

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

Université Mohammed Seddik Ben Yahia - Jijel



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

Mémoire de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme de **Master**

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

**Etude de l'Elimination de Polluants
Organiques par les procédés d'Adsorption et
la Photocatalyse Solaire**

Encadré par :

- **Dr. K. Rouibah**
- **Dr. F.Z Akika**

Réalisé par :

- **Boudermine Hania Roukia**
- **Rouibah Chahinez**

Année Universitaire 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce travail à ma famille pour leur aide et leur amour : vous m'avez aidée à m'épanouir à fin de devenir ce que je suis aujourd'hui.

A la mémoire de mon très cher père qui m'a soutenue dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études, je prie Dieu de l'accueillir dans son vaste paradis.

A ma chère mère qui a partagé avec moi le meilleur et le pire Merci beaucoup maman !

A mon frère M^{ed} Amine qui est toujours à mes côtés : tes encouragements ont été pour moi les plus précieux.

A mon frère Mehdi et ma belle-sœur Sarah.

A mes chers neveux et nièces : Anes, Ines et Maria.

A ma chère collègue Hania Roukia

A tous les membres de ma grande famille Rouibah

A mes meilleures amies : Khadidja et Touhida.

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

Chahinez

Dédicace

*Au nom du Dieu (Allah) le clément, tout d'abord et avant tout
Je dédie ce modeste travail*

A la mémoire de ma grande mère "YASMINA "

A ma très chère maman pour son soutien éternel et permanent

*A mon très cher oncle "ZAH'R EDDINE' qui m'a toujours
soutenu et épaulé pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

*A mon ex professeur "FITAS RACHID " Pr à l'université
Ferhat Abbas, Sétif pour ses orientations et ses conseils
précieux*

A mon frère et ma sœur

A ma chère collègue " CHAHINEZ " et son adorable maman

*A toutes mes chères amies surtout " AMINA.K ", " SOUMIA.B
"et " AICHA.C "*

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles

*A tous mes collègues de la promotion génie des procédés de
l'environnement*

*A mes Professeurs qui ont répondu présents à chaque
interrogation, à chaque difficulté. C'est grâce à eux que j'ai su
utiliser les informations recueillies.*

A tous ceux que j'aime.

HANIA ROUKIA

Remerciements

*Nos remerciements vont premièrement à **Dieu**, le tout puissant, qui nous a données la force, la volonté et surtout le courage pour pouvoir finir ce travail.*

*Nos plus grands remerciements vont au **Dr ROUIBAH KARIMA** notre Encadrant pour nous avoir guidées pour la réalisation de ce projet et le soutien scientifique et morale qu'elle a apporté et notre Co-encadrant **Dr AKIKA FATIMA ZOHRA** pour sa disponibilité et son orientation.*

*Nous voudrions remercier la **Pr BOUREMMAD FARIDA** qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury.*

*Nous tenons aussi à remercier M : **MEZERREG YUCEF** pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

Nous tenons à remercier vivement tous les enseignants qui ont contribué à notre formation en général et ceux du département du Génie des Procédés en particulier.

*Nos remerciements vont également à tous ceux qui, d'une quelconque façon, ont contribué à la réalisation de ce travail particulièrement le personnel des laboratoires de chimie de la Faculté des Sciences et de l'Informatique ainsi que **Dr A. Bouchair** pour son aide.*

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale1

Chapitre I : Etude théorique

I.1 Généralités sur l'adsorption	4
I.1 .1 La physisorption.....	4
I.1 .2 La chimisorption	4
I.1 .3 Description du mécanisme d'adsorption.....	5
I.1 .4 Modélisation de la cinétique d'adsorption	5
I.1.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre PS1	5
I.1.4.2 Modèle de pseudo second ordre PS2	6
I.1.4.3 Modèle de diffusion externe	7
I.1 .4.4 Modèle d'Elovich.....	8
I.1.4.5 Modèle de diffusion dans le film liquide	8
I.1.4.6 Modèle de diffusion intra particulaire.....	9
I.1.5 Isotherme d'adsorption	9
I.1.6 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté	10
I.1.6.1 Modèle de Langmuir.....	10
I.1.6.2 Modèle de Freundlich	11
I.1.6.3 Modèle d'Elovich.....	12
I.1.6.4 L'isotherme de Temkin.....	12
I.1.6.5 Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R)	13
I.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	14
I.2.1 Réactivité des radicaux hydroxyles	15
I.2.2 Classification des POA	16
I.2.3 Les principaux POA non photochimiques	17
I.2.3.1 Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)	17

I.2.3.2	La peroxylation O_3/H_2O_2	18
I.2.3.3	Les principaux POA photochimiques	18
I.2.3.4	Photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2) :.....	18
I.2.3.5	Photo-peroxylation $O_3/UV/H_2O_2$	18
I.2.3.6	Procédé Photo-Fenton (système $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$).....	19
I.3	La photocatalyse hétérogène.....	19
I.3.1	Principe de la photocatalyse hétérogène	19
I.3.2	Différents types de catalyseurs utilisés	20
I.3.2.1	Semi-conducteurs avec un gap étroit ($E_g < 3eV$).....	21
I.3.2.1	Semi-conducteurs avec un gap large ($E_g > 3eV$)	22
I.3.3	Paramètres physiques influençant la cinétique de la réaction photocatalytique	23
I.3.4	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	24
I.4	Synthèse de quelques travaux publiés.....	24
I.4.1	Adsorption des HAP	24
I.4.2	Photodégradation des colorants	28

Références bibliographiques

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

II .1	Synthèse du catalyseur $CuFe_2O_4$	31
II .2	Méthodes de caractérisation des matériaux	34
II .2 .1	Analyse structurale par DRX.....	34
II.2.2	La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) ...	35
II.3.	Polluants étudiés	36
II.4	Essais d'adsorption	38
II.5	Dégradation photocatalytique sous lumière solaire.....	39
II.6	Dosage des colorants par spectrophotométrie UV-visible	39
II.6.1	Loi de Beer -Lambert	39
II.6.2	Spectres UV – visible des polluants	41
II.6.3	Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage).....	42

Références bibliographiques

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Caractérisation des oxydes $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$	43
III.1.1	Caractérisation de $ZnAl_2O_4$ par DRX.....	43
III.1.2	Caractérisation de $ZnAl_2O_4$ par FTIR.....	45
III.2	Etude de l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$	46
III.2.1	Influence du temps de contact.....	46
III.2.2	Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	47
III.2.3	Effet de la masse de $ZnAl_2O_4/CeO_2$ sur l'adsorption du naphthalène.....	51
III.3	Etude de la photodégradation du Vert de Méthyle sur $CuFe_2O_4$	52
III.3.1	Adsorption du Vert de Méthyle sur $CuFe_2O_4$	52
III.3.1.1	Etude cinétique.....	52
III.3.1.2	Etude de l'isotherme d'adsorption.....	54
III.3.2	Essai de la photodégradation du Vert de Méthyle sous irradiation solaire.....	58
	Références bibliographiques	
	Conclusion générale	63

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.....	4
Figure I.2 : Etapes du mécanisme d'adsorption sur un matériau microporeux.....	5
Figure I.3 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....	10
Figure I.4 : Classification des différents procédés d'oxydation avancée POA.....	17
Figure I.5 : Principe de la photocatalyse hétérogène appliqués au traitement de l'eau	20
Figure I.6 : Influence de quelques paramètres sur la cinétique de la photocatalyse hétérogène	23

Chapitre II

Figure II.1 : Organigramme résumant la synthèse de CuFe_2O_4 par coprécipitation	33
Figure II.2: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X	34
Figure II.3 : Diffractomètre Bruker D8 Advance	35
Figure II.4 : Structure chimique du Vert de Méthyle	36
Figure II.5 : Structure chimique du naphthalène	37
Figure II.6: Dispositif expérimentale d'un essai d'adsorption du naphthalène sur $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	39
Figure II.7: Spectrophotomètre SHIMADZU 1601.....	40
Figure II.8 : spectre UV-visible du VM à pH libre.....	41
Figure II.9 : Effet du pH sur la longueur d'onde du vert de méthyle	42
Figure II.10 : Courbe d'étalonnage du naphthalène.	42
Figure II.11: Courbe d'étalonnage du VM	42

Chapitre III

Figure III. 1 : Diffractogramme de ZnAl_2O_4 synthétisé par Co-précipitation	43
Figure III.2 : Spectre FTIR de ZnAl_2O_4 synthétisé par Co-précipitation	45
Figure III.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du naphthalène sur ZnAl_2O_4 et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	46
Figure III.4: Modèle de PS1 de l'adsorption du naphthalène sur ZnAl_2O_4 et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$..	47
Figure III.5 : Modèle de PS2 de l'adsorption du naphthalène sur ZnAl_2O_4 et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$.	47

Figure III.6 : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption du naphthalène sur ZnAl ₂ O ₄ et ZnAl ₂ O ₄ /CeO ₂	48
Figure III.7: Modèle d'Elovich de l'adsorption du naphthalène sur les deux adsorbants ZnAl ₂ O ₄ et ZnAl ₂ O ₄ / CeO	48
Figure III.8 : Effet du rapport solide/liquide $r_{s/l}$ sur l'adsorption du naphthalène sur ZnAl ₂ O ₄ / CeO ₂	51
Figure III.9: Effet du temps de contact sur la rétention du VM sur CuFe ₂ O ₄	52
Figure III.10: Modèle de PS1 de l'adsorption du VM sur CuFe ₂ O ₄	53
Figure III.11: Modèle de PS2 de l'adsorption du VM sur CuFe ₂ O ₄	53
Figure III.12 : isotherme d'adsorption du VM sur CuFe ₂ O ₄	55
Figure III. 13 : linéarisation du modèle de Langmuir I	55
Figure III. 14 : linéarisation du modèle de Langmuir II.....	55
Figure III.15 : linéarisation du modèle de Freundlich.....	56
Figure III.16 : Linéarisation du modèle d'Elovich.....	56
Figure III.17 : linéarisation du modèle Temkin.	56
Figure III.18 : linéarisation du modèle de D-R	56
Figure III.19 : Cinétique de la photodégradation du VM.....	59
Figure III.20: Modèle cinétique d'ordre 0 pour la photodégradation du VM	60
Figure III.21: Modèle cinétique d'ordre 1 pour la photodégradation du VM	61
Figure III.22 : Modèle cinétique d'ordre 2 pour la photodégradation du VM	61

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : Différents modes d'action du radical hydroxyle	16
Tableau I.2 : Energie de la bande interdite et λ_{\max} pour quelques catalyseurs	21
Tableau I.3 : Avantages et inconvénients du catalyseur mis en suspension et du catalyseur supporté	22

Chapitre 2

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de CuFe_2O_4	32
Tableau II.2 : Quelques propriétés physico-chimiques du Vert de Méthyle	37
Tableau II.3 : Principales propriétés physico-chimiques du naphthalène.	38

Chapitre 3

Tableau III.1 : Paramètres de maille et la taille des cristallites de ZnAl_2O_4	44
Tableau III.2 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du naphthalène sur ZnAl_2O_4	49
Tableau III.3 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du naphthalène sur $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	49
Tableau III.4 : Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire	49
Tableau III.5 : Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du VM sur CuFe_2O_4	54
Tableau III.6 : Constantes des isothermes d'adsorption du VM sur CuFe_2O_4	57
Tableau III.7 : Résultats des modèles cinétiques de la photodégradation du VM	62

Liste des Abréviations

	Signification
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
DRX	Diffraction des rayon X
UV	Ultra-violet
IR	Infra-rouge
VM	Vert de Méthyle
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
e^- / h^+	Paire électron/ tous
r_{sl}	Rapport solide/ liquide
PS 1	Pseudo premier ordre
PS 2	Pseudo second ordre



Introduction générale

Introduction générale

La révolution industrielle était le but de l'humanité au cours du XIX^{ème} siècle, de jour en jour la concurrence devenue intense et ce but devenu un préoccupant majeur. Une production continue atteint des revenus abordables et une autosuffisance, mais provoque une source de contamination permanente. La pollution est tout simplement le récolte mur de ce progrès, elle est un phénomène fatal qui a été et est toujours l'obsession des chercheurs qui ont pu le réduire et non pas le stopper [1].

Les trois compartiments de l'environnement air, eau et sol sont menacés par ce phénomène, mais les recherches se sont plus accentuées sur les eaux en raison de leur utilisation d'une façon permanente dans la vie quotidienne dans divers domaines.

La composition d'une eau usée est en fonction de l'industrialisation et du niveau de vie des différents pays. Les eaux usées sont des liquides de composition hétérogène contenant des matières minérales et organiques. On précise exactement les matières organiques pour lesquelles on peut distinguer deux catégories : les matières biodégradables (assimilées par les micro-organismes) et les matières non biodégradables (oxydables) tels que les colorants et les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP.

La pollution par les HAP représentent un défi majeur auquel doivent inéluctablement faire face les scientifiques. La conjonction de ces trois paramètres : hydrophobies, persistance et génotoxicité font des HAP des composés recherchés d'une façon systématique dans l'environnement [2]. Ces polluants présents dans tous les milieux environnementaux, menacent la santé publique et par conséquent ont été ajoutés à la classe des polluants prioritaires par l'EPA des états unis (US Environmental Protection Agency) et à la catégorie des Polluants Organiques Persistants (POPs).

Les colorants sont des composés organiques très utilisés dans de nombreuses industries (textiles, papeteries, tanneries, agroalimentaires, pharmaceutiques etc.). Les recherches ont montré que leur présence dans les eaux est dangereuse pour l'homme et les écosystèmes à cause de leur faible biodégradabilité. Certains ont été classés comme très toxiques et cancérigènes.

