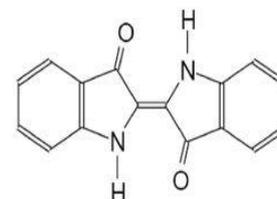
✓ **Les colorants anthraquinoniques :**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



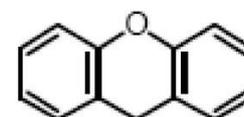
✓ **Les colorants indigoïdes :**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



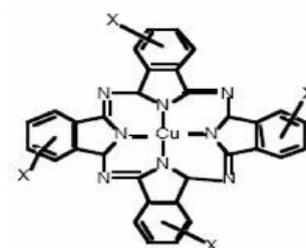
✓ **Les colorants xanthène :**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie



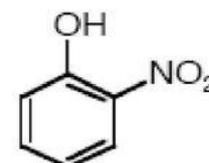
✓ **Les phtalocyanines :**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



✓ **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée



par la présence d'un groupe intro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

### B. Classification tinctoriale :

Si le fabricant de colorants s'intéresse à la classification chimique, le teinturier préfère la classification par domaine d'application. Il est ainsi informé sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres et du type de fixation. On distingue alors, différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (**Tableau I.1**) [11].

**Tableau I.1** : les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [12]

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

### I.2.3 Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable et un secteur capital de la chimie, car de nombreux produits industriels peuvent être colorés ; on les trouve principalement comme :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).

- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc... [13].

#### **I.2.4 Toxicité et impact des colorants :**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables, et leur utilisation fréquente a non seulement un effet sur l'environnement, mais aussi sur la santé humaine et animale.

- **Toxicité sur la santé humaine :**

Plusieurs travaux de recherches faisant l'objet des effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont montré qu'ils [14] :

- ✓ Provoquent des irritations de la peau.
- ✓ Produisent de l'eczéma, l'ulcère et des réactions allergiques.
- ✓ Entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie
- ✓ Sont mutagènes et Génotoxiques
- ✓ Inhibent ou altèrent certains enzymes

- **Leurs impacts environnementaux :**

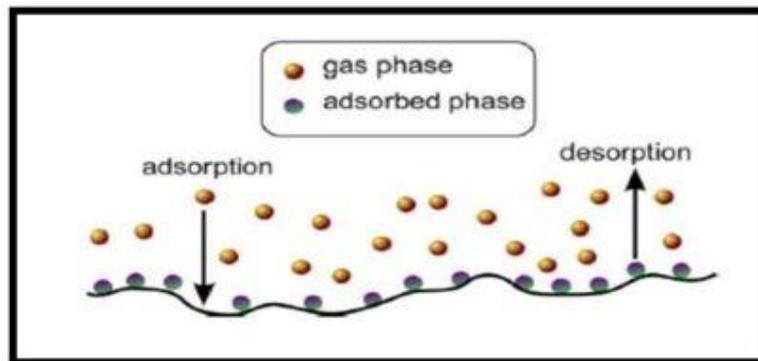
La production et l'utilisation des colorants et pigments de synthèse génèrent des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique [15]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes ; etc...) [16].

#### **I.2.5 Méthodes d'élimination des colorants textiles :**

- ❖ Méthodes physiques : comme l'adsorption et la filtration sur membrane [17].
- ❖ Méthodes chimiques : comme les procédés classiques d'oxydation chimique et les procédés d'oxydation avancée (POA).
- ❖ Méthodes biologiques : comme l'aérobique (l'oxygène) et anaérobique (l'absence de l'oxygène) [18].

### I.3.Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des molécules gazeuses ou liquides adhèrent aux surfaces solides des adsorbants après différents processus plus ou moins intenses(**figureI.2**). Le phénomène inverse, où les molécules se séparent, est appelé désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit chaque fois qu'une surface solide entre en contact avec un gaz ou un liquide. En général, on appelle la molécule adsorbée "adsorbat" et le solide sur lequel la molécule est adsorbée "adsorbant" [19].



**Figure I.2.** : phénomène d'adsorption et désorption [20]

### I.3.1Principe de l'adsorption :

L'adsorption dans le traitement de l'eau est basée sur les propriétés de certains matériaux (adsorbants) à adhérer à leurs surfaces externes et internes, à travers le réseau de pores et de vides à l'intérieur de l'adsorbant, des solutés (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc...), qui représentent des impuretés dans l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique ou encore spécifique [21].

### I.3.2Type d'adsorption :

#### I.3.2.1Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique, également appelée adsorption activée ou chimisorption diffère considérablement de l'adsorption physique. Il consiste en la formation des liaisons chimiques à haute énergie de l'ordre de (de 25 à 400 kcal/mol) entre les composés ionisables et les groupements fonctionnels présents à la surface des adsorbants. La chaleur d'adsorption est environ dix fois supérieure à celle de la physisorption. De plus, le processus est sélectif et souvent irréversible. Dans ce cas, la désorption est très difficile (présence d'une forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant) [22].

### I.3.2.2 Adsorption physique ou physisorption :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique a lieu à basse température. Molécules adsorbées sur plusieurs couches avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [23]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van Der Waals (**Tableau I.2**) [24,25].

**Tableau I.2** : comparaison des deux types d'adsorption [26]

| propriétés               | physisorption                 | chimisorption             |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Liaisons                 | Van Der waals                 | chimique                  |
| Température du processus | Relativement basse            | Plus élevée               |
| Chaleur d'adsorption     | 1 à 10 kcal.mol <sup>-1</sup> | >10kcal.mol <sup>-1</sup> |
| Processus de désorption  | facile                        | Difficile                 |
| cinétique                | Très rapide                   | lente                     |
| Formation des couches    | multicouches                  | monocouche                |
| réversibilité            | réversible                    | irréversible              |

### I.3.3. Capacité d'adsorption :

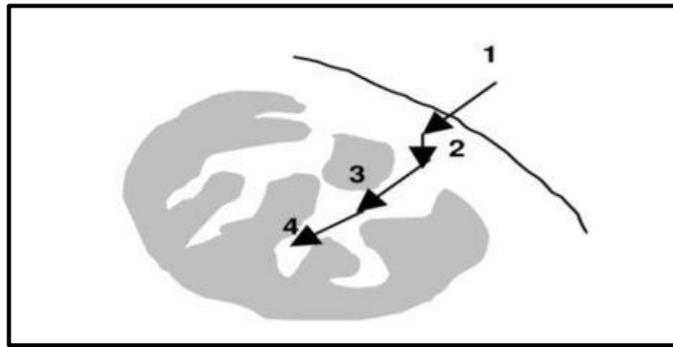
La capacité d'adsorption est la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de masse d'adsorbant à une température donnée [27]. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot v}{m} \dots \dots \dots (I.1)$$

$q_t$  : capacité d'adsorption du support (mg/g),  $C_0$  : concentration initiale du substrat (mg/L) à  $t=0$ ,  $C_t$  : concentration à l'instant  $t$  (mg/L),  $V$  : volume de la solution(L) et  $m$  : masse du support (g).

### I.3.4 Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. (**La figure I.3**) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [28].



**Figure I.3 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [29]

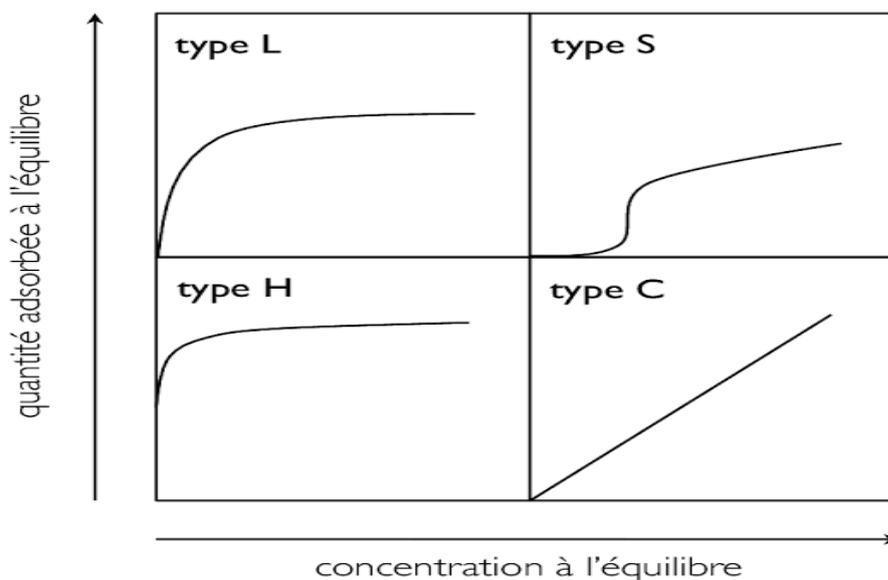
Le soluté va donc passer par les étapes suivantes [30] :

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

### I.3.5 Les isothermes d'adsorption :

Les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles en quatre types principaux (**figure I.4**) : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [31].

- **Les isothermes de type S** : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés.
- **Les isothermes de type L** : modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Les isothermes de type H** : Il ne part pas de zéro mais a une valeur positive, indiquant une affinité élevée et signifiant qu'à de faibles concentrations, l'adsorption est complète.
- **Les isothermes de type C** : Sont droites, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre solvant et soluté pour la position de l'adsorbant.



**Figure I.4** : principaux types de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution [31]

### I.3.6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux et gazeux, les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

**Tableau I.3** : les modèles d'isotherme d'équilibre appliqués pour l'adsorption [32]

| Isotherme   | Forme non linéaire   | Forme linéaire  |
|-------------|--|---|
| Langmuir I  | $q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$  | $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \cdot \frac{1}{c_e}$ |
| Langmuir II | $q_m$ : capacité maximale d'adsorption<br>$b$ : constante de Langmuir      | $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e$               |
| Freundlich  | $q = k_f c_e^{\frac{1}{n_f}}$<br>$k_f$ et $n_f$ : constantes de Freundlich | $\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln c_e$                           |

### I.3.7. Facteurs influençant l'adsorption :

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires [32] :

**a) Facteurs liés à l'adsorbant :**

- La nature des groupements fonctionnels.
- La surface spécifique.
- La distribution des diamètres des pores.

**b) Facteurs liés à l'adsorbat :**

- La solubilité de l'adsorbat.
- La polarité.
- La masse molaire.
- La taille des particules.

**c) Facteurs liés aux conditions opératoires :**

- Le pH.
- La température du milieu.
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu.

**I.4. La photocatalyse :**

La photocatalyse est une photodégradation en présence d'un catalyseur. Elle peut être homogène c'est-à-dire que les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, ou hétérogène, et dans ce cas, le catalyseur est solide. Et notre attention sera portée sur la photocatalyse hétérogène [33].

**I.4.1. Définition de la photocatalyse hétérogène :**

La photocatalyse fait partie des procédés d'oxydation avancées (POA). Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [34-35]. La photocatalyse hétérogène implique des photo réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur [36].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [37] :

- ✓ Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.

- ✓ Adsorption d'au moins d'un réactif.
- ✓ Réaction en phase adsorbée.
- ✓ Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- ✓ Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

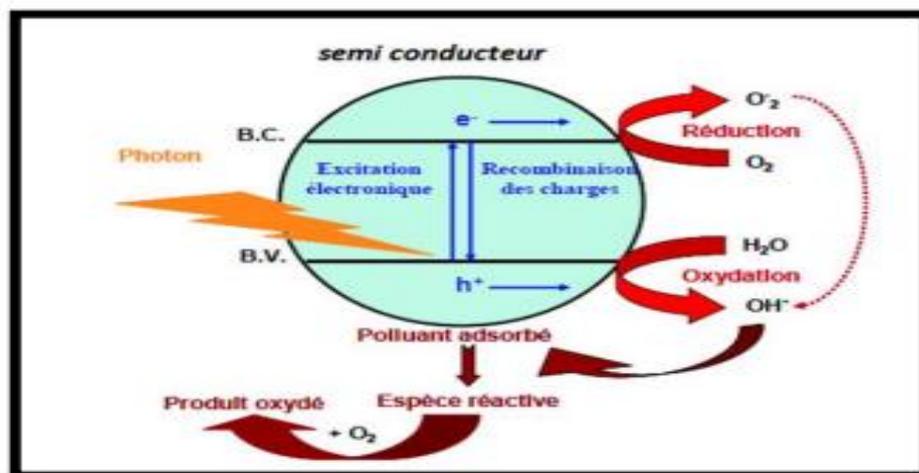
#### I.4.2. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photo-catalyse repose sur le principe d'excitation d'un semi-conducteur par une irradiation lumineuse possédant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap optique ( $E_g$ ), ce qui va permettre à un électron ( $e^-$ ) originaire de la bande de valence (BV) de se déplacer vers la bande de conduction (BC), générant un trou ou hole ( $h^+$ ) dans la BV. Les électrons et les trous photo générés vont entrer en réaction avec  $O_2$  et  $H_2O$  pour former respectivement les radicaux superoxydes  $O_2^{\cdot-}$  et hydroxyle  $\cdot OH$ . Ces radicaux vont alors réagir avec le polluant pour le minéraliser. Ce procédé permet la dégradation de nombreuses molécules. Le processus est présenté ci-dessous (Figure I.5) [38].

Ces deux porteurs de charges peuvent soit :

- ✓ Se recombiner en dégageant de la chaleur.
- ✓ Se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface de semi-conducteur.

#### I.4.3. Equations de la photocatalyse hétérogène :



**Figure I.5:** Principe général de la photocatalyse hétérogène [39]**I.4.4. Choix du photocatalyseur :**

Les semi-conducteurs tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$  ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Le choix d'un photocatalyseur dépend de [40] :

- Sa stabilité et sa résistance en milieu corrosifs.
- Son activité importante.
- Sa grande sélectivité.
- Son coût raisonnable.
- Doit avoir un aspect non toxique.

**I.4.5. Les paramètres influençant la photocatalyse hétérogène :**

Parmi les facteurs influençant la dégradation photo-catalytique, nous pouvons citer [41] :

- La présence des accepteurs d'électrons ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ...).
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale en polluant.
- Le flux lumineux.
- La température.
- La présence d'ions en solution.

**I.4.6. Application de la photocatalyse hétérogène [42]**

- Purification de l'eau et de l'air.
- Le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments).
- Élimination des odeurs.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.

**I.4.7. Les avantages de la photocatalyse hétérogène [43] :**

- Installation simple.
- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et autres espèces.

- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Elle est efficace pour des faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

### I.5. Généralités sur les spinelles :

Le Spinnelle est un composé minéral naturel ou synthétique de formule  $AB_2X_4$  où A et B sont des cations et X est l'anion. Il peut exister sous plusieurs formes en changeant les cations (Mg, Fe, Al, Cr) ou les anions (O, S, Se, Te), il peut être aussi sous forme d'oxyde, sulfure ou séléniure [44].