Plusieurs procédés sont employés pour le traitement des eaux contaminées par les colorants et les HAP. Ces procédés sont soumis à un choix technique, technologique, économique et écologique. Parmi les procédés mis en œuvre on peut citer : l'adsorption et les procédés d'oxydation avancée (POA). L'un des POA, la photocatalyse hétérogène apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques.

Dans cette étude, notre objectif consiste à traiter deux polluants organiques, en l'occurrence le Vert de Méthyle qui est un colorant cationique et le naphthalène qui appartient à la classe des HAP, par le procédé d'adsorption et la photocatalyse hétérogène.

En premier lieu, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'adsorption du HAP sur deux oxydes métalliques ZnAl_2O_4 et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$. Ensuite, nous avons étudié la dégradation du Vert de Méthyle par la photocatalyse solaire, en utilisant l'oxyde CuFe_2O_4 que nous avons préparé par Co-précipitation.

Ce mémoire est essentiellement composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur l'adsorption, les procédés d'oxydation avancée et la photocatalyse hétérogène ainsi qu'un aperçu sur quelques travaux publiés relatifs à l'adsorption du naphthalène et la photodégradation des colorants.
- Le deuxième chapitre décrit le matériel et toutes les méthodes et procédures expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

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

Références bibliographiques

[1] **C. Hervé et al**, *L'humain, l'humanité et le progrès scientifique*. Dalloz, 2009.

[2] **F. Mesbaiah**, Etude de la biodégradabilité d'un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique, « Naphtalène et optimisation de la performance bactérienne en milieu PCN », mémoire de magister, Université Saad Dahlab Blida 1, 2011.



Chapitre I

Etude théorique

I.1 Généralités sur l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la capacité d'un solide de fixer des molécules d'un gaz ou liquide sur sa surface. Les molécules adsorbées sont appelées soluté ou adsorbat et le solide est nommé adsorbant. La surface de l'adsorbant comprend les surfaces externes et internes. Plus le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant est important, plus sa surface est importante [1].

Selon le type des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique figure (I.1).

I.1 .1 La physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van Der Waals [2]. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

I.1 .2 La chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes [3].

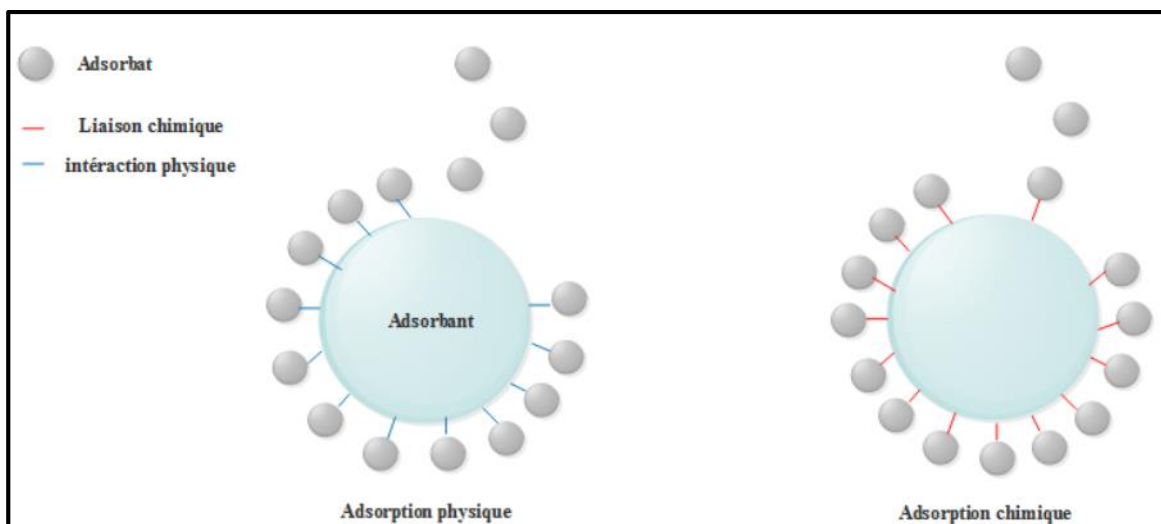


Figure (I.1) : Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique [1].

I.1 .3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (I.2) 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.

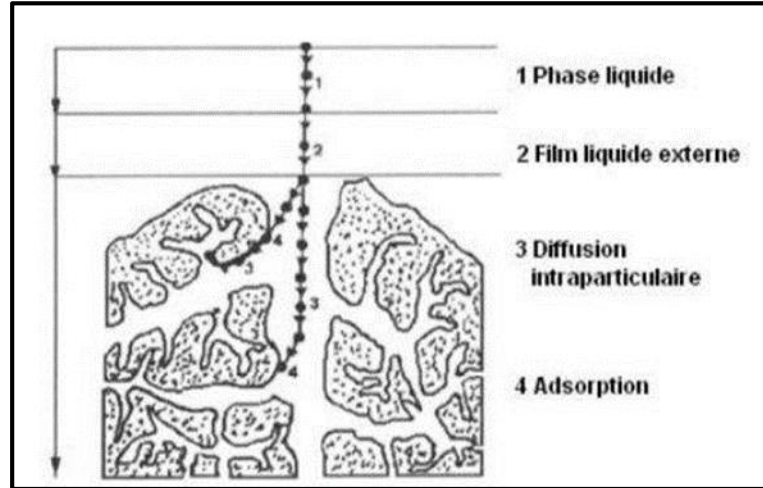


Figure (I.2) : Etapes du mécanisme d'adsorption sur un matériau microporeux [2].

Le soluté va passer par plusieurs étapes avant son adsorption [4] :

- 1) Diffusion de l'adsorbat 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 grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.1 .4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

I.1.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre PS1

Appelé aussi modèle de Lagrangen il est supposé dans ce modèle que la vitesse d'un système d'adsorption solide-liquide a l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité

adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant q_t et que l'adsorption est réversible. L'équation peut être représentée comme suit [5] :

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

Avec :

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

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

L'intégration de l'équation (I-1) devient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (I - 2)$$

La quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (q) encore appelée : la capacité d'adsorption est calculée à partir de l'équation suivante

$$q = (C_0 - C_e) \frac{v}{m} \quad (I - 3)$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale (mg/l)

C_e : concentration à l'équilibre en métal dans la solution (mg/l)

v : le volume de la solution (l).

m : la masse de l'adsorbant (g).

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

I.1.4.2 Modèle de pseudo second ordre PS2

Ho et Mc Kay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation suivante [5]:

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

Avec :

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

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

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + t \cdot \left(\frac{1}{q_e} \right) \quad (I-5)$$

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre décrit par l'équation (I-5) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Le tracé de la courbe t/q_t vs t permet donc de calculer la constante de vitesse k_2 et q_e et par conséquent permet de déterminer la vitesse initiale h définie par :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (I-6)$$

I.1.4.3 Modèle de diffusion externe

L'expression cinétique suivante est très souvent utilisée et citée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase [6] :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 \cdot \left(\frac{A}{v} \right) \cdot (C_t - C_e) \quad (I-7)$$

Avec :

C_t : la concentration en solution à l'instant t (g/m^3).

C_e : la concentration à l'équilibre du soluté en solution (g/m^3).

A : L'aire de l'interface solide/liquide (m^2).

v : Le volume de la solution (m^3).

k_1 : Le coefficient de transfert externe (m/min)

La forme intégrée de l'équation (I-7) est

$$\ln \frac{C_t}{(C_t - C_e)} = k_1 \left(\frac{A}{v} \right) t = kt \quad (I-8)$$

Où :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 \left(\frac{A}{v} \right) t = -kt \quad (I-9)$$

I.1 .4.4 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich a été proposé en 1934 par Z. Elovich en étudiant l'adsorption du monoxyde de carbone sur dioxyde de manganèse, l'équation d'Elovich est généralement exprimée par la relation [6] :

$$-\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (I - 10)$$

Avec :

α et β sont les constantes d'Elovich ;

α est le taux d'adsorption initiale (mg/g.min) liée à la vitesse de la chimisorption

β : la constante (g/mg) liée à la surface externe (constante de désorption).

Chien et Clayton ont simplifié l'équation d'Elovich en supposant que $\alpha.\beta \gg t$ et en appliquant les conditions aux limites l'équation (I.10) devient :

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (I - 11)$$

Les constantes d'Elovich sont alors déterminées en traçant la courbe q_t vs $\ln t$ qui doit être linéaire si le modèle est applicable.

Le modèle d'Elovich suppose que les sites actifs à la surface du solide sont hétérogènes.

I.1.4.5 Modèle de diffusion dans le film liquide

Proposé par Boyd, ce modèle d'échange d'ions suppose avoir des particules sphériques et permet de distinguer entre la diffusion dans le film et la diffusion dans des pores, l'expression mathématique de ce modèle est donnée par [6] :

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} t \quad (I - 12)$$

Avec :

F : la fraction partielle à l'équilibre $F=q_t/q_e$

k_{fd} : la constante cinétique de Boyd (ml/min)

Le tracé de la courbe $\ln(1-F)$ vs t permet de prévoir si la cinétique est gouvernée par la diffusion dans le film liquide ou pas.

I.1.4.6 Modèle de diffusion intra particulaire

Webber et Morris ont trouvé que la quantité adsorbée est proportionnelle à $t_{1/2}$ plutôt qu'avec le temps de contact t , le modèle est représenté par l'équation [6] :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (I - 13)$$

Avec :

k_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra particulaire. Cette constante est généralement en fonction de plusieurs paramètres : la concentration de la solution, la granulométrie de la particule, le pH et la température.

C (mmol/g) : l'épaisseur de la couche limite.

Dans la plupart des études, la courbe obtenue par ce modèle présente une multilinéarité généralement assimilée aux étapes successives de diffusion durant le processus d'adsorption.

I.1.5 Isotherme d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption en phase liquide : la classe C (Sigmoide), la classe L (Langmuir), la classe H (Haute affinité) et la classe C (partition Constante) [7] :

- **Type L** : Type identique au type I de Langmuir dans la phase gazeuse, elle est caractérisée par une concavité vers le bas exprimant la diminution des sites libres c'est-à-dire la propagation d'adsorption.
- **Type H** : Isotherme très applicable à faible concentration.
- **Type C** : L'isotherme a une forme linéaire qui débute d'origine 0, caractérisée par un rapport de concentration et de quantité adsorbée constant, ce rapport est noté coefficient de distribution et défini comme suit :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (I - 14)$$

- **Type S** : Dans le cas des faibles concentrations il est identique à l'isotherme de type III pour les équilibres de la phase gazeuse.

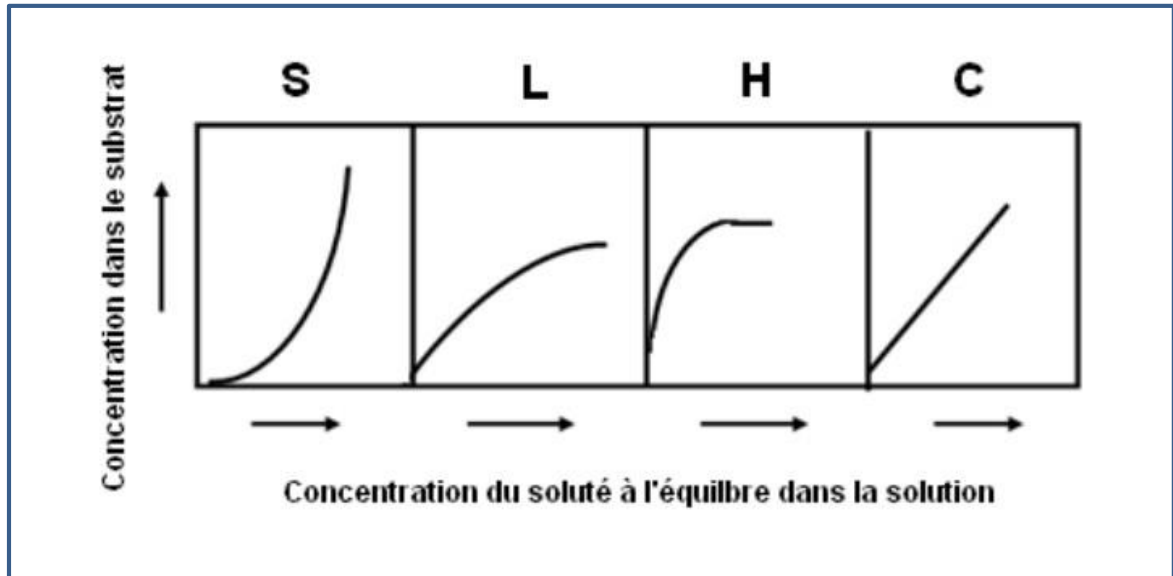


Figure (I.3) : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [7].

I.1.6 Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

L'étude des équilibres d'adsorption a connue plusieurs modèles. On distingue les deux modèles à deux paramètres. Les plus répondus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

I.1.6.1 Modèle de Langmuir

Le Modèle de Langmuir est l'un des modèles les plus utilisés, il repose sur les hypothèses suivantes [6] :

- l'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant.
- tous les sites de surface ont la même réactivité et sont identiques.
- la réactivité est instantanée et réversible.
- les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

Ce modèle est défini par l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_t} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (I - 15)$$

Avec :

b : la constante d'équilibre de Langmuir (mol/μg).

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

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

Ce modèle a été linéarisé en 5 formes on ne cite que la première et la deuxième qui sont les plus rencontrées :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b c_e} \quad (\text{Langmuir I}) \quad (\text{I-16})$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m b} \right) + \frac{c_e}{q_m} \quad (\text{Langmuir II}) \quad (\text{I-17})$$

On définit le facteur appelé facteur de séparation adimensionnel R_L exprimé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (\text{I-18})$$

Si :

- $R_L > 1$ adsorption défavorable
- $R_L < 1$ adsorption favorable
- $R_L = 0$ adsorption réversible

I.1.6.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle empirique très utilisé montre la relation entre la concentration résiduelle d'un composé dans un liquide par rapport à la charge du composé sur l'adsorbant. Il est défini par la relation suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{I-19})$$

dont sa forme linéaire est :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I-20})$$

Avec :

k_f : la constante d'équilibre de Freundlich

n : indique l'intensité d'adsorption

$0.1 < n < 1$: il s'agit d'une bonne favorable adsorption

$n > 1$: l'adsorption est faible

I.1.6.3 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (1962) est basé sur un développement cinétique qui suppose que les sites d'adsorption, augmentent avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche, il est décrit par l'équation suivante [6] :

$$\frac{q_e}{q_m} = k_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (I - 21)$$

Avec :

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

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

La linéarisation de l'équation d'Elovich conduit à l'équation :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(k_E q_m) - \left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (I - 22)$$

I.1.6.4 L'isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le taux de recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [8] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \log(k_{Tem} C_e) \quad (I - 23)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \log k_{Tem} + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \log c_e \quad (I - 24)$$

Avec :

$RT/b_T = B_T$ est une constante liée à la chaleur d'adsorption ;

k_{Tem} (l/g) : la constante qui correspond à l'énergie de liaison maximale ;

R : la constante des gaz parfaits,

Les constantes b_T et k_{Tem} sont obtenues de la courbe représentant q_e vs $\log C_e$

I.1.6.5 Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R)

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [9].

$$q_e = q_m \exp(B\varepsilon^2) \quad (I - 25)$$

Avec :

q_m : la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide.

B est une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mole}^2/\text{Kj}^2$) par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (I - 26)$$

La valeur de E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique.

- Si E est comprise entre **8 et 16** kJ.mol^{-1} , le processus suit une adsorption par échange d'ions,
- pour les valeurs de $E < 8$ kJ.mol^{-1} , le processus d'adsorption est de nature physique,
- si $E > 16$ kJ.mol^{-1} le processus est dominé par la diffusion intra-particulaire.

ε est le potentiel de Polanyi, dans le cas des solutions aqueuses, il est donné par la relation [6] :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (I - 27)$$

R est la constante des gaz parfaites et **T** la température absolue.

Ainsi le tracé de la courbe **ln q_e vs ε²** permet de déterminer l'énergie d'adsorption et la capacité d'adsorption maximale.

I.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pression et de température ambiante générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [10].

Sur le plan environnementale les Procédés d'Oxydation Avancée sont les plus utilisés pour le traitement des eaux. Ils ont pour but la dégradation totale de polluants organiques de façon ultime en produits finaux tels que le dioxyde de carbone (CO₂), l'eau (H₂O) et composés minéraux ou conduit au moins à des produits intermédiaires, le plus souvent inoffensifs.

Les POA peuvent être sélectionnés et utilisés selon les besoins spécifiques de chaque eau résiduaire. Ils peuvent être réalisés selon l'oxydant utilisé (H₂O₂, O₃), l'ajout ou non de catalyseur homogène ou hétérogène et l'apport ou non de l'énergie.

Ces procédés offrent de nombreux avantages [11] :

- la production d'un grand nombre de radicaux libres, très réactifs,
- transformation des polluants réfractaires en polluants biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes biologiques moins coûteuses,
- pas ou peu de produits chimiques utilisés,
- besoins en énergie assez faible par rapport à d'autres méthodes,
- pas de productions de boues.

Les inconvénients de certains de ces procédés sont [10 - 12] :

- Coûts d'investissement et de fonctionnement /de maintenance relativement élevés,
- très coûteuses pour traiter des effluents trop concentrés,
- l'efficacité dans certains procédés dépend du pH,
- la production d'intermédiaires qui sont parfois toxiques.

I.2.1 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les HO° , HO_2° et O_2° , leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de ces radicaux reste le radical hydroxyle HO° les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants ($E^\circ (\text{HO}^\circ / \text{H}_2\text{O}) = 2.81 \text{ V/ENH}$), sont aussi des espèces très réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigences pour le traitement des eaux polluées, tels que [13] :

- ne pas induire de pollution secondaire ;
- ne pas être toxiques pour le milieu aquatique ;
- ne pas être corrosifs pour les équipements ;
- être le plus rentable possible ;
- être relativement simples à manipuler .

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules, leur attaque sur les composés organiques et minéraux (Tableau I.1) se fait selon le mode suivant [10] :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaisons C-H.
- Addition sur une double liaison aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire aromatique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.
- Transfert électronique, ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule, ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques, c'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réaction par addition électrophile ou abstraction (arrachement) d'atome d'hydrogène, il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.

Tableau (I.1) : Différents modes d'action du radical hydroxyle [10] :

Mode d'action des (HO°)	Exemple
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$RH + HO^\circ \rightarrow R + H_2O$
Addition sur une double liaison	$R=R + HO^\circ \rightarrow R^\circ OH-R$
Transfert électronique	$RN^- + HO^\circ \rightarrow RN^+ + OH^-$ $M^{n+} + HO^\circ \rightarrow M^{(n+1)+} + OH^-$

I.2.2 Classification des POA

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être subdivisés en 04 groupes [14] :

- Les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H₂O₂/ Fe²⁺ ...).
- Les procédés photocatalytiques en phase homogène et / ou hétérogène.
- Les procédés d'oxydation électrochimique.
- Les procédés d'oxydation sonochimique.

Dans la partie suivante seront présentés les POA non photochimiques et photochimiques avant de se focaliser sur la photocatalyse hétérogène qui est à la base de notre étude.

La classification de l'ensemble des POA peut être résumée dans la figure (I.4) :

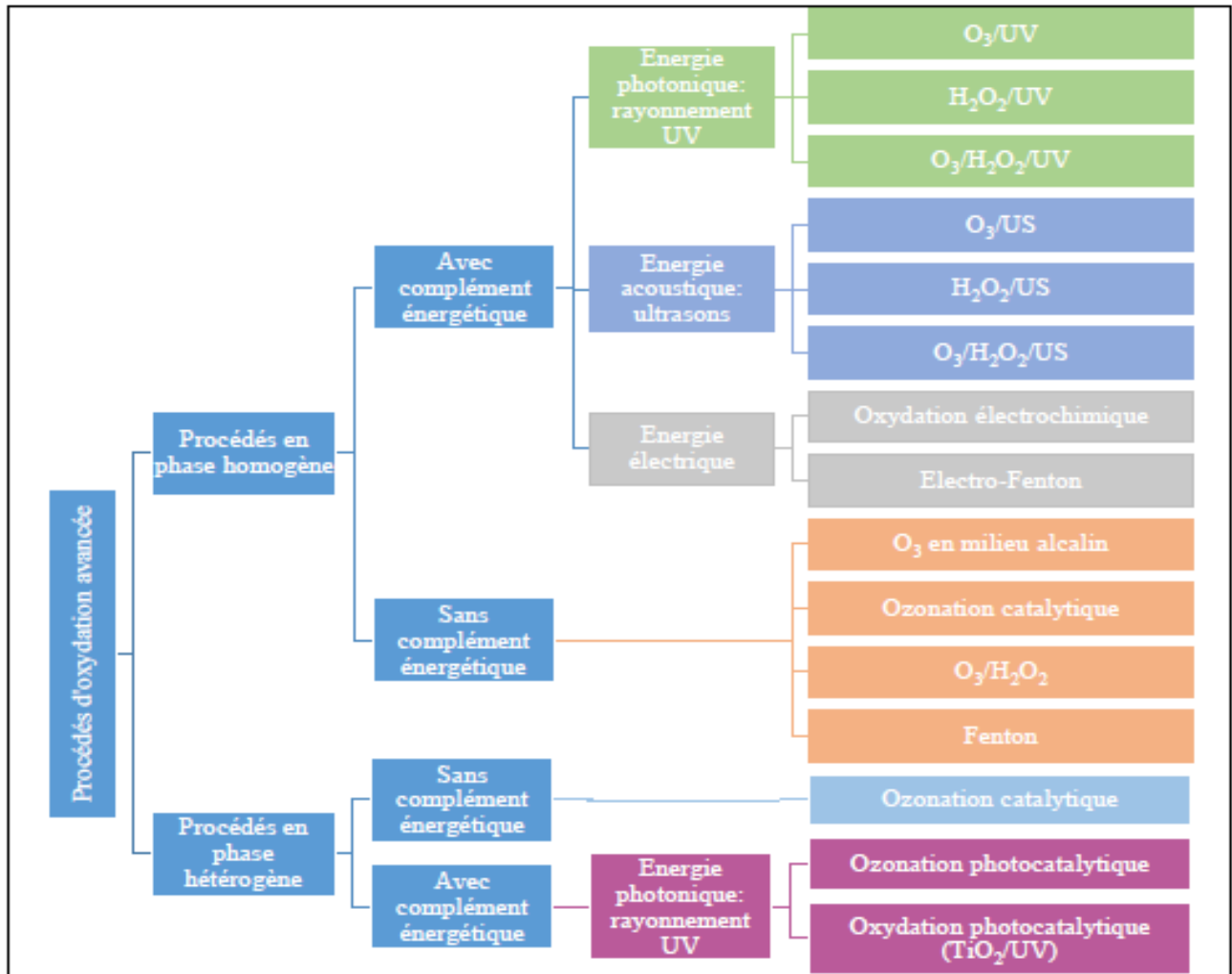
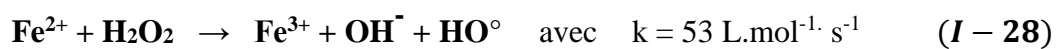


Figure (I.4) : Classification des différents procédés d'oxydation avancée POA [15]

I.2.3 Les principaux POA non photochimiques

I.2.3.1 Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

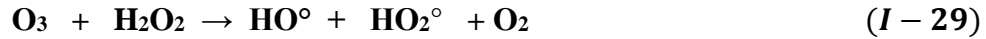
Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Fenton, mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau, c'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et les ions Fe^{2+} :



La réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires [10].

I.2.3.2 La peroxonation O₃/H₂O₂

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation de radicaux hydroxyles selon l'équation ci-dessous [15] :

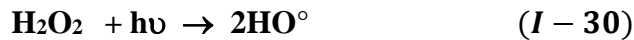


I.2.3.3 Les principaux POA photochimiques

Parmi les POA photochimiques, on cite : la photolyse de peroxyde d'hydrogène UV/H₂O₂, le procédé UV/H₂O₂/O₃, le procédé photo-fenton et la photocatalyse hétérogène.

I.2.3.4 Photolyse de H₂O₂ (UV/ H₂O₂) :

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu, la décomposition de H₂O₂, génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux HO[°] formés par photon absorbé [16].



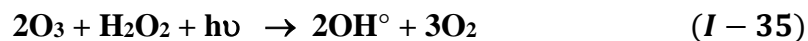
Cette production efficace et rapide de radicaux OH[°] permet d'initier des mécanismes radicalaires.

Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



I.2.3.5 Photo-peroxonation O₃/UV/H₂O₂

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/O₃ accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation des radicaux hydroxyles. Ce procédé UV/H₂O₂/O₃ permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H₂O₂ et UV/O₃. L'équation globale de ce procédé UV/H₂O₂/O₃ est alors obtenue [15] :



I.2.3.6 Procédé Photo-Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$)

Le procédé fenton est souvent couplé aux UV pour la régénération des catalyseur Fe^{2+} consommés lors de la réaction (I-27) [8]. Il est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération des boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du pH ($2.8 < \text{pH} < 3$) [17].

I.3 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement :

- la purification de l'air intérieur et extérieur,
- l'élimination des odeurs,
- l'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux,) et elle est aussi utilisée pour la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques.

La photocatalyse est mondialement étudiée pour la dégradation des composés organiques et minéraux dans l'eau notamment les colorants, les produits pharmaceutiques, les composés azotés et soufrés mais aussi les virus et les bactéries.

I.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption de la lumière solaire ou ultraviolette, par un semi-conducteur qui est caractérisé par une bande interdite E_g qui se trouve entre deux bandes d'énergie [18] :

- une bande complètement **remplie** (gamme d'énergie inférieure), appelée « bande de valence » ;
- une bande d'énergie **permise** (gamme d'énergie supérieure), appelée « bande de conduction ».

L'irradiation par un rayonnement UV d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption des photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap E_g ($h\nu \geq E_g$). Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ($h\nu / e^-$) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ($h\nu / t$) dans la bande de valence.

En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron : les ($h\nu / e^-$) vers les molécules accepteurs et les ($h\nu / t$) vers les molécules donneurs, et ce, en fonction du potentiel rédox de chaque adsorbât. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radicale superoxyde, hyperoxyde,

peroxyde d'hydrogène et radicale hydroxyle). Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux) [19].

La figure (I.5) représente le principe de la photocatalyse hétérogène appliqué au traitement de l'eau.