#### I.5.1. Structure du spinelle :

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [45]. Les spinelles sont de formule générale  $AB_2X_4$ , où A et B représentent les cations divalent et trivalent respectivement et X un anion. La maille se compose d'anions  $O^{2-}$  qui forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les autres cations ( $A^{2+}$  et  $B^{3+}$ ) définissent les sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par A ou Td et les sites octaédriques par B ou Oh. La maille unitaire est rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$  [46]. La maille conventionnelle contient 8 mailles primitives (**figure I.6**), la plus petite maille cubique contient 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ , c'est-à-dire on divise la maille de paramètre a en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ .

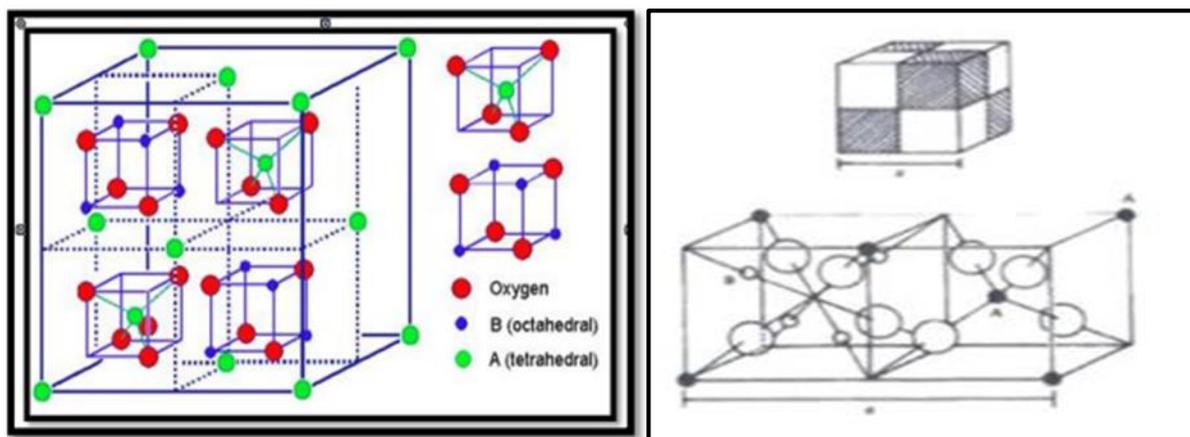


Figure I.6: la structure spinelle  $AB_2O_4$  [47]

#### I.5.2. Les spinelles supportés :

C'est l'assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscible, ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. Il est constitué de grains d'un support

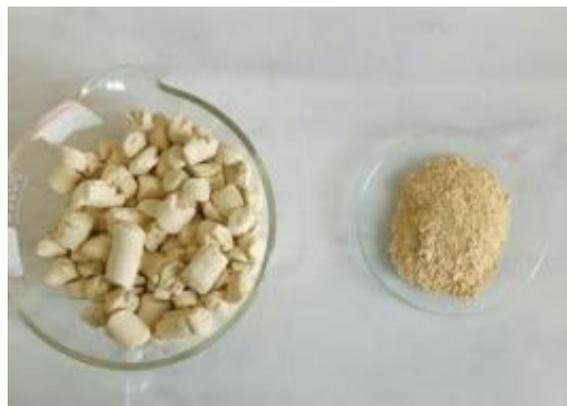
pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. On peut autrement dire qu'ils se composent d'une phase active (responsable de la réaction) déposée à la surface d'un support. [48]

Le choix du support (Natural ou synthétique) est aussi important que celui du métal ou du matériau. Il présente de nombreux avantages, ainsi, il facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique.

Nous avons choisi le kaolin de Tamazert. Il est défini comme : "une roche sédimentaire caractérisée par une teneur significative en minéraux de la famille de la kaolinite". La forme hydratée de la kaolinite ( $Al_4(OH)_8Si_4O_{10} (H_2O)_2$ ) [49]. La dénomination commerciale de ce composé est KT2 (**Figure I.7**). La composition minéralogique du kaolin est également représentée dans le (**Tableau I.4**)

Afin d'être utilisé comme adsorbant, le kaolin a subi les traitements physiques suivants [50] :

- Séchage à l'aide d'une étuve de type Memmert à 110°C.
- Broyage à l'aide d'un broyeur électrique de type Rescht PM 100.
- Tamisage à l'aide de tamis de diamètre précis (0.06 mm).
- Stockage dans un dessiccateur.



**Figure I.7:** Le kaolin de Tamazert (KT2).

**Tableau I.4:** Composition minéralogique du kaolin [50].

| composé   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Perte au feu |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|--------------|
| %en poids | 49.30            | 33.5                           | 1.95                           | 0.24             | 0.08 | 0.40 | 2.75             | 0.09              | 10.50        |

Les oxydes mixtes sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions. Les oxydes métalliques sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents [51].

- Dans ce travail on se propose d'étudier les oxydes suivants : CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K et CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K.

### I.5.3 Synthèse des spinelles massiques et supportées :

Le procédé sol gel est un processus très simple définie par « solution gélification », un sol est une suspension colloïdale stable de 1 à 1000 nm dans un liquide, gel est un solide semi rigide continue dans un liquide. Cette méthode présente certains avantages comme : Consommé moins d'énergie, L'homogénéité des éléments permet de contrôler la stœchiométrie, Autorisé la fabrication de matériaux, Permet de développer des matériaux purement inorganiques, ou hybrides organiques- inorganiques [52].

L'imprégnation est parmi les techniques les plus utilisées dans la synthèse des oxydes mixtes. Permet de précipité au moins deux composants métalliques dans une solution et dans un milieu basique. Cette méthode présente certains avantages comme :

Obtention d'une surface spécifique de produits importante, Faible coût [53].

### I.5.4 Propriétés des spinelles :

- **Propriétés magnétiques :**

Les matériaux magnétiques sont classés en plusieurs catégories : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. Le diamagnétisme provient de la déformation des orbitales électroniques des atomes sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Le paramagnétisme caractérise les matériaux qui comportent des atomes porteurs d'un moment magnétique de spin sans interaction forte entre ces moments magnétiques qui sont orientés indépendamment les uns par rapport aux autres. Les autres substances ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique comportent des atomes dont les moments magnétiques sont en forte interaction entre eux [54].

- **Propriétés optoélectroniques :**

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides [55]. Et suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée gap), l'oxyde présentera un caractère isolant, semi-conducteur ou conducteur.

### I.5.5 Domaines d'application des oxydes de type spinelle $AB_2O_4$ :

Les applications des spinelles sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, l'électronique, de l'optique ou encore dans la mécanique notamment dans l'industrie électrique grâce à leurs propriétés électriques et magnétiques. Ils sont également l'un des pôles les plus attrayants de l'électro-catalyse dans le cadre de l'effort technologique consacré à la conversion de l'énergie, et de la photo-catalyse, qui a connu un développement phénoménal pour la protection de l'environnement. Cependant, pour certains, les applications continuent à être encore limitées. C'est le cas des oxydes spinelles  $CuFe_2O_4$  et  $CuAl_2O_4$  qui ont été largement étudiés comme des matériaux d'électrode pour la réaction de réduction de l'oxygène [56], mais qui peuvent être aussi de bons matériaux pour la photocatalyse.

### I.5.6. Notion de semi-conducteur :

Les matériaux peuvent être classés selon plusieurs critères. L'un de ces critères est de les classer selon leurs propriétés électriques, on distingue alors les matériaux isolants, conducteurs et semi-conducteurs (**figure I.8**).

- **Les isolants** : sont très résistants au courant électrique, et les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer.
- **Les conducteurs** : ont une faible résistance au courant, et de ce fait ; une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique.
- **Les semi-conducteur** : ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs ; ils se caractérisent par une énergie de gap ( $E_g$ ) située entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) [57].

Un photon incident, dont l'énergie  $h\nu$  est supérieure à l'énergie de gap  $E_g$  du matériau, peut permettre le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On considère alors que l'électron ayant rejoint la bande de conduction est excité, et qu'il laisse un trou (équivalent à une lacune électronique) dans la bande de valence.

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \dots \dots \dots (I.2)$$

$E_{BV}$  : énergie de la bande de valence.

$E_{BC}$  : énergie de la bande de conduction.

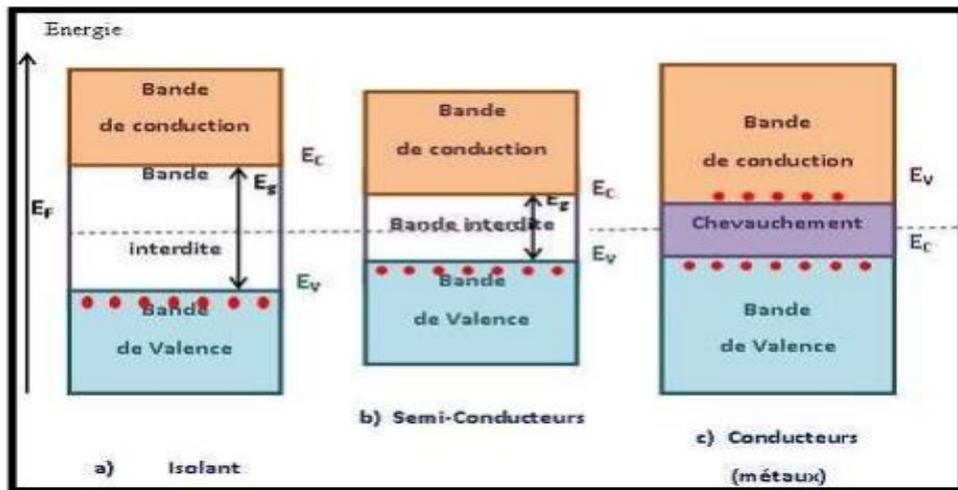


Figure I.8 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériau

### I.5.7. Différents types des semi-conducteurs :

Il existe deux types de semi-conducteurs :

- ✓ Les semi-conducteurs intrinsèques (purs).
- ✓ Les semi-conducteurs extrinsèques (dopés).

Et selon la nature des impuretés on distingue deux type des semi-conducteurs :

- Type n : Caractérisé par la présence de niveaux occupés donateurs d'électrons au voisinage de la bande de conduction, permettant ainsi à des électrons d'atteindre la bande de conduction.
- Type p : Caractérisée par la présence des niveaux vides accepteurs d'électrons au voisinage de la bande de valence permettant à des électrons de quitter la bande de valence, ce qui conduit à l'apparition d'un trou [58].

**Références**

- [1] Panel, E. P., United States President's Science Advisory Committee, (1965). Restoring the quality of our environment. The White House.
- [2] Eckenfelder, W. W., & Vandevenne, L. (1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractérisation, techniques d'épuration, aspects économiques. Technique et Documentation Lavoisier.
- [3] Adriano, D. C. (1986). Other trace elements. Trace Elements in the Terrestrial Environment, 470-501.
- [4] Saidani, S., Mehidi, N. E. H., & Acila, M. E. (2022). Synthèse et propriétés photocatalytiques et photoélectrochimiques de quelques semi-conducteurs (mémoire de master, Université de jijel).
- [5] Zidane, Y. (2014). Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables (mémoire de master, UMMTO).
- [6] BEKAKRA, K. (2017). Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif
- [7] Zaich, Y., Lourghi, A., Rouibah, K., & Akika, F. Z. (2022). Adsorption et photodégradation sous irradiation solaire de quelques polluants organiques contenus dans les effluents liquides (mémoire de master, Université de Jijel).
- [8] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau, 24(3), 209-238.
- [9] Souheyla, C. (2010). Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. *Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine*.
- [10] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques (Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée).
- [11] Naidja, L., & Malouki, A. M. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magister université Mentouri de Constantine.
- [12] Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions : a review. Journal of hazardous materials, 167(1-3), 1-9.
- [13] Belegald, J. (1987). Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques, 5.
- [14] Namasivayam, C., Thamaraiselvi, K., & Yamuna, R. T. (1994). Removal of paraquat by

adsorption on 'waste' Fe(III)/Cr(III) hydroxide: adsorption rates and equilibrium studies. *Pesticide science*, 41(1), 7-12.

[15] Fghire, R., Elbouhali, H., Esshaimi, M. (2006). Khouhaddo : Caractérisation d'un Colorant Naturel. Mémoire de la licence professionnelle Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc.

[16] Kebiche, O., & Bouhidel, K. E. (2017). Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar.

[17] Rodríguez-Liévana, J. A., & Peña, A. (2018). Adsorption-desorption of dimethenamid and fenarimol onto three agricultural soils as affected by treated wastewater and fresh sewage sludge-derived dissolved organic carbon. *Journal of environmental management*, 217, 592-599.

[18] Li, G., Peng, L., Ding, Z., Liu, Y., Gu, Z., Zhang, L., & Shi, G. (2014). Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel *Rhodococcus qingshengii* JB301 isolated from sawdust. *Annals of microbiology*, 64, 1575-1586.

[19] Guedidi, H. (2015). Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques (Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes ; Université de Tunis El Manar).

[20] Dutta, S. (2016). Adsorption and imbibition of binary liquids in nanoporous solids (Thèse de doctorat, Rennes 1).

[21] Stoeckli, F., Lavanchy, A., & Hugi-Cleary, D. (1998). Dubinin's theory: a versatile tool in adsorption science. In *Fundamentals of adsorption* (Vol. 6, pp. 75-80). Elsevier.

[22] Boukhalfa, N. (2014). Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile : Elimination du diclofénac. Magister en génie chimie, Université Ferhat Abbas-Setif-1UFAS (Algérie), 25.

[23] Harvey, D. T., & Linton, R. W. (1984). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of adsorbed zinc on amorphous hydrous ferric oxide. *Colloids and surfaces*, 11(1-2), 81-96.

[24] Terce, M., & Calvet, R. (1978). Adsorption of several herbicides by montmorillonite, kaolinite and illite clays. *Chemosphere*, 7(4), 365-370.

[25] Suzuki, M., Kase, Y., Nakano, T., Kanai, T., & Ando, K. (1998). Residual chromatin breaks as biosimetry for cell killing by carbon ions. *Advances in Space Research*, 22(12), 1663-1671.

[26] ZEN, S. (2015). Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie (Thèse de doctorat).

[27] Terchi, S. (2009). Adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution. Mémoire de magistère, Université Mentouri Constantine, *Algerie*.

- [28] Oubagha, N. (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux (mémoire de master, Tizi-Ouzou).
- [29] Lesage, N. (2005). Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels (Thèse de doctorat).
- [30] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [31] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- [32] Bouchelkia, N., & Mouni, L. (2015). Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de master, Université de Béjaia.
- [33] Sadaoui, M. R. (2018). Etude de la fabrication de Polyvinyle acrylique (PVA). Université Akli Mohand Oulhadj.
- [34] Parmon, V., Emeline, A. V., & Serpone, N. (2002). Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of photoenergy*, 4, 91-131.
- [35] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [36] Piscopo, A. (2002). Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau (Thèse, Metz).
- [37] Eckenfelder, W. W. (1992). *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth.
- [38] Kuo, W. G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26(7), 881-886.
- [39] Malati, M. A. (1995). The photocatalysed removal of pollutants from water. *Environmental technology*, 16(11), 1093-1099.
- [40] Bouafia, S., & Ait-amar, H. (2014). Le traitement des eaux par photocatalyse solaire. *Revue ljee*.
- [41] Bouziane, N. (2007). Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine.
- [42] Bali & Amina. (2013). Etude comparative entre les cellules solaires de type p+-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs (mémoire de master, Université Mohamed Khider Biskra).

- [43] Tao, Y., Wu, C. Y., & Mazyck, D. W. (2006). Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Chemosphere*, 65(1), 35-42.
- [44] Sickafus, K. E., & Hughes, R. (1999). Spinel compounds: structure and property relations. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), 3277-3278.
- [45] Megaw, H. D., & Structures, C. (1973). *A Working Approach*—Ed. Saunders Company.
- [46] Pauly, M. (2010). Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto transport (Thèse de doctorat, Strasbourg).
- [47] Rekhila, G. (2015). Etude de nouveaux oxydes mixtes semi-conducteurs pour applications en photo-catalyse dans le domaine de l'énergie et de l'environnement (Thèse de doctorat, USTHB).
- [48] Barthe, L. (2007). Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés (Thèse de doctorat).
- [49] Garcia-Diaz, E. (1995). Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites (Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
- [50] Rouibah, K. (2013). Valorisation de supports solides naturels : application à l'élimination par adsorption de polluants organiques et minéraux dans les effluents liquides (Thèse de Doctorat, Université de Jijel).
- [51] Zhu, J., & Bienaymé, H. (Eds.). (2006). *Multicomponent reactions*. John Wiley & Sons.
- [52] Dina, MarouF. (2020). Etude des méthodes de synthèse et les caractéristiques des matériaux utilisés en photocatalyse (Mémoire de master, Université de Jijel).
- [53] Fu, C. M., Chao, Y. C., Hung, S. H., Lin, C. P., & Tang, J. (2004). Impedance spectra of field-aligned CrO<sub>2</sub> needle-shape powders. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 282, 283-286.
- [54] Le Trong, H. (2009). Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle : élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale (Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [55] Kittel, C., & Fong, C. Y. (1987). *Quantum theory of solids*. Wiley.
- [56] Ríos, E., Abarca, S., Daccarett, P., Cong, H. N., Martel, D., Marco, J. F., & Gautier, J. L. (2008). Electrocatalysis of oxygen reduction on Cu<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (1.0≤x≤1.4) spinel particles/polypyrrole composite electrodes. *International journal of hydrogen energy*, 33(19), 4945-4954.

[57] Gibbs, J. W. (1906). The scientific papers of J. Willard Gibbs (Vol. 1). Longmans, Green and Company.

[58] Nasri, F., & Boudine, B. (2017). Élaboration et caractérisation de films minces de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur CdTe. (Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine)

---

---

*Chapitre II :*

*Méthodes et procédures  
expérimentales*

---

---

## II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les méthodes d'élaboration de nos catalyseurs massiques et supportés sur le kaolin ; à savoir  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  ; ainsi que les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations comme : la DRX, IRTF, la réflectance, etc... Et en deuxième lieu, nous présenterons l'étude de l'adsorption du polluant choisi (Rouge Congo) sur nos catalyseurs avec la modélisation des isothermes, ainsi que l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption (comme : la quantité du catalyseur, la concentration initiale et pH). Enfin, nous terminerons par quelques tests d'élimination de ce colorant par photocatalyse solaire.

## II.2. Produits utilisés :

Les différents réactifs utilisés dans la synthèse des matériaux, proviennent du laboratoire de chimie (faculté des sciences Exactes et informatique) ; ils sont utilisés sans traitements préalables, sauf le kaolin, il provient de la mine de tammazert (El Milia, jijel). Les produits utilisés sont rassemblés dans le **tableau II.1**.

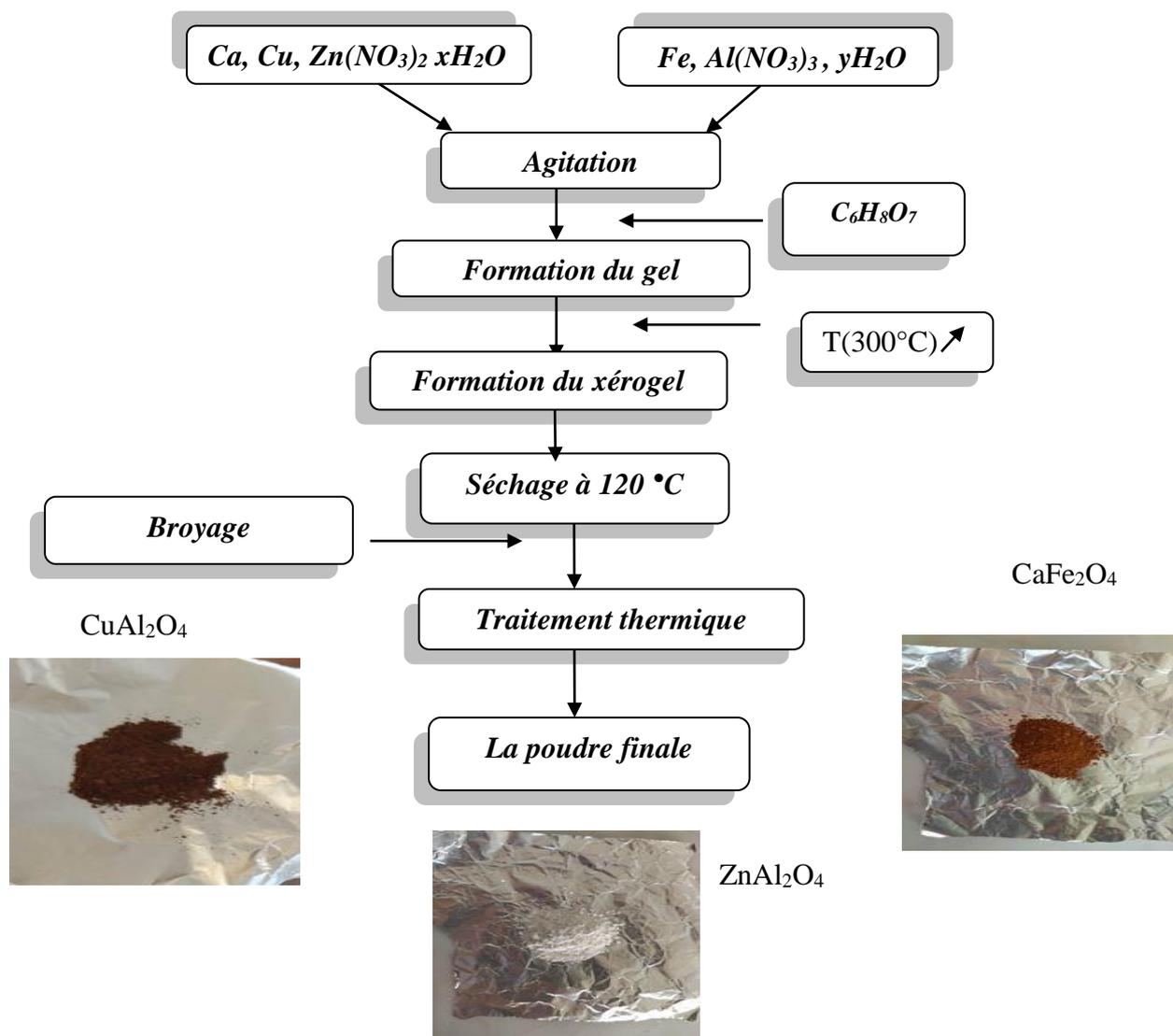
**Tableau II.1** : Produits utilisés :

| produits  | Masse molaire(g/mol) |
|---|----------------------|
| Rouge Congo   | 696,663              |
| Nitrate d'aluminium $\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  | 375.13               |
| Nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$    | 297.48               |
| Nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  | 241.60               |
| Nitrate de fer III $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 404                  |
| Nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 236.15               |
| Acide citrique  | 210.14               |
| Ammoniaque  | 17.03                |
| Kaolin  |                      |
| HCl   | 36.46                |
| NaOH  | 40                   |

## II.3 Méthode de synthèse des catalyseurs :

### II.3.1 Protocole de synthèse des catalyseurs massiques :

Les catalyseurs massiques ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) sont synthétisés par la méthode sol-gel. Pour cela, les précurseurs sont dissouts séparément dans l'eau distillée, puis mélangées ensemble à température ambiante, et laissées sous agitation magnétique pendant au moins 30 minutes. Ensuite, on ajoute la quantité nécessaire de l'acide citrique en chauffant à  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à formation du gel, puis on augmente la température pour l'autocombustion du gel et formation du xérogel. Après broyage, la poudre obtenue est séchée dans l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant une journée, puis traitée à différentes températures ( $400$ ,  $800^\circ\text{C}$ ) pendant 5 h pour obtenir le spinelle désiré ; voir protocole ci-dessous (**Figure II.1**)



**Figure II.1** : Protocole de synthèse des catalyseurs massiques

### II.3.2. Synthèse des catalyseurs supportés :

Nous présenterons brièvement le protocole d'élaboration des spinelles supporté (10:90) en masse) sur le kaolin, en l'occurrence  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ . Pour cela, 9 g de support (kaolin) sont mis en suspension dans environ 300 ml d'eau distillée et laissé sous agitation magnétique pendant 1 heure. Ensuite, les solutions aqueuses avec des quantités adéquates des précurseurs à savoir,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sont rajoutées à la solution contenant le support goutte à goutte et laissées sous agitation pendant 30min. A cette étape, la solution obtenue est neutralisée par  $\text{NH}_4\text{OH}$  jusqu'à pH basique ; ensuite laissée sous agitation entre 1 et 2 heures pour une bonne imprégnation. Enfin après filtration, le gel obtenu est séché dans l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  et la poudre obtenue est broyée, puis calcinée dans un four sous air à  $300^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  puis  $800^\circ\text{C}$  pendant 5h pour la formation de la phase souhaitée. Les étapes de préparations sont résumées dans l'organigramme suivant (Figure II.2)

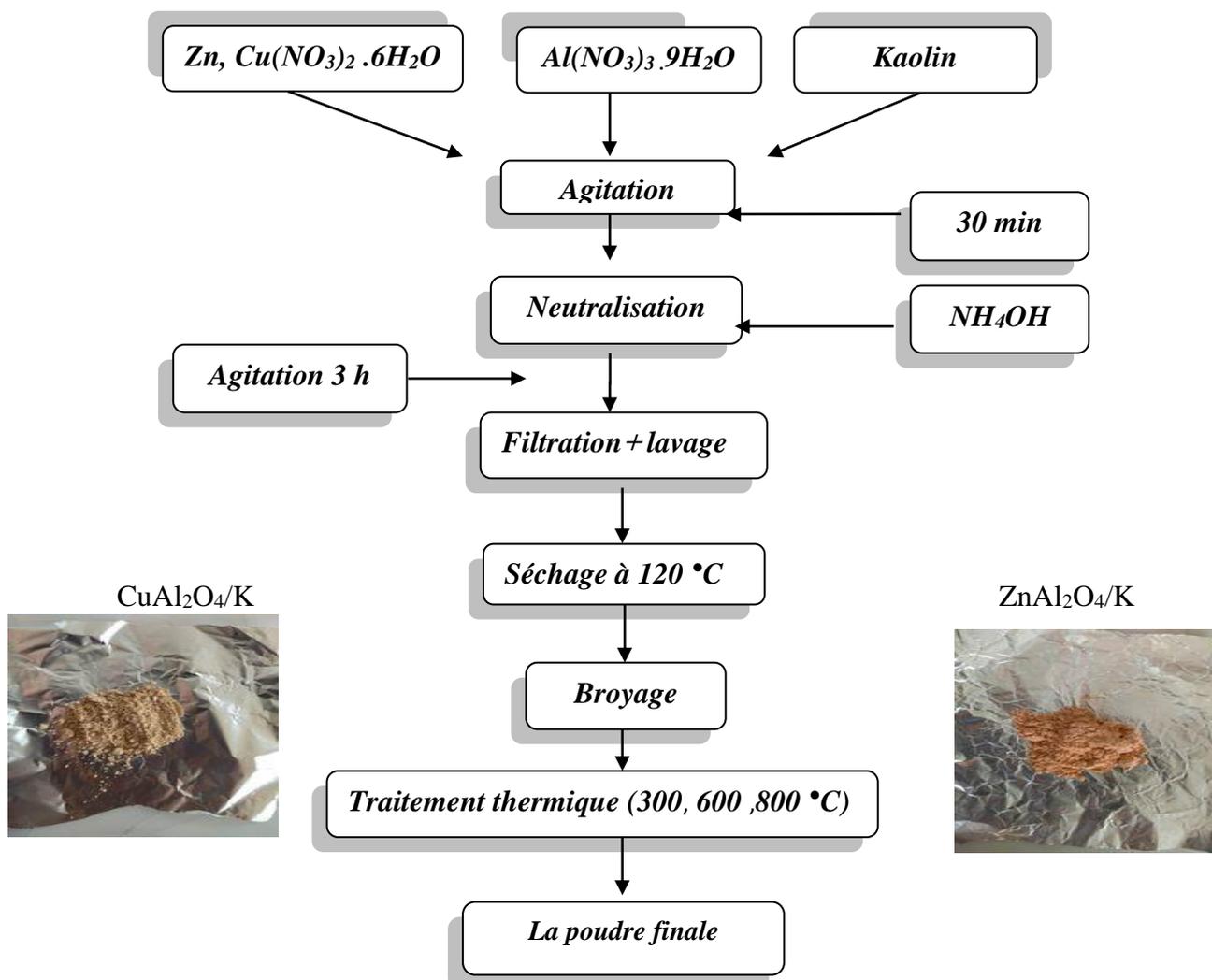


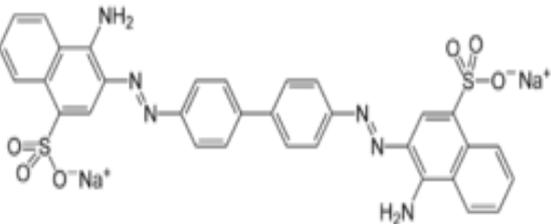
Figure II.2 : Synthèse des catalyseurs supportés

## II.4. Etude spectrochimique :

### II.4.1 Le polluant étudié :

Le colorant Rouge Congo (RC) a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte. C'est un colorant anionique faisant partie de la classe des azoïques. **Le (tableau II.2)** résume ses propriétés physicochimiques.