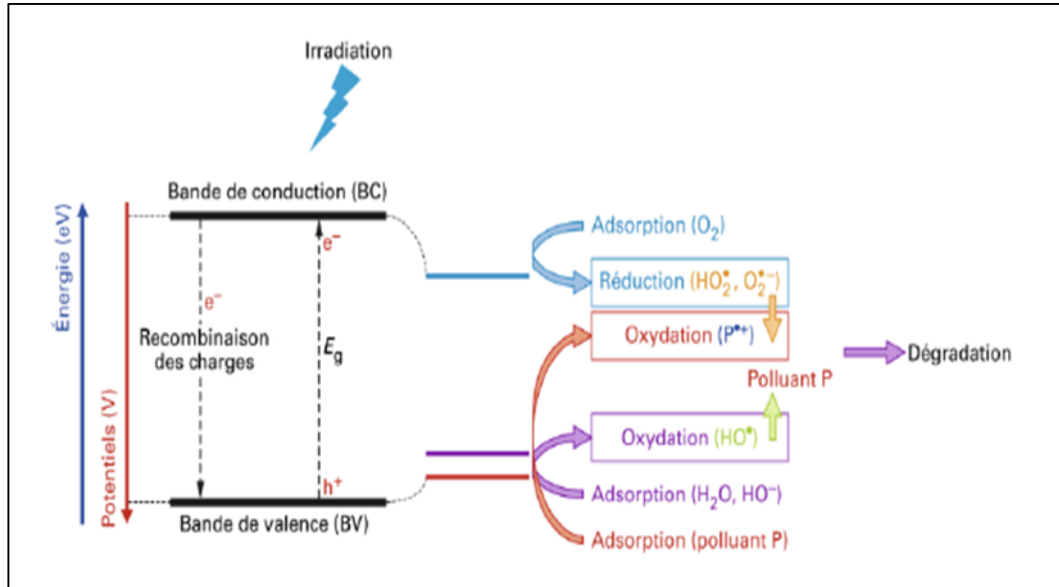


Figure (I.5) : Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué au traitement de l'eau [15].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [20] :

- 1 - transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur,
- 2 - adsorption d'au moins d'un réactif,
- 3 - réactions en phase adsorbée,
- 4.- désorption des produits intermédiaires et/ou finals,
- 5 - transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

I.3.2 Différents types de catalyseurs utilisés

En photocatalyse hétérogène, les catalyseurs utilisés sont des matériaux semi- conducteurs présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et celle des matériaux isolants, ces catalyseurs sont généralement des oxydes comme TiO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 et CeO_2 . D'autres catalyseurs tels que le CdS et GaP ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique, ils sont commercialisés ou synthétisés par différentes méthodes [21,22].

La photo activité de ces catalyseurs peut être améliorée en modifiant leurs propriétés par [22] :

- Dopage : par exemple Au/ZnO, Ag /ZnO pour la photo-dégradation du rouge Congo.
- Hétérojonction avec d'autres semi-conducteurs : par exemple ZnFe₂O₄ pour la photo-dégradation du chrome.
- Supporter sur des matériaux : par exemple ZnO-TiO₂/argile pour la photo dégradation du vert méthylque.

Le tableau (I.2) présente quelques semi-conducteurs (SC) ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photo catalytique

Tableau (I.2) : Energie de la bande interdite et λ_{max} pour quelques catalyseurs [18].

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
CdO	2.1	590
Fe ₂ O ₃	2.2	565
SnO ₂	3.9	318
TiO ₂	3.2	390
ZnO	3.2	390

Par ailleurs, les catalyseurs peuvent être classés selon la valeur de leur gap optique, étroit ou large :

I.3.2.1 Semi-conducteurs avec un gap étroit ($E_g < 3\text{eV}$)

Ce type de semi-conducteurs contient des oxydes qui sont optiquement actifs dans la région du visible et possèdent par conséquence un gap optique inférieur à 3eV allant jusqu'à 0.41eV. Cela permet au semi-conducteur d'absorber une grande partie du spectre solaire [22].

Nous pouvons citer à titre d'exemple :

- Les oxydes binaires : F₂O₃ et Cu₂O.
- Les oxydes ternaires de structure délafossite : CuAlO₂, CuMnO₂ et CuFeO₂.
- Les oxydes spinelles : CuMn₂O₄ et ZnFe₂O₄.

I.3.2.1 Semi-conducteurs avec un gap large ($E_g > 3eV$)

Les semi-conducteurs à large bande gap sont de couleur blanche et sont optiquement actifs dans la région des U.V. Ils ont un gap optique supérieure de 3eV, à titre d'exemple : ZnO et TiO₂. Dans le cas des oxydes métalliques, le catalyseur se présente couramment à l'état de poudre dont l'exploitation peut être directe, c'est -à-dire en suspension, ou supportée sur un substrat (plaque, fibres, etc.) assurant un contact intime avec la phase à traiter.

Le Tableau (I.3) Résume les avantages et inconvénients de ces deux modes de mise en œuvre du catalyseur.

Tableau (I.3) : Avantages et inconvénients du catalyseur mis en suspension et du catalyseur supporté [16].

	Avantage	Inconvénient
Catalyseur en suspension	<ul style="list-style-type: none"> -Une surface développée par unité de volume importante d'où un excellent contact avec la solution à traiter. -Très bon transfert de chaleur. -Quantité de photocatalyseur utile moindre que pour un photocatalyseur supporté. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite une séparation. - Phénomène d'attrition du photocatalyseur. -Diffusion importante de la lumière.
Catalyseur supporté	<ul style="list-style-type: none"> -Possibilité de travailler en continu. -Pas de besoin de recourir à une unité de récupération du catalyseur. -Possibilité de coupler le catalyseur à un adsorbant pour améliorer les performances. 	<ul style="list-style-type: none"> Illumination de la totalité du photocatalyseur compliquée. -Pertes de charge significatives. - Limitation de transfert de matière.

Pour des performances optimales, le catalyseur doit répondre à plusieurs critères [15] :

- présenter une forte activité catalytique,
- être non sélectif,
- être physiquement, chimiquement et mécaniquement stable.

I.3.3 Paramètres physiques influençant la cinétique de la réaction photocatalytique

La photocatalyse hétérogène peut être influencée par plusieurs facteurs tels que [18] :

- la nature du semi-conducteur et sa mise en œuvre (suspension ou supporté),
- la dose du catalyseur,
- la concentration initiale du polluant,
- la température,
- le pH,
- le temps de traitement,
- l'accepteur d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $K_2S_2O_8, \dots$),
- la nature de la lumière et son flux.

La figure (I.6) Représente l'influence de quelques paramètres sur la cinétique de la photocatalyse hétérogène

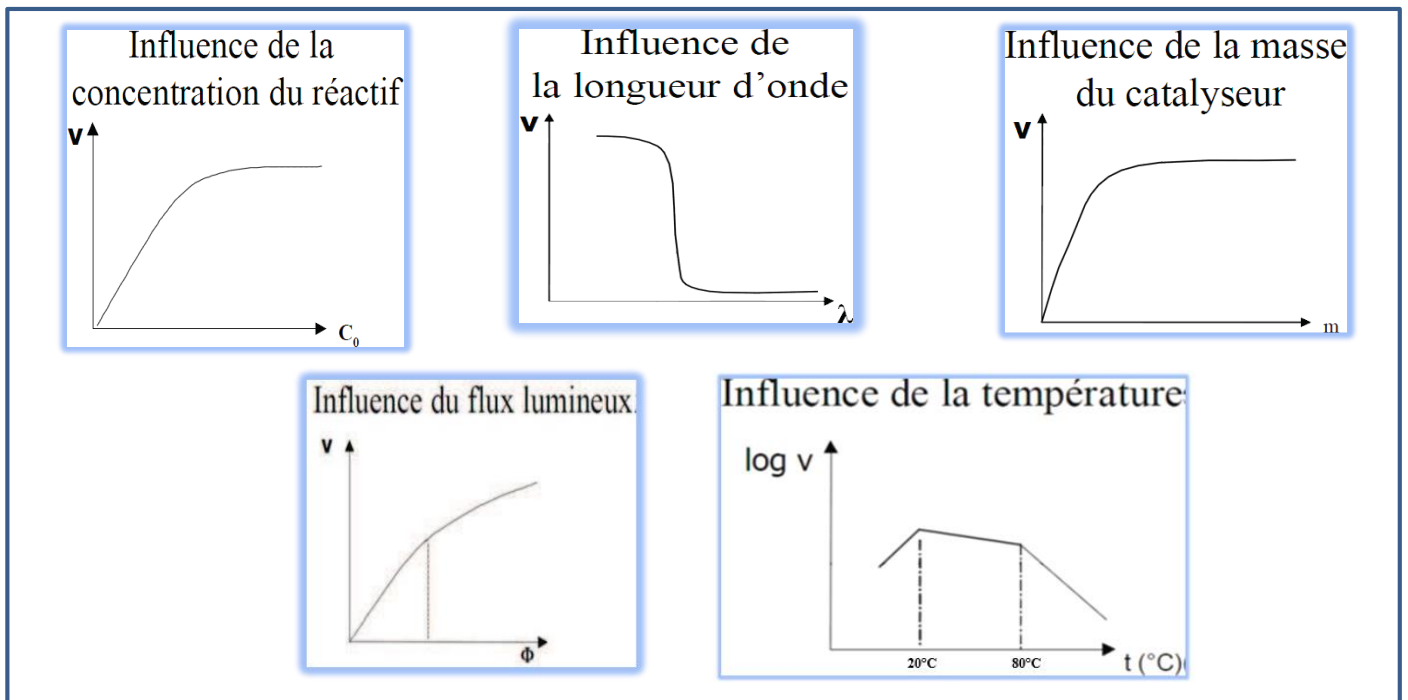


Figure (I.6) : Influence de quelques paramètres sur la cinétique de la photocatalyse hétérogène [18].

I.3.4 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

a) Les avantages de la photocatalyse [17, 22]

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Possibilité d'exécution à température ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Régénération du catalyseur assurant la durabilité du procédé.
- Dégradation efficace des composés organiques.

b) Les inconvénients de la photocatalyse [23] :

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

I.4 Synthèse de quelques travaux publiés

I.4.1 Adsorption des HAP

A. Puzkarewicz et al (2020) [24] :

Le but de cette étude était de tester l'efficacité de l'élimination du naphtalène des solutions aqueuses par différents adsorbants : deux charbons actifs produits en Pologne AG-5, DTO et la Clinoptilolite qui est une zéolite naturelle très utilisée en industrie.

L'équilibre d'adsorption totale a été déterminé dans les deux heures, mais le processus s'est produit plus intensément dans les **30** premières minutes en vérifiant le modèle cinétique de PS2 pour tous les matériaux. L'adsorption sur charbon actif est aussi influencée par l'effet du pH (pH optimale entre **5** et **7**) ce qui n'est pas le cas pour la clinoptilolite. Les isothermes d'adsorption ont été également étudiées. Parmi les modèles appliqués, les résultats les plus adéquats ont été obtenus par le modèle de Langmuir ; la capacité d'adsorption maximale était de **30,28 mg/g** et **24,57 mg/g** pour DTO et AG-5 respectivement. Pour la clinoptilolite : aucun modèle testé n'a pu décrire l'isotherme d'adsorption du naphtalène sur ce support.

Des meilleurs résultats ont été obtenus dans le processus d'adsorption sur colonne (en mode dynamique). L'efficacité d'adsorption pour les deux charbons actifs était de 100 %, la capacité

d'adsorption totale dans les conditions dynamiques était de **94.54** et **85.63 mg/g** respectivement pour le DTO et AG-5 et seulement de **2.72 mg/g** pour le clinoptilolite.

En prenant en compte de la hauteur des fronts d'adsorption et la vitesse de déplacement de la zone d'échange de masse et les valeurs des capacités d'adsorption déterminées dans des conditions de non-écoulement et d'écoulement, les adsorbants testés peuvent être classés comme suit : DTO > AG-5 > clinoptilolite.

A. Arizavi et al (2019) [25] :

Les auteurs ont réalisé une étude sur l'élimination du naphthalène des solutions aqueuses en utilisant un matériau composite nanoporeux kaolin / Fe₃O₄ préparé par Co-précipitation. Après avoir caractérisé le matériau par DRX, MEB, adsorption de N₂ à 77K, fluorescence X et VSM (Magnétomètre à échantillon vibrant), ils ont étudié l'influence des différents paramètres (masse du composite, concentration du naphthalène, temps de contact et le pH) sur l'adsorption du naphthalène.

Les conditions optimales pour éliminer **97%** du polluant d'une solution contenant **10 mg/L** de naphthalène ont été trouvées à une dose du composite de **4,8 g L⁻¹** avec un temps de contact de **60 min** et un pH de **6,5**. La cinétique d'adsorption a été modélisée par les modèles de réaction de surface PS1 et PS2 où les auteurs ont déduit que le modèle de PS1 décrit mieux la cinétique d'adsorption du naphthalène avec un coefficient de corrélation R² de **0.99**. De ce fait les auteurs ont conclu que l'adsorption du naphthalène est contrôlée par les processus de diffusion. D'une autre part l'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que l'adsorption est décrite par le modèle de Freundlich.

En fin, les auteurs ont effectué une étude comparative de l'adsorption du naphthalène sur d'autres composites à base d'argile par rapport au kaolin / Fe₃O₄ qui a montré qu'il est le plus rentable.

M. Pîrvan et al (2018) [26] :

L'étude a été consacrée à l'adsorption du naphthalène sur les argiles anioniques fonctionnalisés. Ils ont utilisé les métaux argileux LDH (Hydroxyde doubles lamellaires) et β-CD-LDH (LDH fonctionnalisées avec β-cyclodextrine). Ces matériaux ont été caractérisés par DRX, Spectroscopie RMN, l'adsorption de N₂ à 77k et la spectroscopie FTIR. Par la suite, l'adsorption du naphthalène sur les deux argiles a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres : la masse de l'adsorbat, le temps de contact et le pH. Les résultats ont montré que l'argile β-CD-

LDH est la plus performante. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une solution de 30mg/L du polluant et une quantité de **0.003g** des adsorbant à 25 °C et à pH neutre.

Les données expérimentales obtenues pour le matériau β -CD-LDH ont été linéarisées par modèle de Langmuir et Freundlich, les résultats ont indiqué que le modèle de Langmuir est bien vérifié d'où les auteurs ont conclu que la rétention du naphthalène sur ce matériau résulte d'une adsorption monocouche.