**Tableau II.2 :** les propriétés physicochimiques du Rouge Congo [1]

|                 |  |
|-----------------|--|
| Structure       |                      |
| Formule brute   | $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$  |
| Nom chimique    | Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine -4- sulfonique   |
| Apparence       | Cristaux rouge foncé   |
| pH              | Forme acide : Bleu<br>Zone de virage : $3.0 \leq PH \leq 5.2$<br>Forme basique : Rouge                 |
| pKa             | Environ 4  |
| Masse molaire   | $696,663 \pm 0,04$ g/mol   |
| $\lambda_{max}$ | 496 nm   |
| Solubilité      | $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ très soluble dans l'alcool |
| Type            | Colorant anionique diazoïque   |

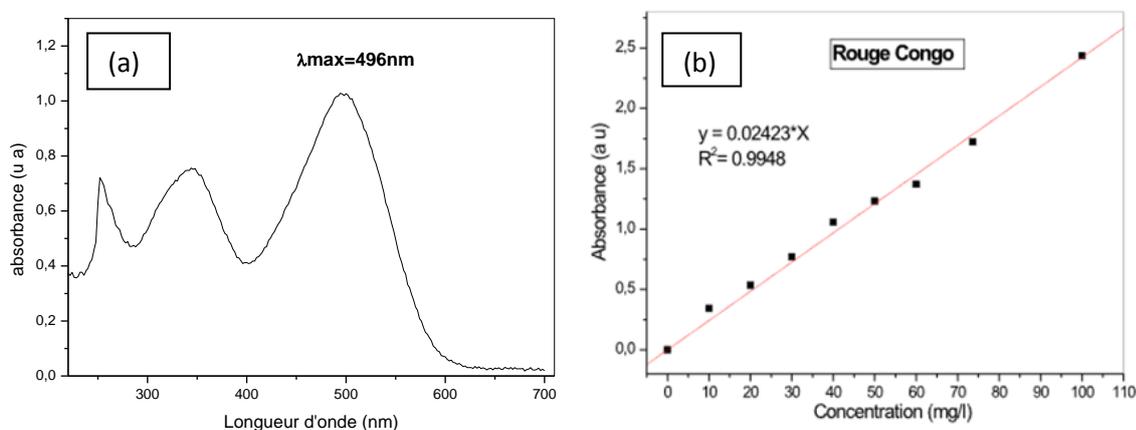
### II.4.2 Préparation de la solution mère du rouge Congo :

La solution mère de notre colorant Rouge Congo (RC) a été préparée par dissolution de la poudre dans l'eau distillée à une concentration de  $100 \text{ mg/L}$  avec agitation continue, pendant 1 h, à l'obscurité pour une bonne solubilité et une meilleure dispersion. Puis, les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives au fur et à mesure selon les manipulations.

### II.4.3 Spectre d'adsorption UV visible et courbe d'étalonnage :

A partir de la solution mère on a préparé une solution de RC à pH naturel et à température ambiante avec une concentration de 30 mg/L, pour effectuer un balayage spectral dans l'UV-Visible (200-700 nm) pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ). Le spectre obtenu (**figure II.3**) montre clairement que le maximum d'absorption est à 496nm

Pour établir la courbe d'étalonnage pour le Rouge Congo(RC), on a préparé des solutions à partir de la solution mère à température ambiante et pH naturel, avec des concentrations respectives de 10 à 100 mg/L. Les absorbances sont directement lues à  $\lambda_{\max}=496\text{nm}$  déjà déterminée à partir des spectres UV-visible, pour tracer la courbe d'étalonnage et vérifier la loi de Beer–Lambert.



**Figure II.3:** (a) spectre UV-visible (b) courbe d'étalonnage à pH naturel et température ambiante d'une solution du Rouge Congo  $C_0=30\text{mg/L}$ .

La **figureII.3** montre clairement une bonne linéarité entre les concentrations et les absorbances, avec un coefficient de régression égal 0.9948, ce qui indique que la loi de Beer–Lambert est bien vérifiée dans ce domaine de concentrations.

### II.4.5 Etude de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo :

La cinétique d'adsorption du colorant RC a été menée pour tous nos catalyseurs ; ainsi que sue le support seul ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et le kaolin). Le protocole consiste à préparer un grand volume de la solution du RC avec  $C_0 = 30\text{ mg/L}$  à température ambiante et à pH libre (naturel), auquel on ajoute la quantité du catalyseur nécessaire avec un rapport adsorbant /adsorbat égale à 1. L'ensemble est laissé sous agitation dans le noir et des prélèvements (5 ml) sont effectués à un intervalle de temps déterminé. Après

centrifugation pendant 20 min à une vitesse de 2500 tours/min, les absorbances sont lues, et le rendement est calculée par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(II.1)$$

$C_0$  : est la concentration initiale du colorant (mg/L).

$C_t$  : représente la concentration résiduelle à l'instant t (mg/L).

➤ La quantité du colorant adsorbée est également déduite pour tous les catalyseurs comme suit :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \dots\dots\dots(II.2)$$

$Q_{ads}$  : la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

#### II.4.6 Etude des isothermes d'adsorption de RC :

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, car elles fournissent des informations sur l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption maximale.

Pour cela, on a préparé plusieurs solutions avec différentes concentrations initiales (de 10 à 70 mg/L), auxquelles on a rajouté la même quantité du catalyseur. Toutes les solutions sont laissées sous agitation jusqu'à le temps d'équilibre et les volumes prélevés sont centrifugés et les absorbances sont lues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Le même protocole a été suivi pour tous les catalyseurs.

#### II.5. L'influence de quelques paramètres :

Plusieurs paramètres influent sur le phénomène d'adsorption et la capacité d'adsorption, dans notre travail, on s'est intéressée à l'influence de la quantité des catalyseurs, la concentration initiale de colorant et le pH.

##### II.5.1 Influence de la quantité de catalyseur :

L'étude de ce paramètre est réalisée sur les catalyseurs massiques ( $CaFe_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$  et  $CuAl_2O_4$ ) car l'adsorption était presque totale. Pour cela, on a préparé plusieurs solutions de RC

de concentration 30 mg/L à pH naturel et température ambiante, auxquelles on a ajouté différentes masses de catalyseurs en faisant varier le rapport (adsorbant/adsorbat) comme suit : 1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/6, 1/8, 1/10.

A l'équilibre des prélèvements sont effectués et après centrifugation pendant 20 minutes à 2500 tour/min, les absorbances sont lues directement et les concentrations résiduelles sont déduites.

### **II.5.2 L'effet de la concentration initiale du colorant**

Plusieurs solutions ont été préparées avec différentes concentrations initiales, auxquelles on a rajouté la même quantité de l'adsorbant. Après le temps d'équilibre, les volumes prélevés sont centrifugés et les absorbances sont lues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

### **II.5.3. L'influence de pH :**

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur le phénomène d'adsorption du RC, on a préparé plusieurs solutions de concentration 30 mg/L, dont le pH a été ajusté à la valeur désirée en ajoutant l'acide nitrique (0.1 mol/L) pour le milieu acide et l'hydroxyde de sodium (0.1 mol/L) pour le milieu basique. Ensuite on a ajouté la même masse du catalyseur à toutes les solutions. A l'équilibre, les absorbances sont lues directement après centrifugation pendant 20 min à une vitesse de 2500 tours/min.

### **II.6. Dégradation photocatalytique sous lumière solaire :**

Les expériences ont été réalisées sous irradiation directe du soleil lors des journées ensoleillées au mois de juin sur le catalyseurs  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . La photolyse est également menée, c'est un test réalisé sans catalyseur, et avant la photo-catalyse.

Le protocole expérimental pour la dégradation photocatalytique, consiste à introduire dans un réacteur, un volume de 200 ml d'une solution de RC avec  $C_0 = 30$  mg/L, à température ambiante et à pH libre, avec une quantité adéquate du catalyseur : soit un rapport adsorbant/adsorbat de 1. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique pendant 1h pour atteindre l'équilibre. Ensuite les solutions sont directement exposées au soleil, sous agitation continue et sous température contrôlé.

Des prélèvements d'environ 5 ml sont effectués à intervalles de temps régulier. Enfin les absorbances sont lues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à  $\lambda_{\text{max}}=496\text{nm}$ , après centrifugation pendant 20 min à une vitesse de 2500 tr/min. Il faut noter que les échantillons prélevés sont protégés de la lumière par un emballage opaque (papier aluminium).

Les taux de décolorations sont été calculés à partir de la formule suivante :

$$R (\%) = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \dots \dots \dots (\text{II.3})$$

$A_0$  : est l'absorbance initiale et  $A_t$  : représente l'absorbance à l'instant t.

## II.7 Les techniques de caractérisations :

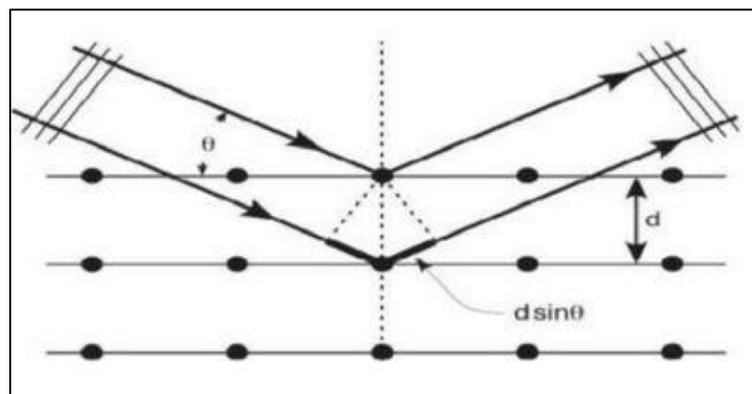
### II.7.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique utilisée pour déterminer la structure cristallographique des matériaux. Elle est basée sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $\Theta$  par rapport au faisceau incident (**figure II.4**). Ceci se traduit dans le diffractogramme, par l'observation de raies avec des intensités différentes en fonction de l'angle de diffraction  $\Theta$  ; ces raies permettent de déterminer les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , qui sont caractéristiques du composé cristallin selon la loi de Bragg [2] :

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda \dots \dots \dots (\text{II.4})$$

**$d_{hkl}$** : est la distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å;

**$\Theta$** : représente l'angle de Bragg, en degré;  **$\lambda$**  : est la longueur d'onde du rayonnement incident en Å et n est l'ordre de diffraction.



**Figure II.4** : plans réticulaires

Chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite « **fiche ASTM** », du nom de la banque de données qui les rassemble).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance Buker AX à goniomètre automatique, Il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde,  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes :  $U = 40$  kV et  $I = 40$  mA. Le domaine angulaire (en  $2\theta$ ) balayé est compris entre 10 et 90° avec un pas de comptage de 0.02°.

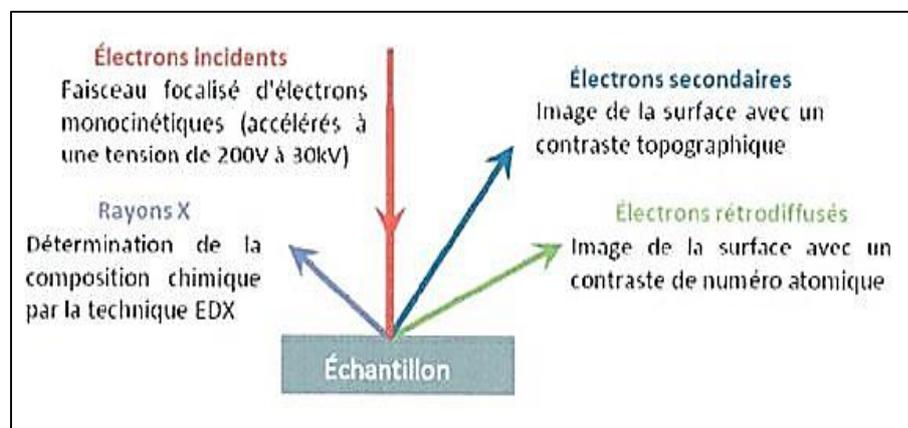
### II.7.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est une analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des groupements chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [3].

Les spectres de tous les échantillons sont enregistrés dans l'intervalle  $[5000 \text{ et } 200\text{cm}^{-1}]$ , sur un spectrophotomètre BRUKER INVENIOR. Les pastilles sont préparées avec 1% en masse de poudre à analyser préalablement broyée avec du KCl, bien séché. Les pastilles ont été compactées sous une pression de 10 Tonnes par  $\text{cm}^2$  (10 Kbar).

### II.7.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très performant dans le domaine des sciences des matériaux, utilisée à l'échelle microscopique. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour collecter les signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises avec l'échantillon. (Figure II.5) [4].



**Figure II.5:** Schéma explicatif du principe physique du MEB [5]

Le microscope électronique à balayage utilisé est un modèle ZEISS EVO40 offrant des images de très haute résolution, avec une tension d'accélération variant entre 0.2 et 30 KV.

#### II.7.4 Réflectance diffuse et mesure du gap optique :

La spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) nous a permis de déterminer le gap optique pour l'ensemble des échantillons par simple mesure de la réflectance (%R). Les spectres DRS sont enregistrés en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) dans le domaine 400-1100 nm.

Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du matériau par la relation de Kubelka-Munk [6] :

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

$\alpha$  : représente le coefficient d'absorption.

Les valeurs des gap optiques ou bande interdite ( $E_g$ ) sont obtenues par extrapolations du tracé des courbes  $(\alpha hv)^n$  en fonction de l'énergie du photon  $E= hv$  (sachant que :  $hv$  (eV) =  $hc/\lambda$  =  $12400/\lambda$  (Å°); L'exposant n prend la valeur de  $n= 2$  pour une transition directe et  $n = 1/2$  pour une transition indirecte.

#### II.7.5. L'analyse BET

La surface spécifique est un indicateur de la propriété catalytique des matériaux. La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie qui a pour but de mesurer la surface spécifique par l'adsorption physique multicouches des molécules de gaz sur une surface solide [7]. Elle permet également de déterminer la taille et le volume des pores.

L'appareil utilisé est un Tristar 3000 (piloté par le logiciel win3000/nova win2) et la surface spécifique est calculée par une mesure indirecte du volume adsorbé à 77 K, température de l'azote liquide.

#### II.7.6. Le point de charge nulle

Par définition, le point de charge nulle correspond au pH de la solution en équilibre avec le matériau pour lequel la charge totale de surface est nulle.

Pour déterminer le  $pH_{PZC}$  de nos supports, nous avons utilisé la méthode de Drift, qui consiste à préparer une solution de NaCl  $10^{-2}$  M ; puis verser 40 ml de cette solution dans 6 béchers. On ajuste le pH de la solution de chaque bécher à 2, 4, 6,8 ,10 et 12 avec HCl ou NaOH et on ajoute

20 mg du catalyseur. Les suspensions obtenues sont laissées sous agitation pendant 24 heures, à la température ambiante. Le bécher doit être fermé avec du parafilm durant toute l'opération.

On laisse décanter les suspensions puis on mesure le pH final, on trace ensuite le graphe pH final = f (pH initial) et le  $pH_{PZC}$  correspond au pH pour lequel la courbe pH final = f (pH initial) traverse la première bissectrice.

### II.7.7 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique à une longueur d'onde spécifique pour une solution donnée. [3] Elle est connue sous le nom de La loi du Beer- Lambert, et s'écrit sous la forme suivante :

$$A = \epsilon.l.C$$

**A** : absorbance (sans unité),  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).

**C** : concentration molaire de la solution ( $mol.l^{-1}$ ) et  $l$  est le trajet optique (cm).

Le spectrophotomètre utilisé est de type Uviline 9400 UV-Visible Secomam-Jeulin (**Figure II.6**) et le balayage est effectué dans l'intervalle 200-750 nm.



**Figure II.6** : Spectrophotomètre UV-Visible

**Références**

- [1] Rached, Z., Nouairi, M. E. A., Raho Bachir, G., Amrani, W., & Bellil, A. (2023). Characterization and selection by optical absorption and emission spectrophotometry of a series of red dyes capable of destroying far UV rays by absorption. Available at SSRN 4347411.
- [2] Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* (Volume 138). NY, John Wiley & Sons.
- [3] HALIOUCHE, A. (2015). Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes  $\text{LaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra)
- [4] Bentiss, F. (2006). Hétérocycles pentaatomiques : Synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes (Thèse de doctorat).
- [5] Faustin, M. (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) (Thèse de doctorat, Antilles-Guyane).
- [6] Lynch, J. (2001). *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation*. Editions technip.
- [7] Legrand, A. P., Hommel, H., Tuel, A., Vidal, A., Balard, H., Papirer, E., & Grillet, Y. (1990). Hydroxyls of silica powders. *Advances in Colloid and Interface Science*, 33(2-4), 91-330.

---

---

*Chapitre III :*

*Résultats et discussions*

---

---

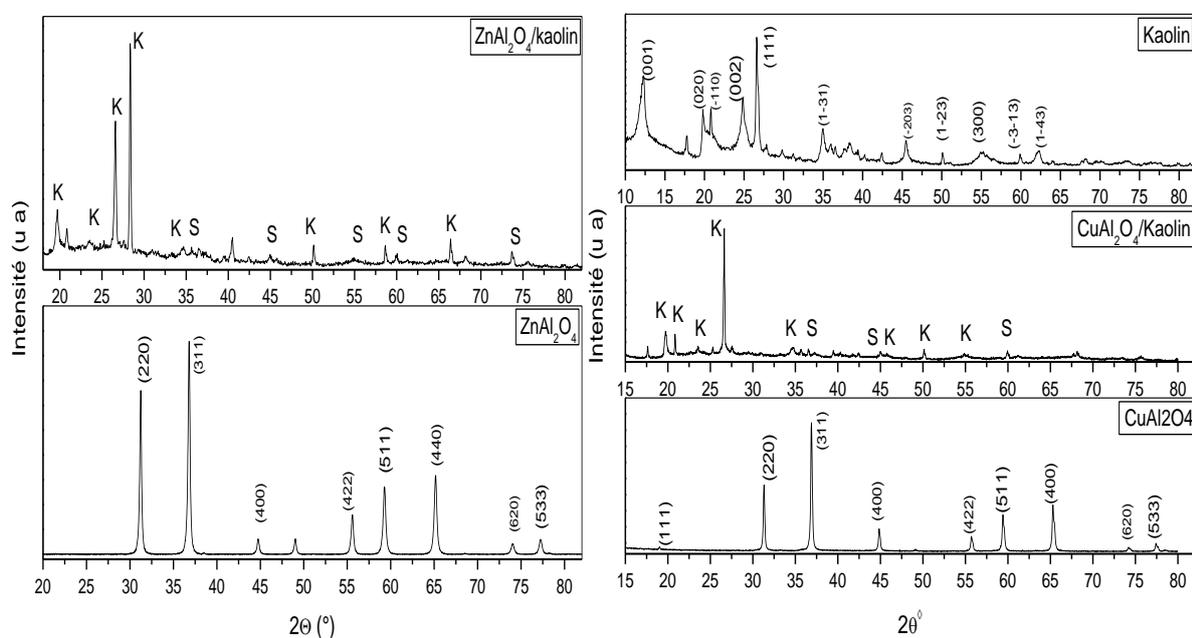
### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats concernant la caractérisation des catalyseurs massifs ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) et supportés sur le kaolin ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$ ), ainsi que les résultats de l'adsorption du Rouge Congo (RC) sur ces catalyseurs et la modélisation des isothermes, enfin nous présenterons quelques essais d'élimination de ce polluant sous irradiation solaire.

### III.2. Caractérisations des catalyseurs

#### III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X :

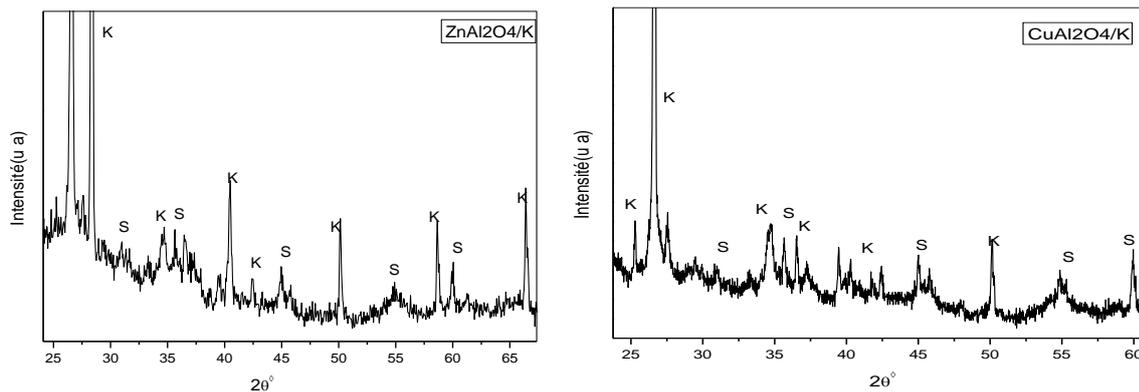
La (**figure III.1**) représente les diagrammes DRX des spinelles massifs ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) synthétisés par sol-gel et supportés sur le kaolin élaborés par imprégnation. L'identification des phases se fait en comparant les données expérimentales ( $2\theta$ ) à celles de la banque de donnée PCPDFWIN. En effet, Les investigations montrent que les phases  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  sont pures et cristallisent dans le système cubique du groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  (N 227) conformément aux fiches (JCPDS n° 26-1451) et (JCPDS n° 05-0669) respectivement pour les deux spinelles. Les indices de Miller (hkl) des raies caractéristiques de spinelles correspondants sont : (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) et (533).



**Figure III.1 :** Diagramme de diffraction des RX de :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  et Kaolin

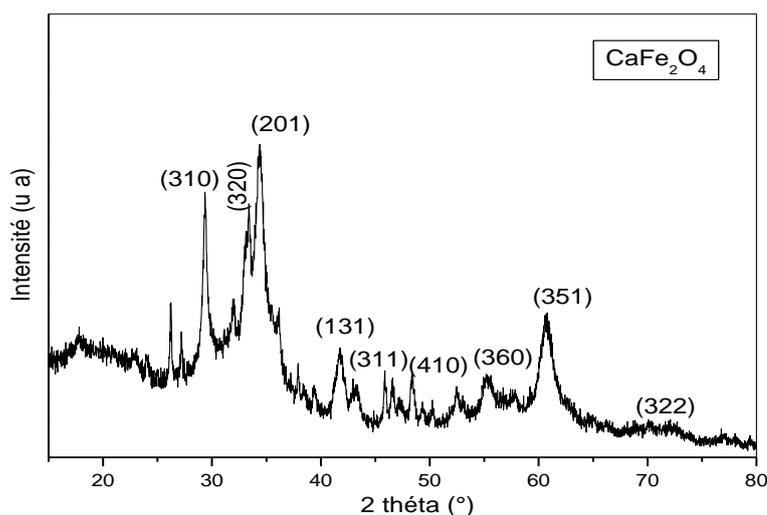
Pour les spinelles supportés, en l'occurrence  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$ , il apparaît très clair que la phase du support (kaolin) est la plus prédominante (**figure III.2**).

Un agrandissement de l'intervalle  $[25-60^\circ]$  de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  a permis d'identifier la phase spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par les pics les plus intenses, en l'occurrence (311), (400), (511) et (533), ce qui montre que l'imprégnation a bien réussi. Notons que l'intensité est très faible, à cause du taux qui représente seulement de 10% du support.



**Figure III.2 :** Agrandissement de l'intervalle  $[25-60^\circ]$  des spectres DRX.

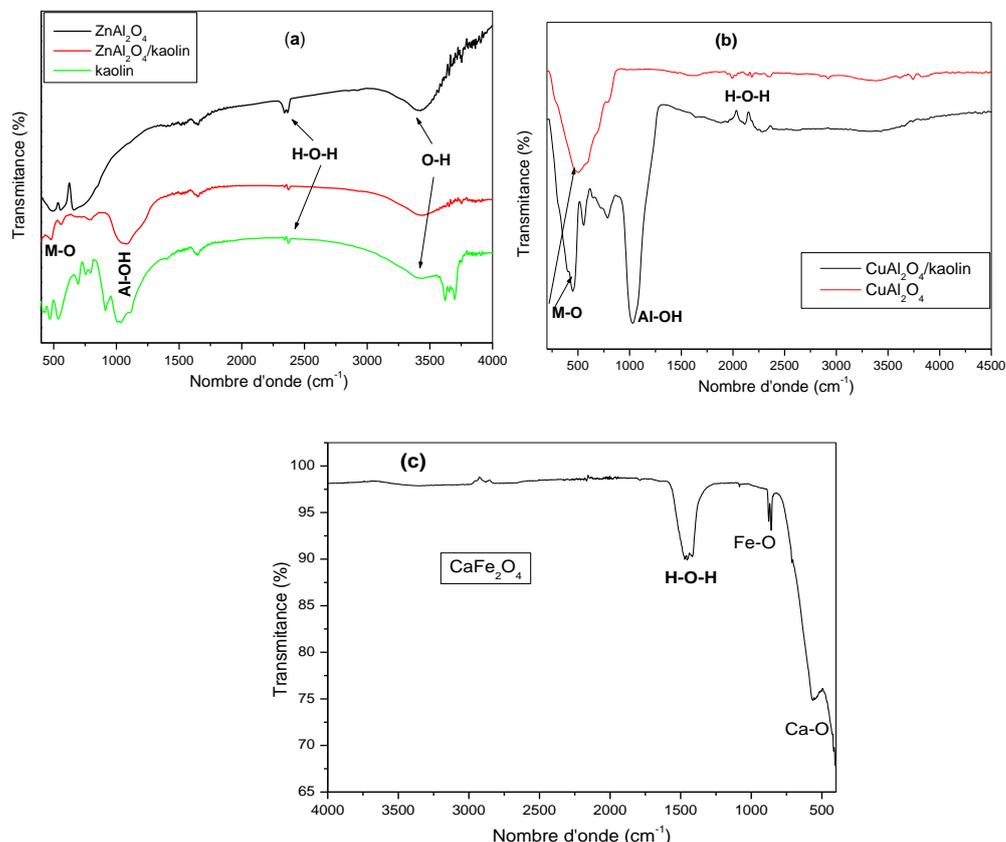
Le spectre reporté sur la **figure III.3** montre le diagramme XRD de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  typique de la phase orthorhombique pure (JCPDS n° : 03-0825) avec le groupe d'espace  $Pnma$ , néanmoins il faut remarquer que les pics ne sont pas affinés et certains même se chevauchent. Les indices de Miller (hkl) des raies caractéristiques sont reportés directement sur le spectre.



**Figure III.3.** Diagramme de diffraction des RX de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$

### III.2.2 Caractérisation par l'infrarouge (FTIR) :

La **figures III.4** représente les spectres infrarouges des spinelles massiques et supportés pour les phases  $ZnAl_2O_4$  et  $CuAl_2O_4$ . A première vue, les spectres sont semblables et évoluent quasiment de la même manière.



**Figure III.4** : (a) spectres IR du spinelle  $ZnAl_2O_4$  massique et supportés sur kaolin, (b) spectre IR de  $CuAl_2O_4$  et  $CuAl_2O_4$ /kaolin et (c) spectre IR de  $CaFe_2O_4$

- En effet, les spectres infrarouges de  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ /kaolin et kaolin (**figure III.4a**) présentent les bandes caractéristiques de l'eau adsorbée, qui sortent approximativement à  $3450$  et  $1644$   $cm^{-1}$ ; et correspondent respectivement à la fréquence de vibration du groupement hydroxyle [ $\nu(OH^-)$ ] et celle de déformation angulaire de l'eau [ $\nu(H-O-H)$ ]. [1]

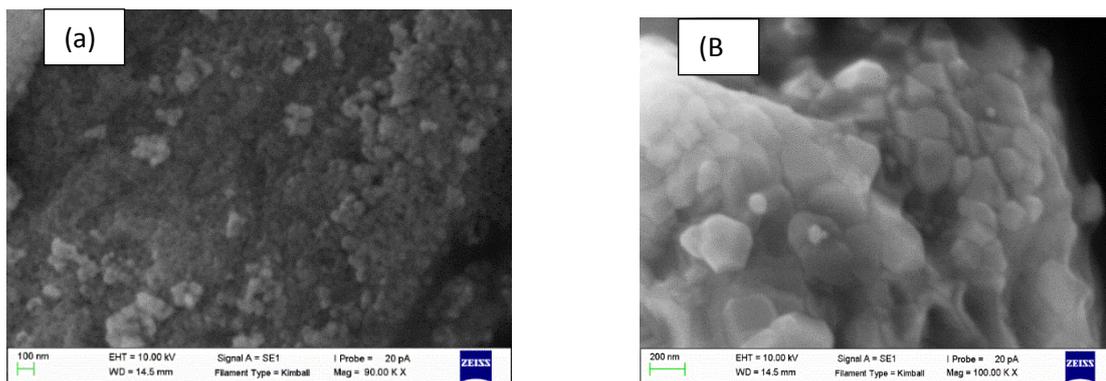
Les deux bandes moins intenses sortant entre  $450$  et  $520$   $cm^{-1}$ , pour le spinelle massique  $ZnAl_2O_4$ , sont attribuées aux liaisons métal-oxygène (M-O) du réseau cristallin [2]; mais pour  $ZnAl_2O_4$ /kaolin, elles sont confondues avec celles du kaolin,

Notons que pour le kaolin, les bandes qui apparaissent à  $536$   $cm^{-1}$  et  $1100$   $cm^{-1}$  sont attribuées aux liaisons Si-O-Al, Al-OH et Si-O. [3]

- Pour les systèmes  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  ; leurs spectres infrarouges (**figure III.4b**) sont légèrement différents et ne présentent que la bande de déformation angulaire de l'eau, en plus des bandes caractéristiques du kaolin. Enfin, pour le spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , il existe une seule bande large autour  $500\text{ cm}^{-1}$  et qui correspond à la liaison Cu-O du réseau cristallin.
- Pour  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , le spectre infrarouge (**figure III.4c**), Les bandes d'absorption autour de  $824$  et  $457\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à la vibration des liaisons Fe-O et Ca-O, et celle à  $1467\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration H–O–H dû à l'adsorption d'humidité à la surface des nanoparticules.