G. Xinyu et al (2015) [27] :

Cette étude a abordé l'adsorption du naphthalène sur le charbon actif obtenu par diverses modifications en utilisant les radiations des micro-ondes. Les auteurs ont utilisé quatre matériaux : un charbon activé ou KOH dans un four micro-ondes sous atmosphère contrôlée de N₂ (CAC) et trois charbons obtenus après irradiation aux micro-ondes du (CAC) pendant **8min** à **300, 500** et **700 W**. La caractérisation texturale des matériaux a été effectuée par : l'adsorption de N₂, le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de photoélectrons X(XPS). La méthode de Böhem a permis de déterminer les fonctions de surface et le point de charge nul pH_{pzc} a été déterminé.

Les essais d'adsorption du naphthalène ont montré que la chimie de surface et les propriétés physiques des matériaux jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption. L'étude cinétique a montré que l'équilibre d'adsorption est obtenu après **40 min** pour les différents CA modifiés. La modélisation des cinétiques a indiqué que l'adsorption est mieux représentée par le modèle de PS2. De plus, les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Freundlich.

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les paramètres ΔG° , ΔH° , ΔS° et a montré que l'adsorption est spontanée.

M. Anbia et al (2009) [29] :

Dans cette étude, les auteurs ont étudié l'adsorption du naphthalène, 1-naphtol et 1,5-diaminonaphthalène sur des adsorbants mésoporeux : un charbon mésoporeux chimiquement oxydé (COMC) et un charbon mésoporeux (MC), à partir des solutions à différents pH.

Les adsorbants COMC et MC ont été préparés par la modification de leurs surfaces en utilisant l'oxydation chimique par l'acide nitrique et la voie humide respectivement. De plus, ces matériaux ont été caractérisés par l'adsorption du N₂ à 77K, la DRX, le MEB et la spectroscopie FTIR.

L'adsorption des HAP a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres (temps de contact, la concentration initiale, et le pH). L'étude cinétique a montré qu'au bout de **2h**, **50%** des HAP ont été éliminés et que l'équilibre est obtenu après **6 h**.

Aucune influence de la concentration initiale n'a été enregistrée. De plus, les auteurs ont constaté que le pH est un facteur clé influant sur les caractéristiques des adsorbants, la valeur optimale se situe dans l'intervalle [5-7].

L'étude des isothermes a montré que le modèle de Langmuir décrit bien l'adsorption des HAP avec des capacités d'adsorption plus élevées pour le COMC où ils ont enregistré des valeurs de **2,8**, **2,3** et **1,6 mmol/g** pour la 1,5-naphtalènediamine, le 1-naphthol et le naphtalène respectivement pour le COMC contre **1,1**, **1,25** et **1,36 mmol/g** pour le MC.

D. Eeshwarasinghe et al 2007 [30] :

Dans cette étude les auteurs ont testé l'adsorption de cinq HAP (naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphène, Fluorène et Phénanthrène) sur un charbon actif granulaire (avec une surface spécifique de **1218 m²/g**) par deux méthodes : l'adsorption en batch et adsorption sur colonne. Ils ont constaté que les HAP peuvent être retirés de l'eau par adsorption.

- Adsorption en batch :

Les cinétiques d'adsorption des HAP en batch ont été modélisées par différents modèles. Les résultats indiquent que les modèles PS1, PS2 et d'Elovich peuvent décrire l'adsorption des HAP, cependant le modèle de PS1 est le mieux adapté. Les isothermes d'adsorption ont été modélisés par les modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin – Radushkevich. La capacité d'adsorption maximale de Langmuir a varié entre **34** et **77 mg/g** (**34mg/g** pour le naphtalène). Le modèle de Freundlich est le plus vérifiant ce qui indique une adsorption hétérogène. De plus l'énergie d'adsorption calculée par le modèle de D-R a montré la nature physique du phénomène.

- Adsorption sur colonne à lit fixe :

Sur une colonne contenant **2%** du CA et **98%** de sable, l'adsorption d'Acénaphtylène, Acénaphène et le naphtalène a été étudiée ; les capacités d'adsorption maximales obtenues étaient de **31mg/g**, **20 mg/g** et **16.2 mg/g** respectivement, de plus l'adsorption des trois HAP a été correctement simulée par le modèle de Thomas.

I.4.2 Photodégradation des colorants :

A. Behilil et al (2019) [31] :

Les auteurs ont étudié la dégradation d'un colorant, le bleu de Méthylène (BM) par la photocatalyse-solaire en utilisant la capacité de l'argile d'Ain Ouarka du sud-ouest Algérien. L'argile a été testé à l'état brut (AON), calcinée (AOC) à **500 °C** et modifiée par la méthode d'imprégnation avec deux pourcentages différents (**5%** de TiO₂-AOC) et (**15%** TiO₂-AOC). Les échantillons ont été caractérisés par plusieurs techniques la DRX, la méthode de BET et la spectroscopie FTIR.

L'étude de l'adsorption du BM sur les différents types d'argile a montré que le taux d'adsorption du colorant par les argiles imprégnées est beaucoup plus élevé. L'adsorption du colorant par les argiles (**5%** de TiO₂-AOC) et (**15%** TiO₂-AOC) a montré que **40** et **50 mg/g** sont adsorbés respectivement.

Les résultats de la photodégradation solaire ont montré d'une part que les matériaux imprégnés donnent une meilleure réactivité et d'une autre part l'augmentation de l'activité catalytique a été observée par l'ajout d'un agent oxydant H₂O₂.

Le meilleur rendement a été enregistré pour le catalyseur (**5%** de TiO₂-AOC) avec un taux d'adsorption de **37%** et une dégradation catalytique de **91%**. L'argile d'Ain Ouarka c'est donc révélé être un support approprié pour la préparation des phases de TiO₂ bien dispersées et très actives, tout en présentant une bonne stabilité chimique.

S. Douafer et al (2018) [32] :

Un oxyde de lithium et de manganèse nanocristallin (LiMn₂O₄) a été synthétisé par la méthode de sol-gel et testé par la photodégradation sous irradiation solaire du Méthyle Orange (MO). Les propriétés physiques, électriques, et photoélectrochimiques ont été étudiées. La réflectance diffuse a permis de calculer la valeur du gap optique indiquant que le matériau LiMn₂O₄ est un semi-conducteur qui peut être utiliser pour la photodégradation solaire des polluants.

La dégradation du colorant a été obtenue à **25°C** à pH=**3** après **5** heure d'irradiation. La vitesse de décoloration des solutions dépend de la concentration initiale, de plus la cinétique de dégradation et décrite par le modèle de pseudo premier ordre avec une constante apparente égale à **0.17 h⁻¹**.

F.Z. Akika et al (2018) [33] :

Dans cette étude les oxydes nano-spinelle $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) ont été synthétisés par la méthode Co-précipitation et testés pour la photodégradation sous irradiation solaire du Rouge de Congo (RC). La caractérisation des catalyseurs a été effectuée par DRX, la spectroscopie FTIR, l'XPS, le MEB et la réflectance diffuse.

Les essais d'adsorption du rouge de Congo, en absence de la lumière, sur les catalyseurs synthétisés ont montré que les meilleurs résultats ont été obtenus pour $x=0.8$ ($\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$) à pH naturel avec un temps d'équilibre de **3 h**. Les modèles des isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour l'adsorption de (RC) sur le catalyseur ($\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$), selon les résultats expérimentaux obtenus les auteurs ont montré que le modèle de Langmuir décrit bien l'adsorption avec une capacité d'adsorption proche de la valeur expérimentale obtenue à l'équilibre égale à **5.81 mg/g**.

Ce catalyseur a été par la suite utilisé pour étudier l'activité photocatalytique. L'étude électrochimique a confirmé la séparation des charges d'électrons et des trous photogénérés avec de bonnes performances photocatalytiques du catalyseur sous lumière solaire. La photodégradation du colorant devient plus rapide après **50 min** d'exposition à l'irradiation solaire avec une décoloration de **48 %** obtenue au bout de **2h**, ce catalyseur est plus performant que le ZnO commercial et le TiO_2 P25 sous une irradiation de lumière UV de **31%** et **41%** respectivement. Après **3h**, **90.55%** de (RC) ont été dégradés, cette conduite peut être attribuée à la grande région de surface du catalyseur et du transfert d'électrons, qui facilite la diffusion de molécules (RC). De plus la cinétique de dégradation est décrite par le modèle de pseudo-premier ordre avec une constante apparente égale à **4.10^3 min^{-1}** .

N. Mahmoodi 2013 [34] :

Dans cette étude les ferrites de manganèse MnFe_2O_4 ont été synthétisées par Co-précipitation et testées pour la photodégradation sous lumière UV des colorants RR198(rouge réactif 198) et RR120(rouge réactif 120).

L'étude de la structure du catalyseur a été effectuée par DRX et la spectroscopie FTIR. La morphologie du matériau a été examinée par MEB.

Les essais de photodégradation ont été effectués en présence et en absence de l'oxydant H_2O_2 . L'influence de quelques paramètres sur la photodégradation des colorants a été étudiée (la masse du catalyseur, la concentration initiale et la présence des sels).

Les résultats ont montré que la décoloration des solutions est notamment améliorée en présence du catalyseur MnFe_2O_4 et l'agent oxydant H_2O_2 . L'augmentation de la concentration initiale diminue le taux de photodégradation, ce résultat a été expliqué par les interférences des produits intermédiaires formés au cours de la dégradation des colorants. Aussi, la présence des sels (force ionique) a inhibé l'activité catalytique.

Par ailleurs, la chromatographie a montré que les composés intermédiaires aliphatiques les plus dominants sont : les formates, acétates et les oxalates. Les nitrites et les sulfates ont été également détectés comme produits de minéralisation des colorants durant le processus de dégradation.

C.Guillard et al (2000) [15] :

Les auteurs ont étudié l'efficacité de la photocatalyse hétérogène en utilisant TiO_2 en suspension pour la dégradation de différents types de colorants dans l'eau ; un colorant cationique (le bleu de Méthyle) et des colorants anioniques (l'alizarine, le rouge de Congo et le rouge de Méthyle). Ces colorants ont été traités individuellement et en mélange. La nature des sites d'adsorption de ces différents colorants a été étudiée en considérant l'influence du pH. Dans les conditions choisies la décoloration totale a été obtenue à environ **90 min**, à l'exception du Rouge de Congo qui nécessite un peu plus de **2 heures et 30 min** d'irradiation solaire. Aussi, l'efficacité de TiO_2 supporté a été testée en vue de s'affranchir de l'étape de filtration lors de l'emploi du TiO_2 en suspension.

Références Bibliographiques

- [1] **N. Boukhalfa**, Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2019.
- [2] **N. Sedira**, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de Magister, Université Mohamed chérif Massaadia Souk -Ahras,2013.
- [3] **Y. Bentahar**, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis ,2016.
- [4] **S. Saoudi et al**, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de master, Université A. MIRA – Bejaïa ,2013.
- [5] **S. Aga**, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif , 2015.
- [6] **K. Rouibah**, Valorisation de supports solides naturels : Application à l'élimination, par adsorption, de polluants organiques et minéraux dans les effluents liquides, Thèse de Doctorat, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, 2013.
- [7] **S. Aliouane et al**, Etude de l'élimination des colorants par adsorption sur biomasse locale (noyaux jujube), mémoire de Master, Université Akli Mohand Oulhadj Bouira,2017.
- [8] **N. Hadj Salah**, Etude de la dégradation photocatalytique des polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble et l'Université Mentouri Constantine, 2013.
- [9] **N. Bounaidja**, Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar -Annaba,2018.
- [10] **S. Bouafia.**, Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydations Avancés basé sur le procédé Fenton, Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab, Blida, 2010.
- [11] **F. Saidi.**, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé ; Mémoire de magister Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [12] **S. Slamni**, Elimination des rejets pharmaceutiques par procédés d'oxydation avancée POA, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis,2018.

- [13] **C. Belmir et al**, préparation et caractérisations de nouveaux matériaux par voie sol-gel pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau, mémoire de Master, Université de Tlemcen ,2019.
- [14] **A. Abdessemed**, Elimination des polluants organiques par méthodes physicochimiques et photochimiques en milieux aqueux. Cas de l'éthyle violet et du rouge Congo (séparés et mélangés) et de la monochloramine, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine.
- [15] **J. Gervasi**, Conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs), en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Mons, France ,2018.
- [16] **D. Chebli**, Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [17] **S. Helali**, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumières naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon,France ,2012.
- [18] **L. Arab et al**, Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂, mémoire de master, Université A. Mira Bejaïa ,2016.
- [19] **S. Hakimi**, Dégradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux, mémoire de master, Université Badji Mokhtar- Annaba, 2019.
- [20] **R. Aurelie**, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via domitia, 2017.
- [21] **B. Gouarir**, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieux aqueux, mémoire de Magister, Université Constantine.
- [22] **B. Boutra**, Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene,2019.
- [23] **I. Bousnoubra**, Dégradation du colorant AG 25 dans l'eau en présence de nano- Ferrite - cobalt par un procédé photocatalytique propre, Mémoire de master, université Abdelhamide Ibn Badis Mostaganem ,2017.
- [24] **A. Puzskarewicz et al** , The Efficiency of the Removal of Naphthalene from Aqueous Solutions by Different Adsorbents. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, Vol. 17, n° 16, p. 5969.

- [25] **A. Arizavi et al**, Efficient removal of naphthalene from aqueous solutions using a nanoporous kaolin/Fe₃O₄ composite, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, p. 1-12.
- [26] **M. Pîrvan et al**, Retention of naphthalene on functionalized anionic clays, *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 2018, vol. 19, n° 3, p. 281-292.
- [27] **G. Xinyu et al**, Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects, *Chemical Engineering and Processing*, 2015, Vol. 91, p. 67–77.
- [28] **I. Pasquale et al**, Single and Competitive Adsorption of Toluene and Naphthalene onto Activated Carbon, *chemical engineering*, 2013, Vol. 32.
- [29] **M. Anbia et al**, Adsorption of naphthalene-derived compounds from water by chemically oxidized nanoporous carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2009, Vol. 148, n° 2-3, p. 452–458.
- [30] **D. Eeshwarasinghe et al**, Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water using granular activated carbon: kinetic and equilibrium adsorption studies. *Environmental science and pollution research*, 2018, Vol. 25, n° 14, p. 13511-13524.
- [31] **A. Behilil et al**, Dégradation d'un colorant cationique par la photocatalyse-solaire à travers une argile Algérienne imprégnée avec TiO₂, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, Vol. 6. n° 4.
- [32] **S. Douafer et al**, Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ and its application in photocatalysis, *Journal of Physical and chemistry of solids*, 2018, Vol. 118, p. 62-67.
- [33] **F. Akika et al**, Structural and optical properties of Cu-substitution of NiAl₂O₄ and their photocatalytic activity towards Congo and red under solar light irradiation, *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 2018, Vol. 364, p. 542-550.
- [34] **N. Mahmoudi**, Manganese ferrite nanoparticle: Synthesis, characterization, and photocatalytic dye degradation ability. *Desalination and Water Treatment*, 2015, Vol. 53, n° 1, p. 84-90.
- [35] **C. Guillard et al**, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *applied Catalysis B: Environmental*, 2001, VOL. 31, n° 2, p. 145-157.

Chapitre II

Méthodes et procédures expérimentales

Dans ce chapitre sont présentés, en premier lieu, la méthode de synthèse du catalyseur CuFe_2O_4 , les méthodes de caractérisation des matériaux que nous avons utilisés ainsi que les polluants que nous avons traités. Par la suite les protocoles expérimentaux relatifs aux essais d'adsorption et la photocatalyse solaire seront décrits. Enfin, on termine par la méthode de dosage des polluants.

II .1 Synthèse du catalyseur CuFe_2O_4

Dans le cadre de cette étude, nous avons testé des oxydes métalliques de type spinelle pour la photodégradation solaire et l'adsorption de polluants organiques.

Les matériaux utilisés ont été tous élaborés par la méthode de Coprécipitation. La Coprécipitation est un procédé de synthèse en solution qui permet la formation d'une nouvelle phase solide produite de la précipitation simultanée de deux cations M^{+n} et M^{+m} . Ce procédé consiste à dissoudre, dans un solvant (généralement l'eau), les sels des différents métaux en proportions stœchiométriques puis à ajouter un agent précipitant tel qu'un hydroxyde (NaOH, KOH), l'acide oxalique ou encore des sels de cyanure ou l'ammoniaque. Après filtration et lavage, le composé final, de structure bien définie, est obtenu après une étape de calcination du précurseur dans des conditions de températures appropriées à sa formation.

La coprécipitation présente des avantages par rapport à d'autres techniques de synthèse à savoir [1] :

- une homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation,
- une haute pureté du produit,
- contrôle de la morphologie des produits,
- obtention d'une surface spécifique de produits importante,
- elle ne nécessite pas l'utilisation de solvant organique,
- faible traitement thermique et faible coût.

Trois oxydes ont été utilisés dans notre travail :

- L'oxyde métallique CuFe_2O_4 que nous avons préparé au niveau des laboratoires de Chimie à la Faculté des Sciences et de la Technologie.
- les oxydes ZnAl_2O_4 et ZnAl_2O_4 supporté sur CeO_2 ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$, 10%-90%) qui ont été préparés par une équipe de recherche au niveau des laboratoires de Chimie de la Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique.

Les équations de formulation de CuFe_2O_4 et ZnAl_2O_4 peuvent s'écrire comme suit :



Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de CuFe_2O_4 sont résumés dans le tableau (II.1)

Les étapes de préparation de l'oxyde sont représentées dans la figure (II.1).

Tableau (II.1): Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de CuFe_2O_4

Précurseurs	Formule	Pureté	Masse molaire(g/mol)
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	241.43
Nitrate de Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.95	404
L'ammoniaque	NH_4OH	33%	35.17

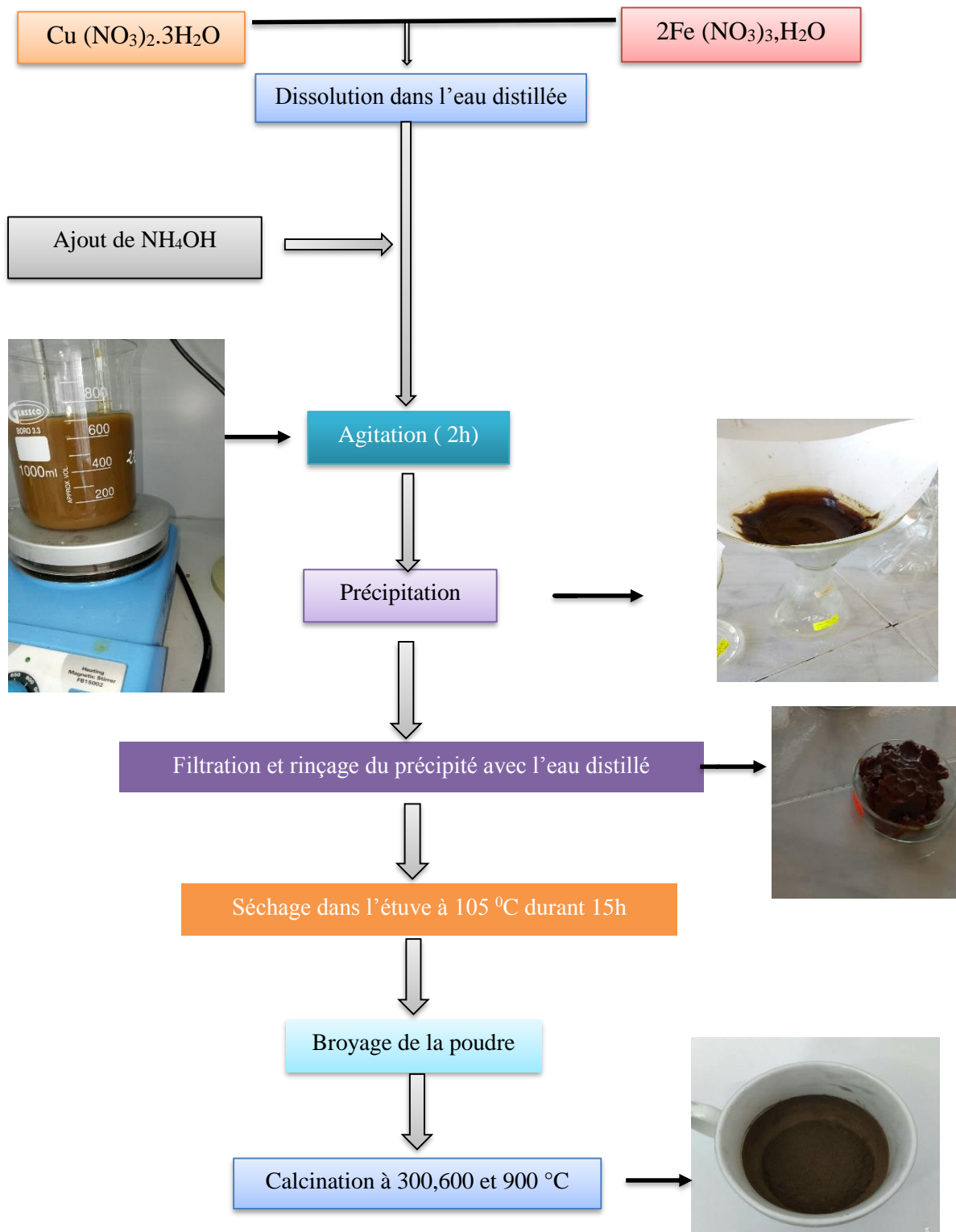


Figure (II.1) : Organigramme résumant la synthèse de CuFe_2O_4 par coprécipitation.

II.2 Méthodes de caractérisation des matériaux

Dans notre étude et vu les circonstances dues à la pandémie COVID 19, nous avons uniquement pu étudier la structure du matériau $ZnAl_2O_4$ caractérisé, par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR) où :

II.2.1 Analyse structurale par DRX

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

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante [2] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (II - 3)$$

Avec :

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

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

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

θ : l'angle de diffraction (°).

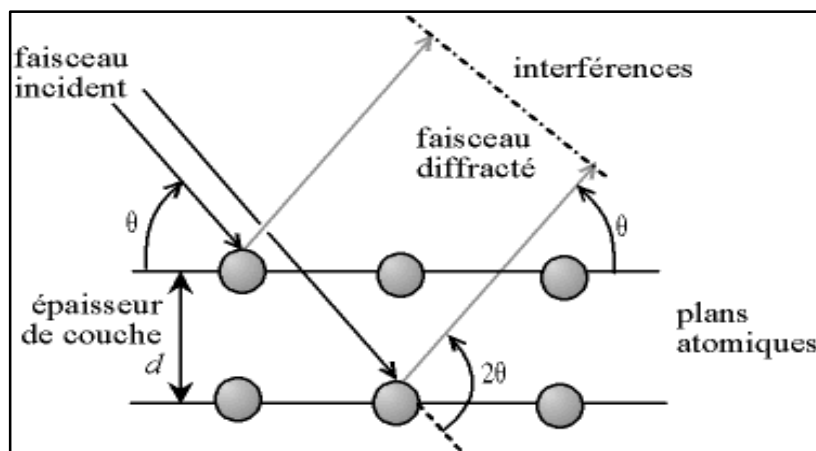


Figure (II.2) : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X [2]

L'analyse par DRX a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker AX à goniomètre automatique, il est équipé d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont égaux respectivement à 1,54056 Å et 1,54439 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : $U = 40$ kV et $I = 40$ mA. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 20 et 90° avec un pas de comptage de 0.04°.



Figure (II.3) : Diffractomètre Bruker D8 Advance [3]

II.2.2 La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen) [4].

Ainsi, le spectre de notre échantillon a été enregistré dans l'intervalle $[4000 \text{ et } 400 \text{ cm}^{-1}]$ à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Shimadzu 8400-S sur une pastille préparée en dispersant 1mg du solide dans 100mg du KCl.

II.3. Polluants étudiés

Notre étude expérimentale a été consacrée à l'élimination de deux polluants : le Vert de Méthyle par photodégradation solaire et le naphthalène par adsorption.

a) Le Vert de Méthyle

Le Vert de Méthyle (ou vert solide) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il dérive de l'hexaméthylpararosaniline. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un carbone. C'est un colorant cationique (ou basique) toxique en solution et très utilisé en histologie [5]. Le tableau (II.2) présente quelques propriétés physico-chimiques

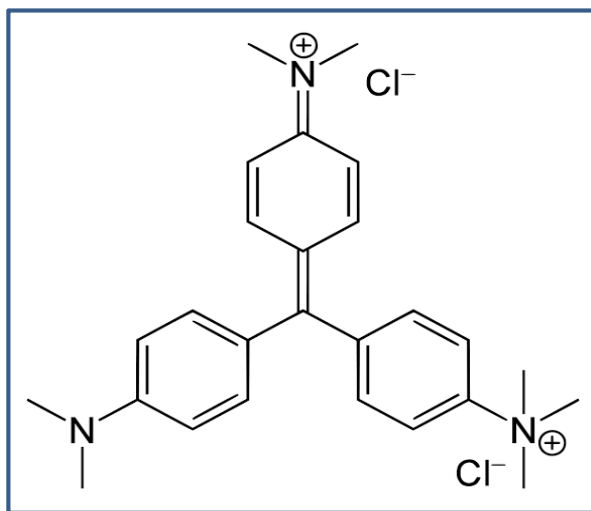


Figure (II.4) : Structure chimique du Vert de Méthyle.

Tableau (II.2) : Quelques propriétés physico-chimiques du Vert de Méthyle [6] :

Vert de Méthyle	
Abréviation	VM
Formule chimique	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3$
Aspect	Cristaux verts
Odeur	Inodore
Masse Molaire (g/mol)	458.32
Solubilité dans l'eau	Elevée

b) Le naphthalène

Le naphthalène est l'un des HAP les plus retrouvés dans l'environnement, il est composé de deux cycle accolés de benzène, de formule brute $C_{10}H_8$, il se trouve sous forme solide cristallisé dans les conditions ambiantes habituelles de couleur blanche [7].

Dans l'industrie, il est utilisé comme produit chimique intermédiaire dans la fabrication d'anhydride phtalique qui sert à synthétiser les phtalates et divers agents plastifiants, résines, teintures, insecticides ou répulsifs, etc. Il est aussi employé comme agent de tannage du cuir et dans certains tensioactifs.

Le naphthalène est classé en tant que substance cancérigène de catégorie 3 par l'Union Européenne, et dans le groupe 2B par le Centre International de recherche sur le cancer (CIRC).

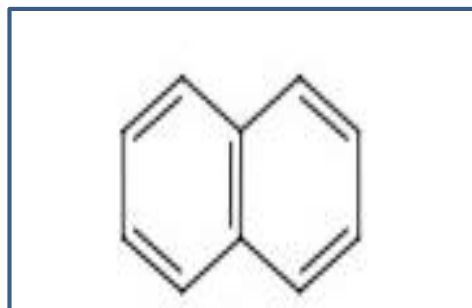


Figure (II.5) : Structure chimique du naphthalène.

Tableau (II.3) : Principales propriétés physico-chimiques du naphthalène [7].