### III.2.3. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

La **Figure III.5** représente les images MEB de la poudre  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  respectivement synthétisée par la méthode sol-gel.



**Figure III.5** : Micrographie (MEB) de : a)  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

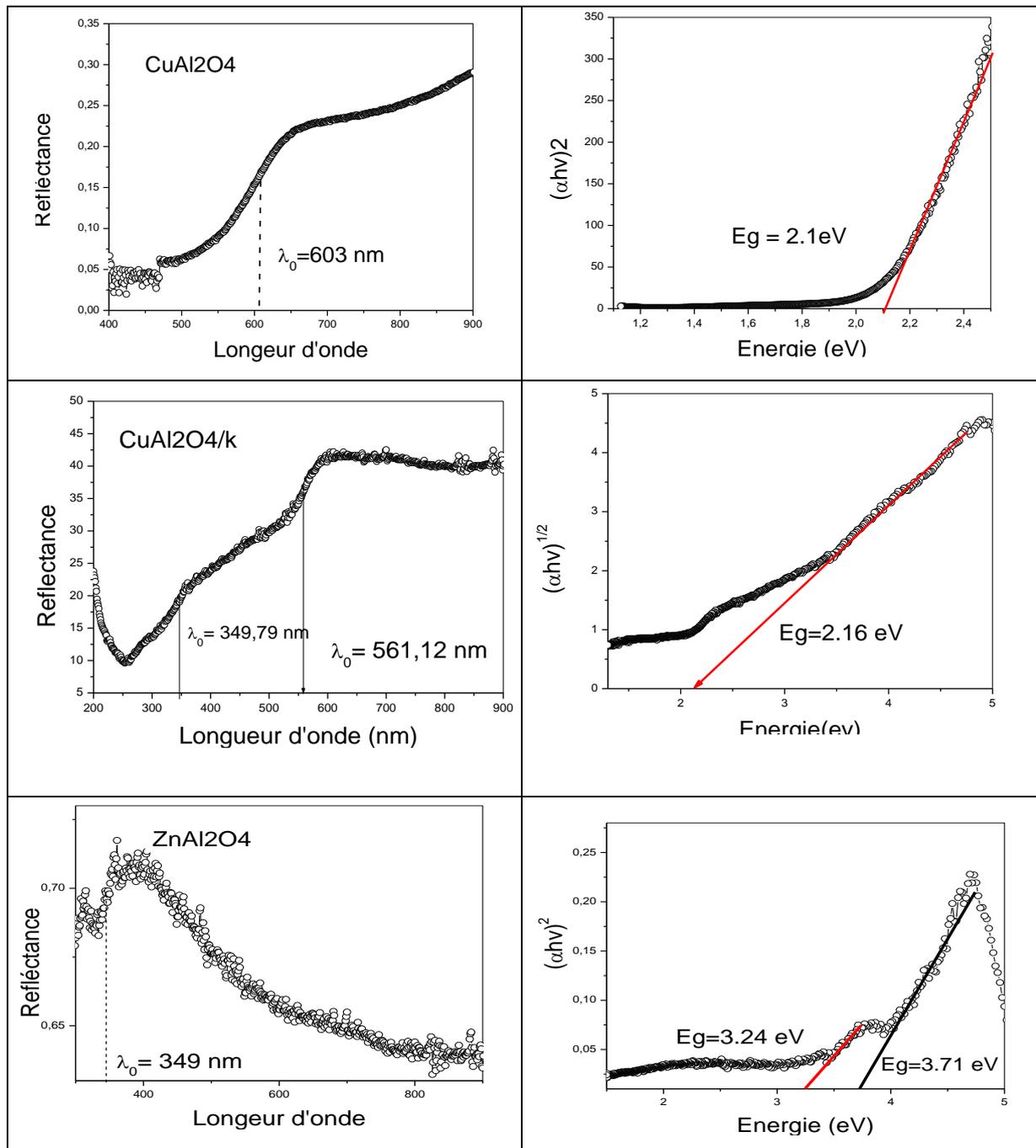
Les images relatives aux spinelles  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  respectivement (**figure III.5**), montrent une distribution polydispersée des particules avec des tailles irrégulières. En effet, les grains élémentaires se présentent soit sous forme de particules de taille nanométrique variant entre 83 et 300 nm. Ces particules ont tendance à s'agglomérer pour former des grains.

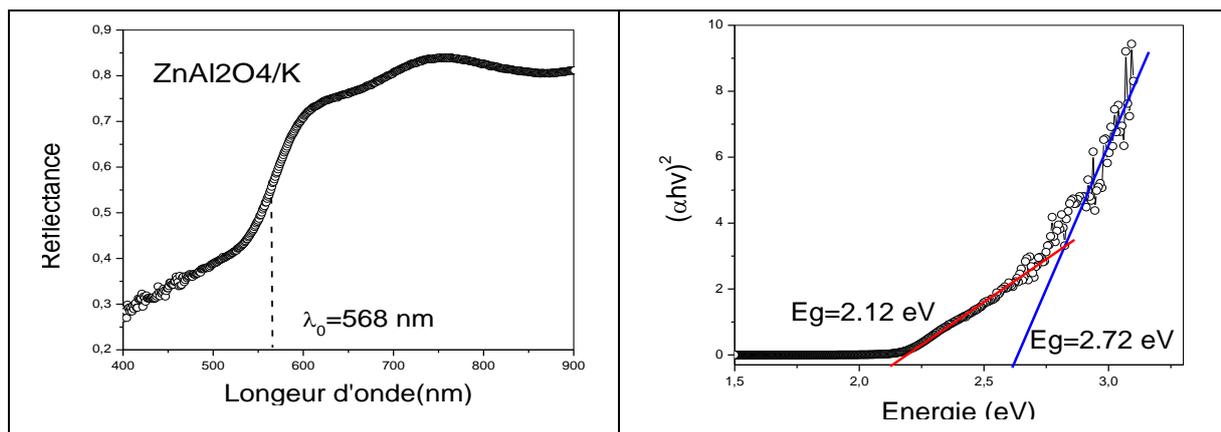
### III.2.4. Mesure du gap optique :

Les valeurs du gap optique de tous nos catalyseurs sont déterminées par spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) par une mesure de la réflectance (%R). Le tracé de la dérivée de la réflectance a permis de déterminer la longueur d'onde  $\lambda_0$  du seuil photoélectrique, puis le gap optique théorique ( $E_g$ ) est calculé par l'équation :

$$E_g \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_0 \text{ (nm)} \dots\dots\dots \text{ (III.1)}$$

Le gap optique expérimentale est obtenu par extrapolations du tracé (figure III.6) des courbes  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de l'énergie du photon (L'exposant n prend la valeur de  $n=2$  pour une transition directe et  $n = 1/2$  pour une transition indirecte) et les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau III.1**.





**Figure III. 6 :** Spectres de réflectance et types de transitions des semi-conducteurs

**Tableau III .1 :** Valeurs du gap optique e type de transition de tous les catalyseurs.

| catalyseurs                            | $\lambda_0$ (nm) | $E_g$ (eV) | $(\alpha h\nu)^2$ (ev) | $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (ev) | Type de transition |
|--|------------------|------------|------------------------|----------------------------|--------------------|
| <b>CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>   | 603              | 2.05       | 2.1                    | 1.62                       | Directe            |
| <b>CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K</b> | 561.12           | 2.20       | 3.44                   | 2.16                       | Indirecte          |
| <b>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>   | 349              | 3.55       | 3.71                   | 3.26                       | Directe            |
| <b>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K</b> | 568              | 2.18       | 2.18                   | 1.94                       | Directe            |

Les valeurs du gap optique obtenu varient entre 2.18 et 3.71 eV, ce qui prouve que nos catalyseurs sont des semi-conducteurs, avec des transitions directes sauf pour CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/K, qui est caractérisé par un gap large correspond et une transition indirecte.

### III.2.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) :

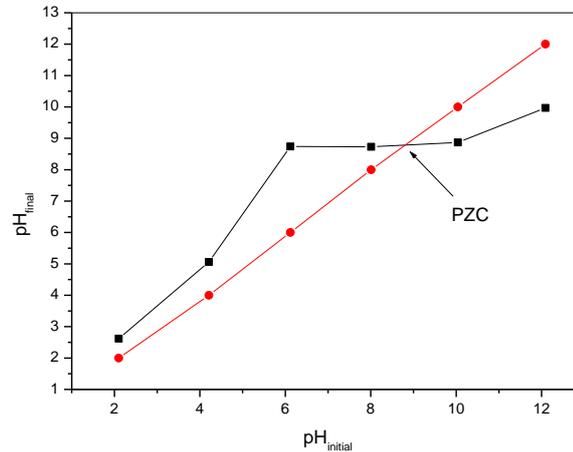
Le **tableau III.2** reporte les valeurs des surfaces spécifiques et la taille des pores de la majorité des catalyseurs. Il est clair que les surfaces spécifiques des catalyseurs sont assez proches, mais nettement supérieures par rapport à celle du kaolin ; ce qui les rend de bons catalyseur pour les phénomènes d'adsorption.

**Tableau III.2 :** Résultat de surface spécifique et le volume des pores des catalyseurs.

| catalyseurs                         | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g) |
|-------------------------------------|--|---------------------------------------|
| CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 51.627                                 | 0.1093                                |
| CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /K | 59.229                                 | ----                                  |
| Kaolin                              | 18.376                                 | 0.09376                               |
| ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 44.993                                 | 0.117017                              |

### III.2.6. Le point de charge nulle :

Les résultats représentés sur la (**figure III.7**) sont relatifs au catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , en effet, le tracé de courbe montre que le le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de notre matériau est égale à 8.66. Ainsi, pour les valeurs de pH inférieures au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  la surface du catalyseur se charge positivement et pour les valeurs supérieures, la surface est chargée négativement.



**Figure III.7** : Détermination du point de charge nulle pour  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

### III.3. Cinétique d'adsorption du rouge Congo sur les catalyseurs :

La cinétique d'adsorption est une étape très importante et nécessaire pour déterminer le temps d'équilibre, le rendement et la quantité adsorbée en fonction du temps. Les résultats obtenus pour l'adsorption d'une solution de RC (30mg/l) sur tous les catalyseurs, à pH naturel et à température ambiante (18°C) sont représentés sur la (**figure III.8**) :

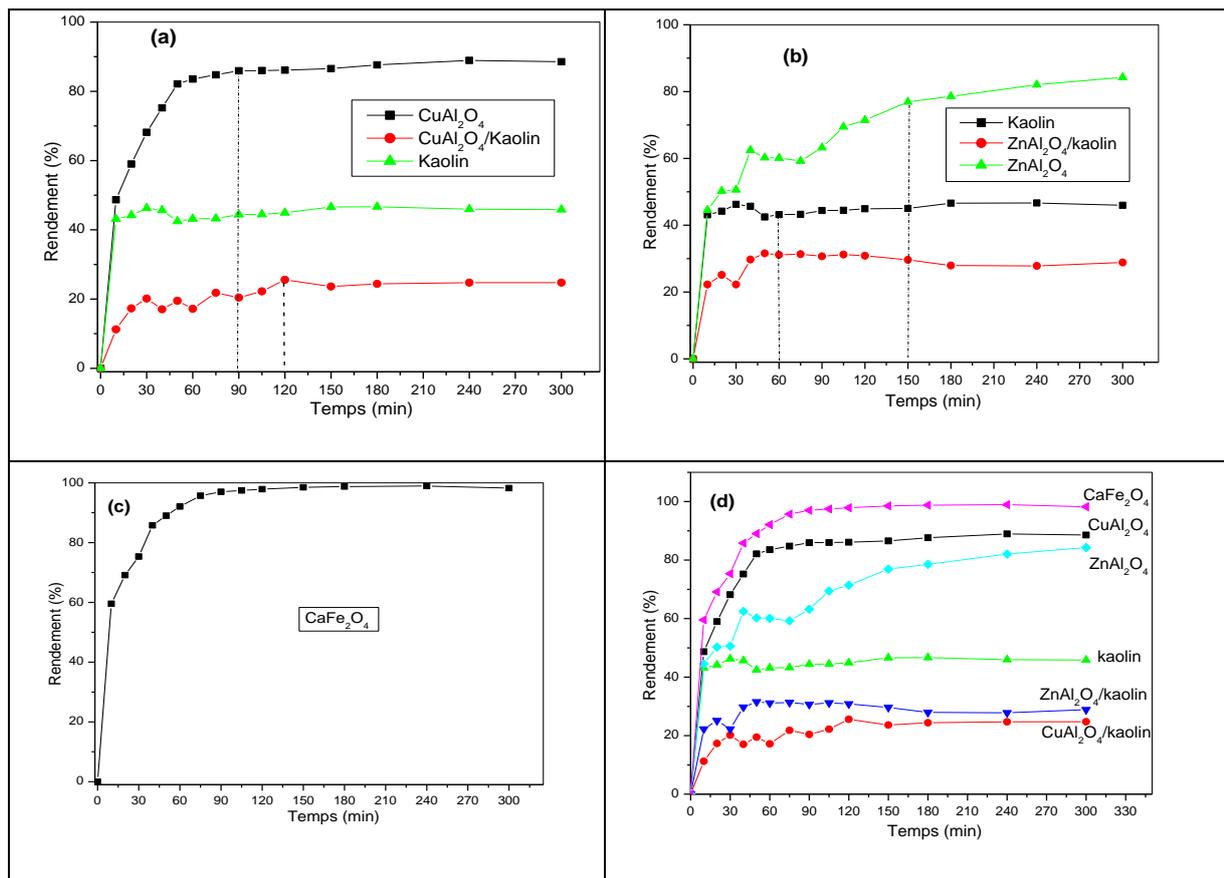
➤ *Pour les catalyseurs  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  :*

D'après l'allure des courbes (**figure III.8a**) on remarque que la cinétique d'adsorption est très rapide au début (10 min) pour  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , et continue à évoluer pour attendre l'équilibre à 90 min pour un rendement de 88.5% correspondant à une quantité adsorbée de 26.57 mg/g. Sur le kaolin, le taux d'adsorption du colorant est seulement de 42% avec une quantité adsorbée de 11mg/g.