Naphthalène	
Aspect	Cristaux blanc
Formule chimique	C ₈ H ₁₀
Masse Molaire (g/mol)	128.2
Solubilité dans l'eau	31.8 à 25°C
Point d'ébullition (°C)	218
Point de fusion (°C)	80
Masse volumique (g/cm ³)	1.16

c) Préparation des solutions

Une solution mère de concentration donnée (1g/L pour le VM et 20 mg/L pour le naphthalène), a été préparée dans l'eau distillée avec une bonne agitation pour une meilleure homogénéisation et conservée à l'abri de la lumière. Ensuite, des solutions filles ont été obtenues par dilution et utilisées dans le cadre des essais.

II.4 Essais d'adsorption

L'étude de l'adsorption des polluants sur le matériau considéré a été effectuée en batch selon le mode opératoire suivant :

- Une masse fixée du matériau est introduite dans un volume déterminé de solution de concentration initiale bien déterminée (fixer le rapport solide /liquide).
- Les solutions sont maintenues dans l'obscurité totale sous agitation constante pendant tout le temps de contact choisi à une température réglée. Pour le colorant (VM), les essais ont été effectués dans l'obscurité totale.
- La séparation solide-liquide est effectuée par filtration à l'aide d'un filtre millipore 0.45µm-SARTORIUS MINISART SRP15, puis la solution est analysée afin de déterminer la concentration résiduelle du polluant.



Figure (II.6) : Dispositif expérimental d'un essai d'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4/CeO_2$

II.5 Dégradation photocatalytique sous lumière solaire

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 11h et 15h30 au mois de juin. Le protocole expérimental consiste à introduire dans un bécher, un volume de 250 ml d'une solution fraîchement préparée de VM de concentration 30mg/L, à température ambiante et à pH naturel, avec une quantité adéquate du catalyseur $CuFe_2O_4$ (fixer le rapport solide/liquide).

L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique pendant 1h (phénomène d'adsorption), ensuite les solutions sont directement exposées au soleil, sous agitation dans un bain thermostaté.

Dans tous les essais, des prélèvements à un intervalle de temps régulier sont effectués pour mesurer les absorbances à λ_{max} .

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

II.6 Dosage des colorants par spectrophotométrie UV-visible

II.6.1 Loi de Beer -Lambert

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

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

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log T = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (II - 4)$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique (sans unité).

$I_0 / I = T$: la transmission.

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

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

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

Dans cette étude, l'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU 1601.



Figure (II.7) : Spectrophotomètre SHIMADZU 1601.

II.6.2 Spectres UV – visible des polluants

Le spectre UV-visible du VM (figure II.8) enregistré à pH libre (7.40) et à température ambiante est caractérisé par la présence de trois (03) bandes d'intensités variables situées successivement à 305, 420 et 632nm. Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature.

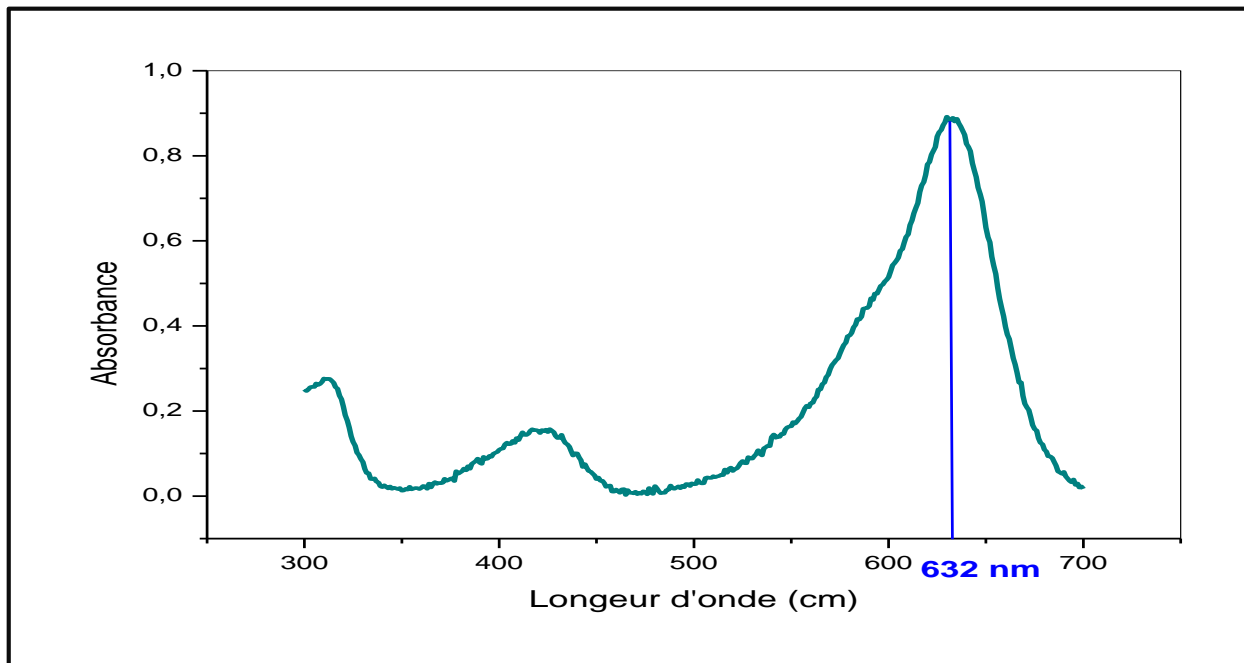


Figure (II.8) : spectre UV-visible du VM à pH libre.

Dans le but de déterminer le domaine de stabilité du VM, un balayage de la longueur d'onde a été également effectué à pH =3, 8 et 11.

La figure (II.9) montre que le pH influence le comportement du VM, principalement, en milieu basique à pH=11 pour lequel nous avons constaté une disparition totale de la couleur dans la solution, virant ainsi au transparent.

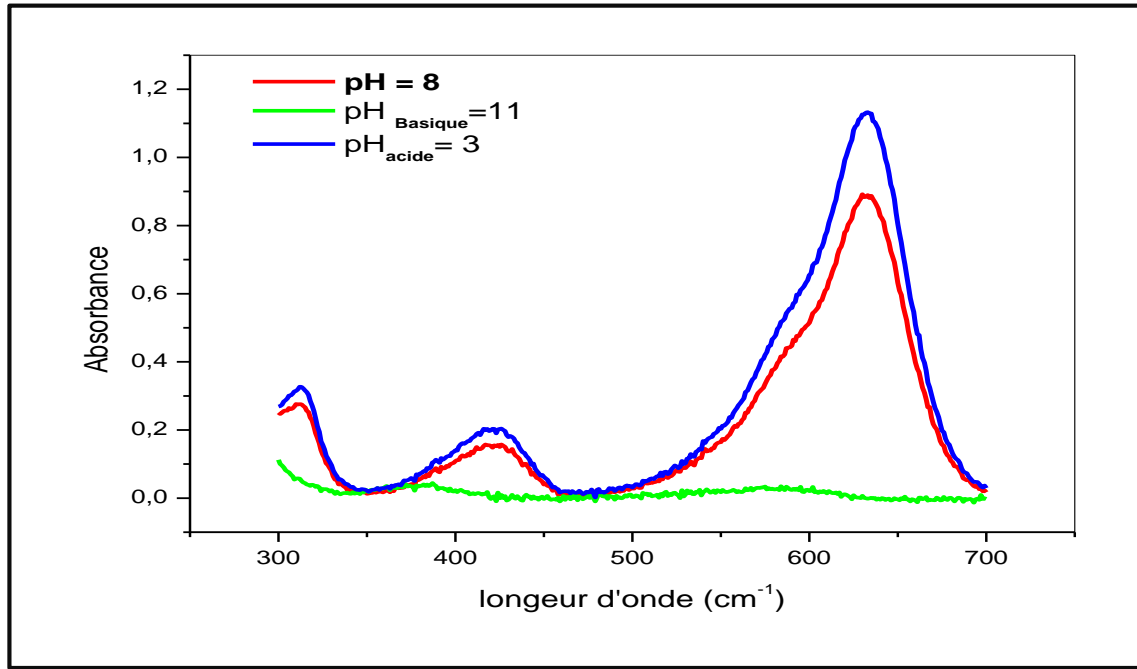


Figure (II.9) : Effet du pH sur la longueur d'onde du vert de méthyle

II.6.3 Vérification de la loi de Beer-Lambert (courbe d'étalonnage)

Les courbes d'étalonnages du VM ainsi que celle du naphthalène (figure 10 et figure 11) ont été établies pour les longueurs d'ondes maximales **632** et **273.5 nm** respectivement. Les deux droites montrent bien une bonne linéarité avec un coefficient de régression R^2 proche de l'unité ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

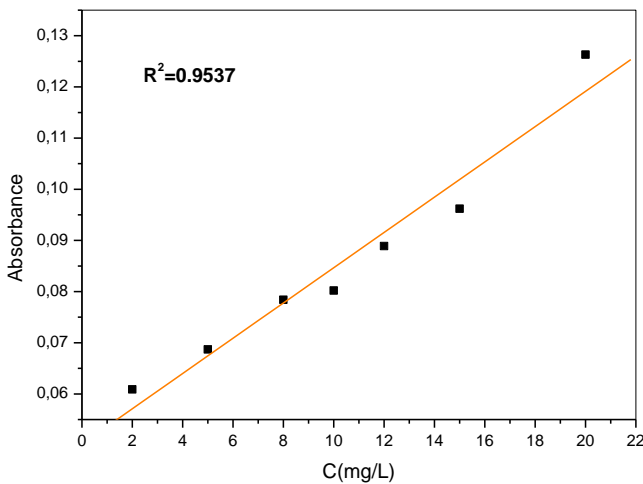


Figure (II.10) : Courbe d'étalonnage du naphthalène.

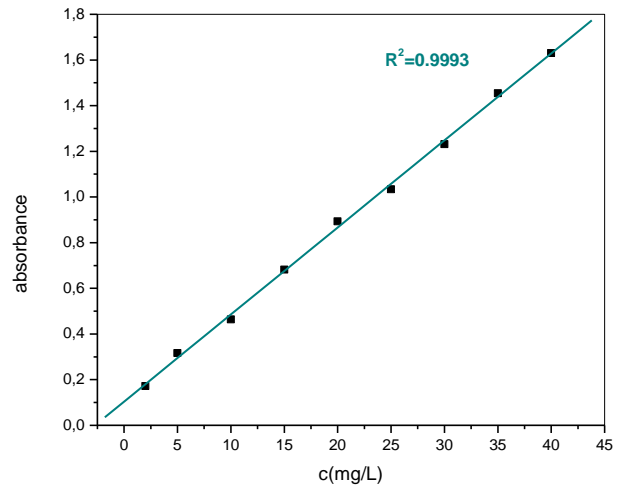


Figure (II.11) : Courbe d'étalonnage du VM.

Références bibliographiques

- [1] **N. Madoui**, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider -Biskra, 2017.
- [2] **S. Addala**, Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare DY2O3 dispersées dans les matrices diélectrique KBr, KCl et NaCl, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2015.
- [3] **M. Gueye**, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : Cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Thèse de Doctorat, Université de Lorraine,2016.
- [4] **B. Gouarir**, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieux aqueux, mémoire de magister, université Constantine 1,2000.
- [5] **I. Bousnoubra**, Dégradation du colorant AG 25 dans l'eau en présence de nano- Ferrite - cobalt par un procédé photocatalytique propre, Mémoire de master, université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem,2017.
- [6] **F. Mesbaiah**, Etude de la biodégradabilité d'un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique, « Naphtalène et optimisation de la performance bactérienne en milieu PCN », mémoire de magister, Université Saad Dahlab Blida, 2011.



Chapitre III
Résultats et Discussion

Dans ce chapitre nous présentons tous les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude et leurs interprétations. Il est divisé en trois parties :

- 1) la première partie est consacrée à la caractérisation de l'oxyde $ZnAl_2O_4$ par la DRX et la spectroscopie FTIR.
- 2) la seconde partie traite les résultats issus de l'étude de l'adsorption du naphthalène sur les deux supports : $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$.
- 3) Quand à la troisième partie, elle concerne l'étude de l'adsorption à l'abri de la lumière du Vert de Méthyle sur $CuFe_2O_4$ suivie de la photocatalyse sous lumière solaire qui a mis en évidence l'efficacité de ce catalyseur.

III.1 Caractérisation des oxydes $ZnAl_2O_4$

III.1.1 Caractérisation de $ZnAl_2O_4$ par DRX

Le diagramme de diffraction des RX de l'oxyde $ZnAl_2O_4$ est représenté sur la figure (III.1). Les résultats montrent qu'il s'agit d'un système monophasique constitué de la phase spinelle $ZnAl_2O_4$ (JCPDS n°00-001-1146) qui cristallise dans le système cubique du groupe $Fd3m$, caractérisée par 09 rais de diffraction localisés à $2\theta = 31.26 ; 36.77 ; 44.83 ; 48.94 ; 55.57 ; 59.37 ; 65.26 ; 73.88$ et 77.33 .