Pour  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  la situation est différente ; en effet, l'adsorption est assez lente et faible, l'équilibre est atteint après 120 min avec un rendement de 25.6 % et une quantité adsorbée de 7.68 mg/g.

➤ Pour les catalyseurs  $ZnAl_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4/k$  :

L'évolution et comparable à celle de  $CuAl_2O_4$ , seulement le temps d'équilibre est plus long, il est atteint à 150 min avec un rendement de 76.93 % et une quantité adsorbée de 23.08 mg/g. Concernant  $ZnAl_2O_4/K$ , la cinétique était moins rapide et l'équilibre est atteint comme pour le kaolin vers 60 min, avec une petite quantité adsorbée (8.9 mg/g) et un rendement de 29.65 % (**figure III.8b**).



**Figure III.8:** Rendement d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs à pH naturel et température ambiante avec  $C_0=30\text{mg/L}$ .

➤ Pour le catalyseur  $CaFe_2O_4$  :

D'après la courbe (**figure III.8c**) on constate que la cinétique l'adsorption est très rapide dès le début du processus, avec une adsorption presque totale (98.94% correspondant à  $Q=28.72$  mg/g) au bout de 70 min, ce qui peut être expliqué par une présence d'une très bonne affinité de ce catalyseur pour le RC.

### III.4. L'influence des paramètres sur l'adsorption :

#### III.4.1 L'influence de pH :

Suite aux résultats obtenus au cours de notre étude cinétique et qui ont montré que  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  est un très bon adsorbant du RC, nous avons voulu étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption de ce catalyseur. D'après la (figure III.9) on constate que le pH a peu d'influence sur l'adsorption du RC ; la quantité adsorbée varie entre 26 et 27 mg/g. Un balayage spectral pour toutes les solutions a été également effectué.

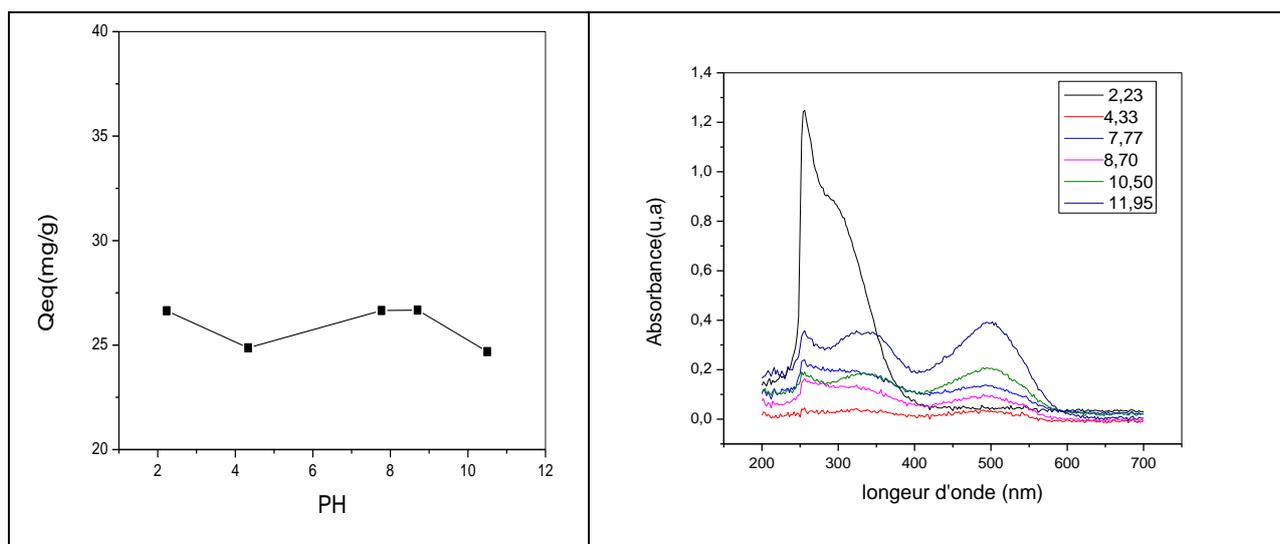


Figure III.9 : Effet du pH sur l'adsorption du RC sur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

#### III.4.2. Influence du rapport solide/liquide :

Nous avons étudié l'influence aussi du rapport (S/L) sur la capacité d'adsorption du RC sur les catalyseurs massique  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pour une concentration 30 mg/L ; après le temps d'équilibre (figure III.10).

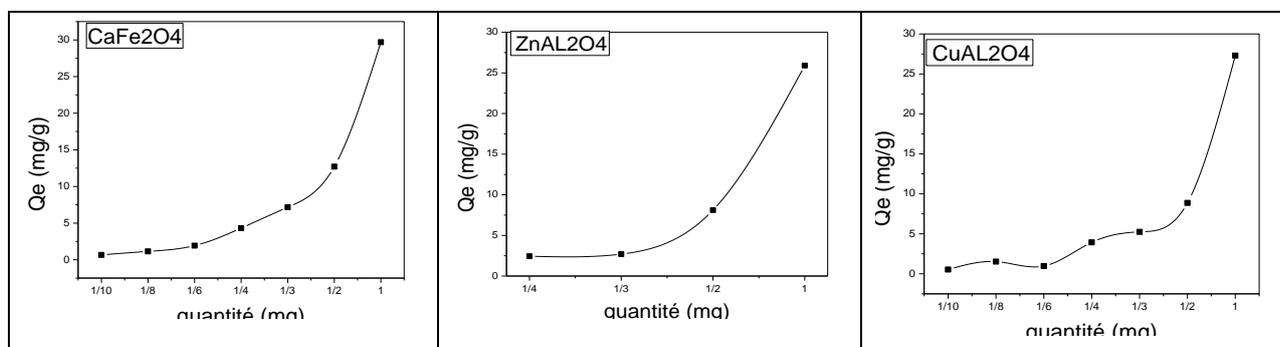


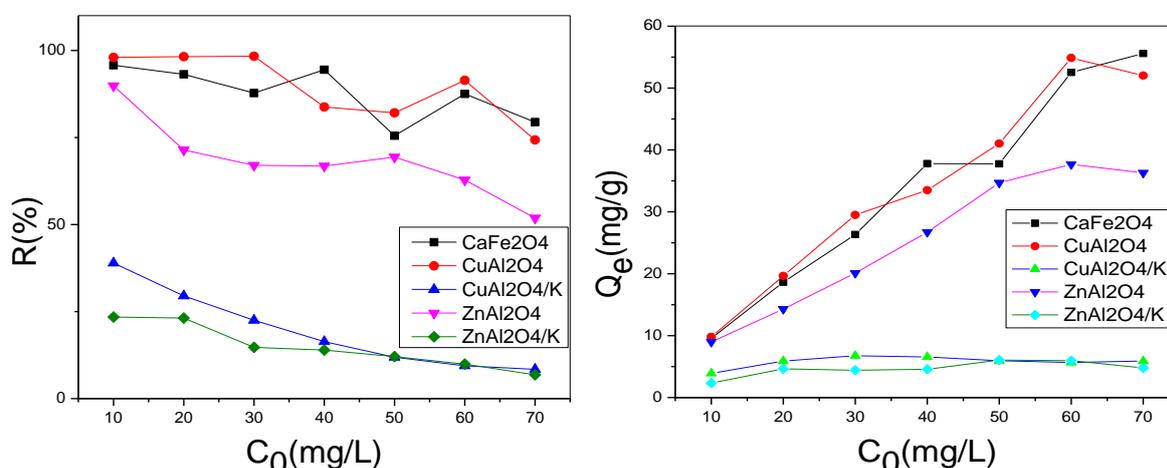
Figure III.10 : Effet du rapport (S/L) sur l'adsorption du RC sur les trois catalyseurs massiques

D'après ces résultats, nous constatons que l'augmentation de la masse des catalyseurs entraîne une amélioration du taux d'adsorption du RC. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface de contact et aux sites disponibles avec des doses élevées [4].

### III.4.3L'influence de concentration initiale du Rouge Congo :

D'après les tracés de la **figure III.11**, Il est clair que la quantité adsorbée augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant pour les trois catalyseurs massiques, sauf pour  $ZnAl_2O_4$  dont la quantité adsorbée se stabilise à partir de 50mg/L.

Pour les catalyseurs supportés, l'augmentation de la concentration initiale n'a presque pas d'influence sur les quantités adsorbées.

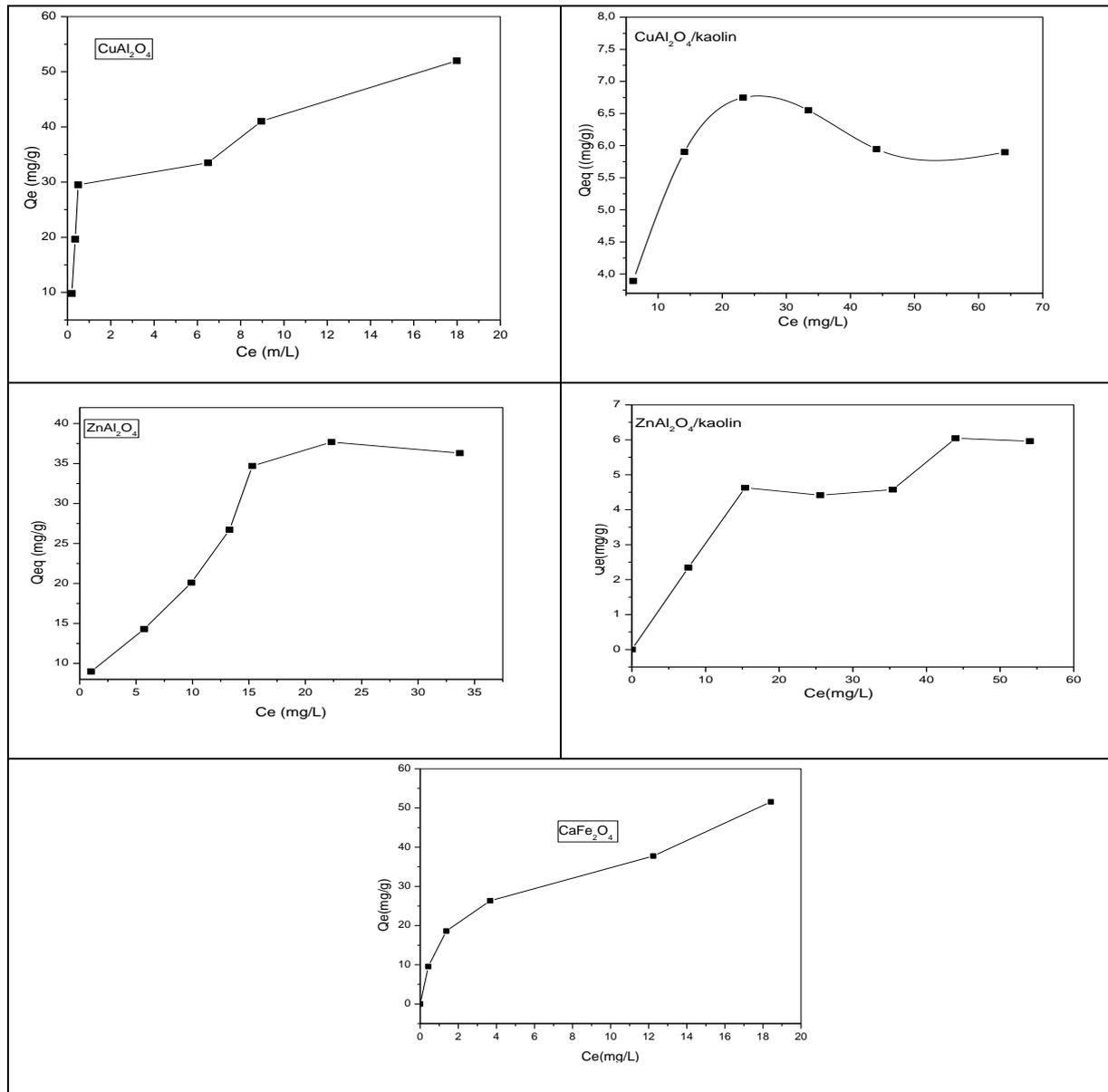


**Figure III.11** : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du RC sur tous les catalyseurs

## III.5. Les isothermes d'adsorption du Rouge Congo

### III.5.1 Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant  $Q_e$  (mg/g) à l'équilibre en fonction de la concentration équivalente  $C_e$  (mg/L) pour différentes concentrations initiales du colorant. Elles permettent de déterminer la capacité maximale et la nature d'adsorption. En effet ; la **figure III.12** rassemble les isothermes d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs.



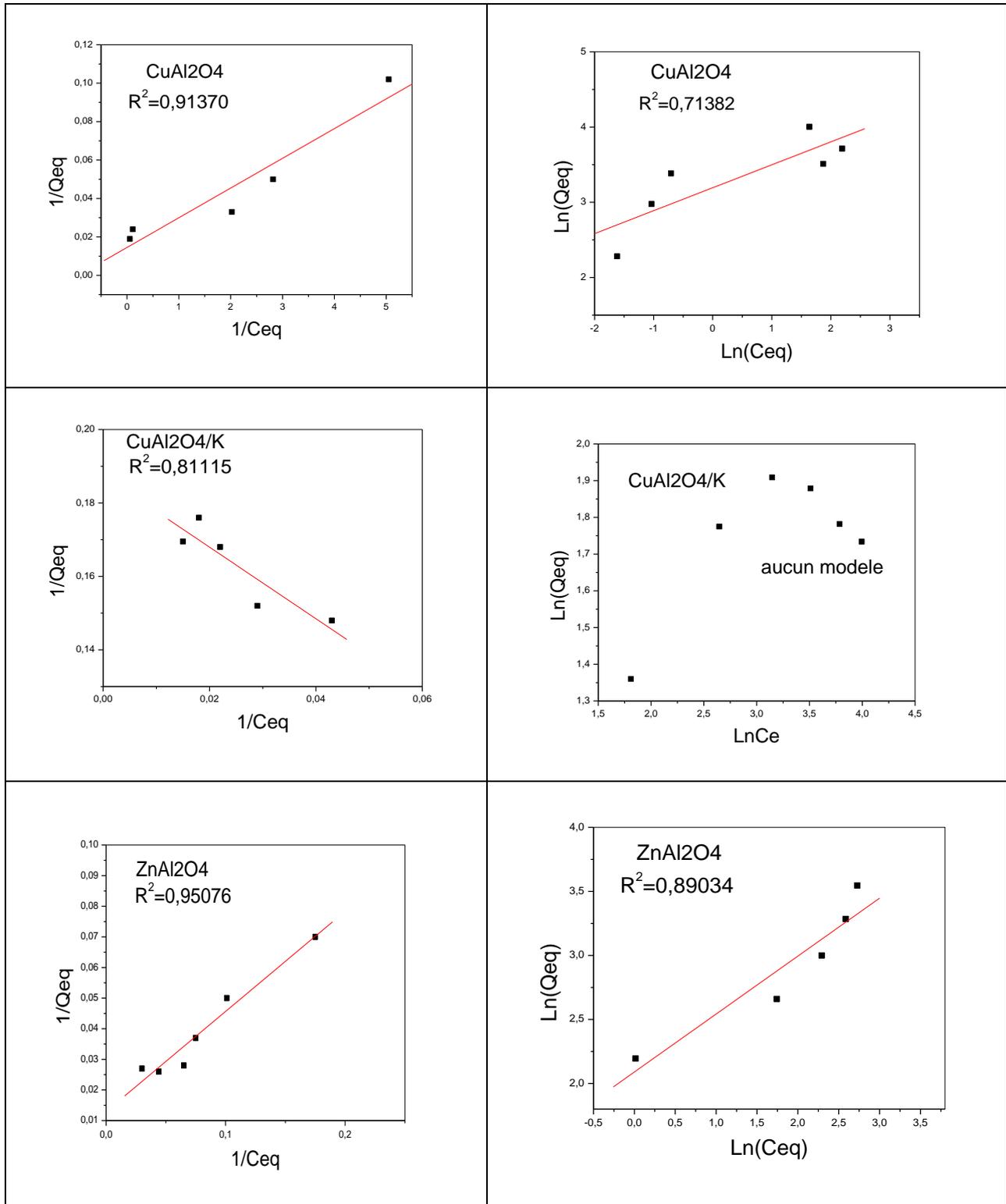
**Figure. III.12:** Isothermes d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs

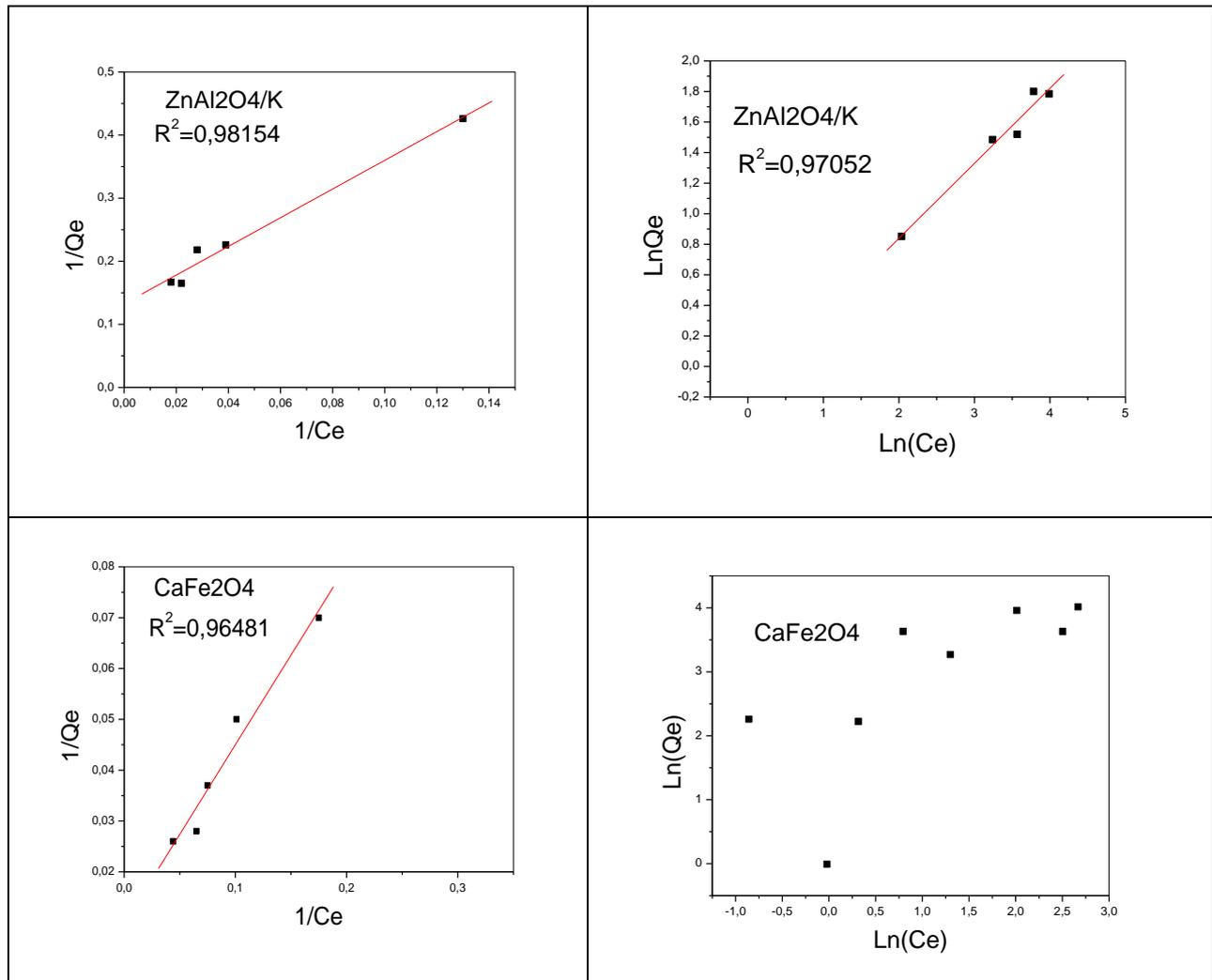
D'après l'allure des courbes obtenues, on peut conclure qu'au fur et à mesure que la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente. De ce fait, on peut les classer comme suit :

- ✓  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ; le type d'isotherme est : **H**.
- ✓  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{kaolin}$  ; le type d'isotherme est : **L**
- ✓  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ; le type d'isotherme est **S**.
- ✓  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  ; le type d'isotherme est **C**.
- ✓  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ : le type d'isotherme est **L**.

III.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans cette partie on s'est intéressées seulement aux modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont les plus simples et les plus répandus. Les courbes sont regroupées sur la **figure III.13**.





**Figure III.13:** Modélisation des isothermes d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs

Les résultats obtenus montrent que :

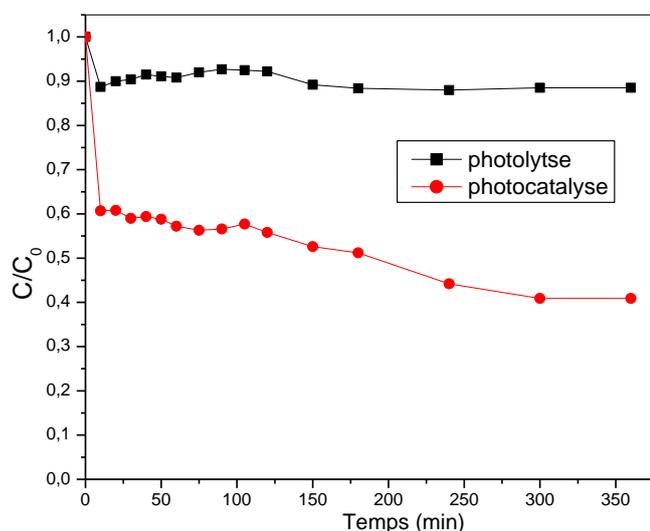
- ✓ Pour tous les catalyseurs, le modèle de Langmuir est plus adapté, ce qui implique que l'adsorption se fait en monocouche. Les paramètres caractérisant les deux modèles sont calculés et résumés dans le **(tableau III.3)**.

**Tableau III.3** : Paramètres de la modélisations d'adsorption du RC sur tous les catalyseurs.

| Catalyseur                          | Langmuir |                |                | Freundlich |                |                |
|-------------------------------------|----------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
|                                     | Qe(mg/g) | K <sub>L</sub> | R <sup>2</sup> | n          | K <sub>F</sub> | R <sup>2</sup> |
| CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 68.9655  | 0.9379         | 0.9137         | 3.2784     | 24.3623        | 0.7138         |
| CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /k | 5.3347   | -0.1924        | 0.8111         | 4.2881     | 2.8468         | 0.6793         |
| ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 77.1010  | 0.03966        | 0.95076        | 2.2101     | 8.0844         | 0.89034        |
| ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /k | 7.53920  | 0.3015         | 0.98154        | 2.0370     | 0.8668         | 0.97052        |
| CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>    | 102.2494 | 0.0277         | 0.96481        | 1.9061     | 13.3002        | 0.9299         |

### III.6. Photodégradation du RC sous irradiation solaire :

La dégradation du RC (30 mg/L) sous lumière solaire a été effectuée seulement pour le catalyseur CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec un rapport (S/L) égal à 1/8. Les résultats obtenues (**figure III.14**) montre que la photolyse n'a presque pas d'influence sur notre colorant on effect on a obtenu 10% de décoloration, par contre en présence du catalyseur CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une quantité de 1/8 montre son efficacité et sa rapidité dès les premières minutes (10 min) avec un taux de dégradation de 39.20%. Puis le processus ralenti légèrement jusqu'à sa stabilisation à environ 60% après 300 min. Ce résultat est très important et très prometteur, vue la petite quantité du catalyseur utilisé, ce qui prédit qu'en augmentant cette quantité la dégradation pourrait être plus rapide et peut être totale.

**Figure III.14**: Photodégradation du RC par CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous irradiation solaire

**Références**

- [1] D. Basak, J. Ghose, (1994). *Spectrochimica Acta Part : Molecular Spectroscopy*, 5(4), 713-718
- [2] Yuvasravana, R., George, P. P., & Devanna, N. (2017). Synthesis and characterization of spinel metal aluminate by a simple microwave assisted green synthesis. *Materials Today: Proceedings*, 4(10), 10664-10671.
- [3] Dondi, M., Iglesias, C., Dominguez, E., Guarini, G., & Raimondo, M. (2008). The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied clay science*, 40(1-4), 143-158.
- [4] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical engineering journal*, 148(2-3), 354-364.

---

---

## *Conclusion générale*

---

---

**Conclusion générale :**

L'étude réalisée au cours de ce travail consiste à utiliser la technique d'adsorption et la photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux polluées par les colorants textiles. A cet effet, nous avons utilisé comme matériaux des oxydes massiques de type spinelle ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) et supportés sur le kaolin ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ )

Cette étude consiste à la synthèse des catalyseurs par la méthode sol gel et imprégnation, ainsi que leur caractérisation structurale, texturale et optique.

Plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- ✓  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  cristallisent dans un système cubique et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  dans un système orthorhombique
- ✓ Tous les systèmes sont des semiconducteurs avec une transition directe sauf pour  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ .
- ✓ L'étude de la cinétique d'adsorption du RC pour une concentration 30 mg/L montre que les spinelles massiques présentent des meilleures propriétés adsorbantes que les spinelles supportés.
- ✓ L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le plus adapté pour l'adsorption du colorant, ce qui suggère une adsorption en monocouche.
- ✓ Le pH a peu d'influence sur l'adsorption
- ✓ L'augmentation de rapport (S/L) améliore la quantité adsorbée et le rendement
- ✓ La photodégradation du RC sur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  avec un rapport 1/8 sous irradiation solaire a montré son efficacité avec un rendement 60%.

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'élimination du Rouge Congo (RC) dans les solutions aqueuses en utilisant deux techniques, l'adsorption et la photo-dégradation sous lumière solaire. Ces techniques ont attiré notre attention pour leur efficacité et leur faible coût. Les matériaux utilisés sont des oxydes massiques de types spinelles ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) et supportés sur le kaolin ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ ) ; ils ont été élaborés par la méthode sol-gel et par imprégnation ensuite caractérisés par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infra-rouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométrie de réflectance diffuse UV-VIS et la méthode BET.

L'étude de l'adsorption du colorant ( $C_0=30\text{mg/L}$ ) à pH naturel et température ambiante a montré une très bonne affinité des catalyseurs massiques ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) à l'adsorption du RC avec des rendements de 98.94%, 90.94 et 86.28% respectivement. Pour les catalyseurs supportés ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ ) les rendements d'adsorption étaient plus faibles. De plus ont été étudiés les isothermes d'adsorption et quelques paramètres influençant l'adsorption (pH, effet de la concentration initiale, la masse du catalyseur).

Les tests de la photo-dégradation naturelle ont été réalisés pour l'élimination de ce polluant par le catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

**Mots clés :** spinelles massiques et supportés, adsorption, isothermes, photodégradation.

## Abstract

The main objective of this work is the removal of Congo Red (CR) from aqueous solutions using two techniques, the adsorption and the photodegradation under sunlight irradiation. these techniques have attracted attention for their efficiency and low cost. The materials used are spinel-type ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) and kaolin-supported ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ ). The catalysts were prepared by sol-gel and impregnation methods, then characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), UV-VIS diffuse reflectance spectrometry and BET method

The study of dye adsorption ( $C_0=30\text{mg/L}$ ) at natural pH and ambient temperature showed a good affinity of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  with a yield of 98.94%, 90.94 and 86.28% respectively. For the supported catalysts ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Kaolin}$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Kaolin}$ ), the adsorption yields were lower. In addition, adsorption isotherms and a number of parameters influencing the adsorption (pH, effect of initial concentration, catalyst mass) were studied.

Natural photodegradation tests were carried out for the elimination of this pollutant using the catalysts  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

**Keywords:** spinel oxides and supported, adsorption, isotherms, photodegradation.

## المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إزالة صبغة الأحمر الكونغو باستخدام تقنيتين هما الامتزاز والتحفيز الضوئي تحت أشعة الشمس تجذب هذه التقنيات الإنتباه من أجل الكفاءة والتكلفة المنخفضة. المواد المستخدمة هي أكاسيد من نوع الإسبينيل الشامل ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) والمدعم على الكاولين ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{k}$   $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{k}$ ) (والمحضرة بطريقة الترسيب والتشريب وتمييزهم بواسطة ...  $\text{DRX}$ ,  $\text{IR}$ ,  $\text{BET}$ ,  $\text{PH}_{\text{pzc}}$ ). أظهرت دراسة إمتزاز الكونغو تركيزه 30ملغ/ل عند حرارة وحموضة معتدلة مع كل المحفزات حيث ان المحفزات الشاملة أعطت مردود احسن 98.94% 90.94% 86.28% على التوالي مقارنة بالمدمعة على الكاولين بالإضافة الى ذلك قمنا بدراسة ايزوتارمات الامتزاز وبعض العوامل المؤثرة على الامتزاز كدرجة الحموضة و التركيز الابتدائي .

تمت دراسة اختبارات التحفيز الضوئي الطبيعي للتخلص من هذا الملوث بواسطة ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{K}$ )

**الكلمات المفتاحية:** السبينيل الشامل والمدعم، الامتزاز، ايزوتارمات، التحفيز الضوئي.