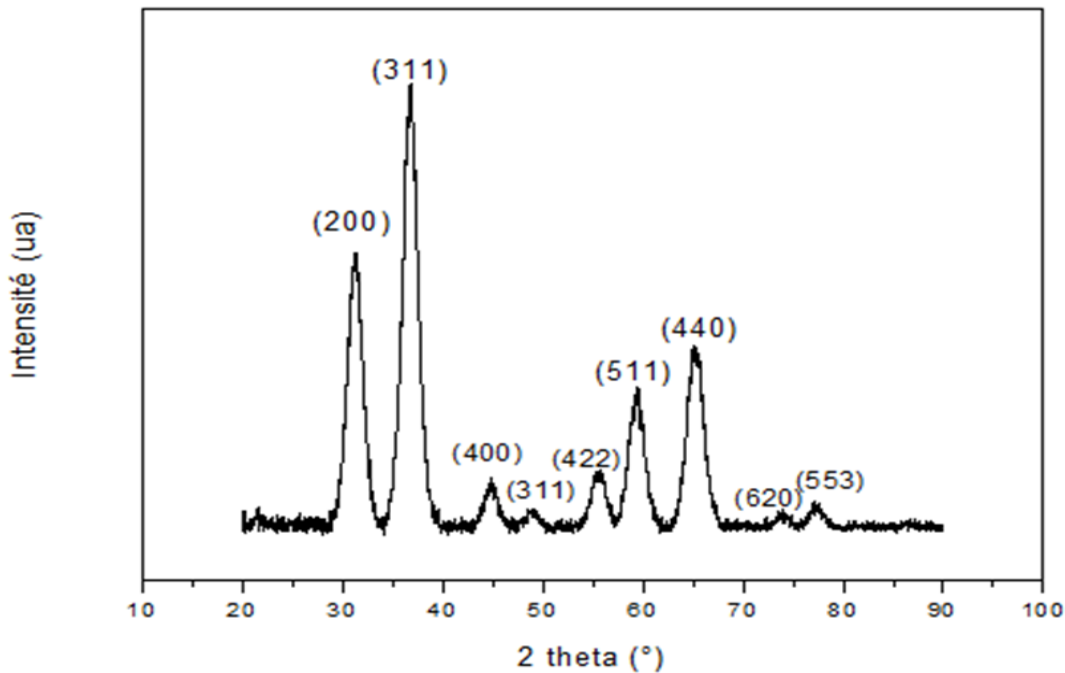


Figure (III. 1) : Diffractogramme de $ZnAl_2O_4$ synthétisé par Co-précipitation

Pour calculer les paramètres des mailles et la taille des cristallites, nous avons utilisé les pics les plus intenses, soient (220), (311) et (511). La distance interréticulaire est déterminée par l'équation (II.3).

Les paramètres de maille sont facilement déduits du moment que le groupe d'espace est connu ; la maille étant cubique $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ et la valeur de "a" est calculée par la relation :

$$a = d. \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (III - 1)$$

La taille des cristallites est déterminée par l'équation de Sherrer :

$$D_{DRX} = \frac{0,94. \lambda}{\beta(\theta). \cos(\theta)} \quad (III - 2)$$

Avec :

$\beta(\theta)$: la largeur angulaire à mi-hauteur (en radians) du pic de diffraction ;

λ : la longueur d'onde des rayons X ;

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III.1)

Tableau (III.1) : Paramètres de maille et la taille des cristallites de $ZnAl_2O_4$

Spinnelle $ZnAl_2O_4$						
D_{DRX} (nm)=5.458 , $d(A^\circ)$ =2.88, $a(A^\circ)$ =8.069 , $V(A^\circ)^3$ =525.36						
Paramètres	Plan (hkl)	$2\theta(^\circ)$	D_{DRX} (nm)	$d(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
1	(220)	31.26	5.2913	2.85	8.061	523.80
2	(311)	36.77	5.3441	2.44	8.092	529.86
3	(511)	59.37	5.7391	1.55	8.054	522.43

III.1.2 Caractérisation de $ZnAl_2O_4$ par FTIR

L'analyse spectrométrique infrarouge permet d'identifier les différents groupements fonctionnels ainsi que les liaisons chimiques appartenant au $ZnAl_2O_4$, on distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

- Une large bande située à 3402 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle OH^- de l'eau adsorbée.
- Les pics de déformation des liaisons H-OH sont décelés à 1650 cm^{-1} et 1165 cm^{-1} .
- Des petites bandes apparaissent au-dessous de 700 cm^{-1} vers 492 cm^{-1} , 558 cm^{-1} et 668 cm^{-1} qui sont caractéristiques du spinelle $ZnAl_2O_4$ [1], elles sont attribuées aux liaisons métal-oxygène Zn-O et Al-O associées aux sites tétraédriques ZnO_4 et les sites octaédriques AlO_6

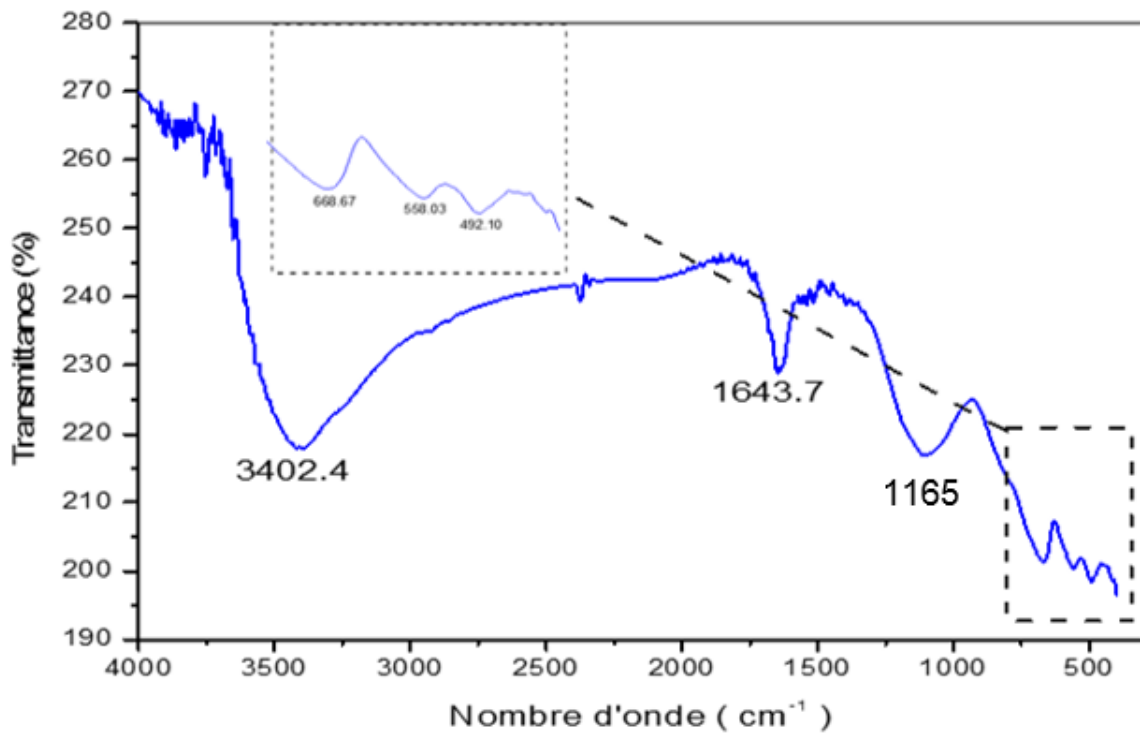


Figure (III.2) : Spectre FTIR de $ZnAl_2O_4$ synthétisé par Co-précipitation

III.2 Etude de l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$

III.2.1 Influence du temps de contact

La cinétique d'adsorption constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La figure (III. 3) représente la variation de la capacité d'adsorption du naphthalène sur les deux adsorbants en fonction du temps. Les courbes présentent la même allure et sont caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes.

Toutefois, l'adsorption du naphthalène est plus rapide sur $ZnAl_2O_4$ au début du processus où nous avons enregistré un taux d'adsorption de **82.5%** après **5 min** tel qu'il est montré dans le tableau (III.1). Par la suite la capacité d'adsorption augmente pour se stabiliser à partir de **60 min** à une valeur de **19.016mg/g** et un pourcentage de rétention de **95.08 %** (état d'équilibre).

Pour le $ZnAl_2O_4/CeO_2$, au bout des premières cinq minutes **54.15%** du polluant a été éliminé, puis la capacité d'adsorption augmente progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre à **60min** avec un taux de rétention proche de celui obtenu sur $ZnAl_2O_4$ et une capacité d'adsorption de **18.5 mg/g (92.5%)**.

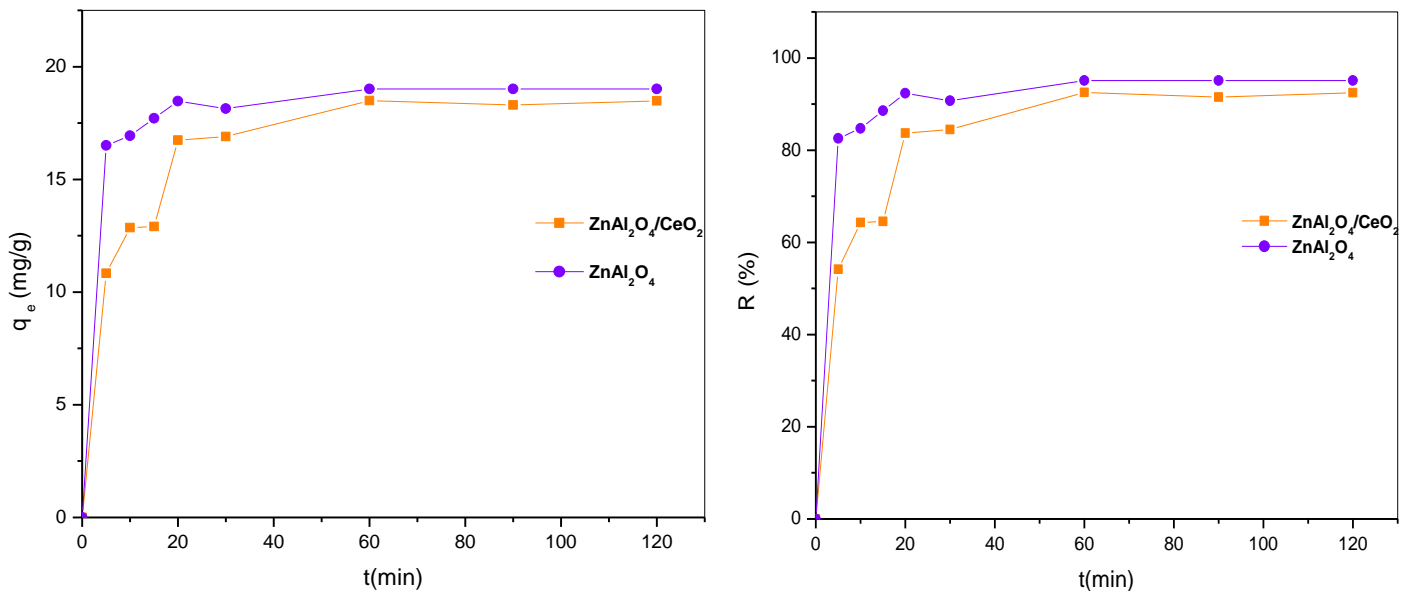


Figure (III.3) : Effet du temps de contact sur l'adsorption du naphthalène sur

$ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$

Conditions : $C_o = 20mg/L$, $r_{s/l} = 1g/L$, $T = 19 \text{ }^\circ C$, $pH = 6.39$

III.2.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption du naphtalène sur les deux matériaux, les modèles de réaction de surface PS1 et PS2, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été testés. Les résultats de cette étude sont illustrés dans les figures suivantes :

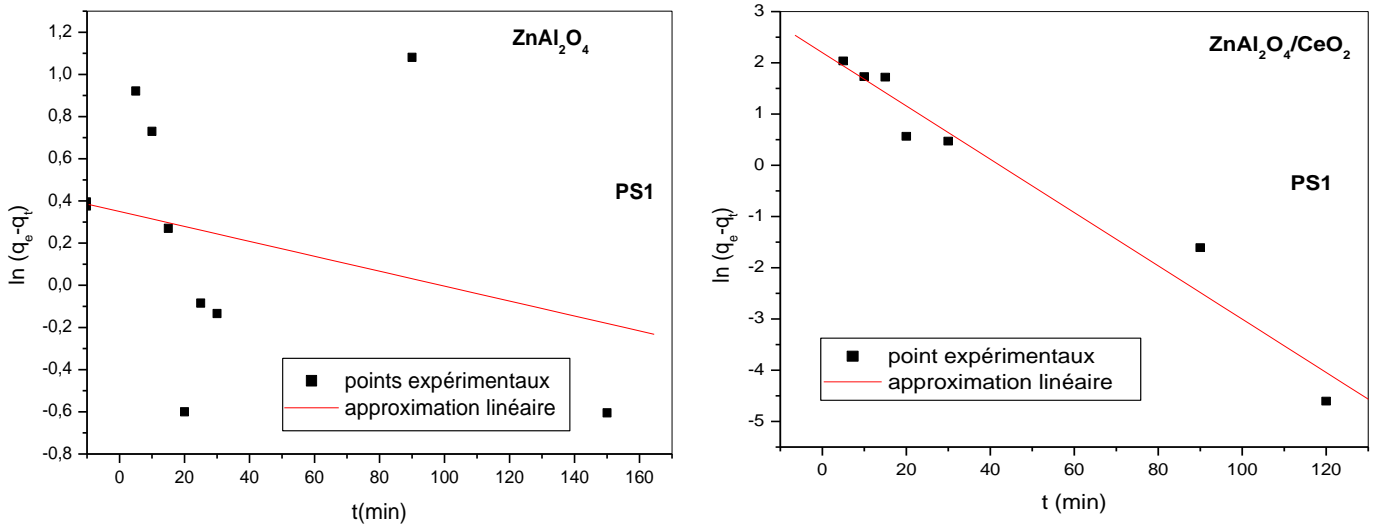


Figure (III.4) : Modèle de PS1 de l'adsorption du naphtalène sur ZnAl₂O₄ et ZnAl₂O₄/ CeO₂

Conditions: Co = 20mg/L, r_{s/l} = 1g/L, T= 19 °C, pH= 6.39

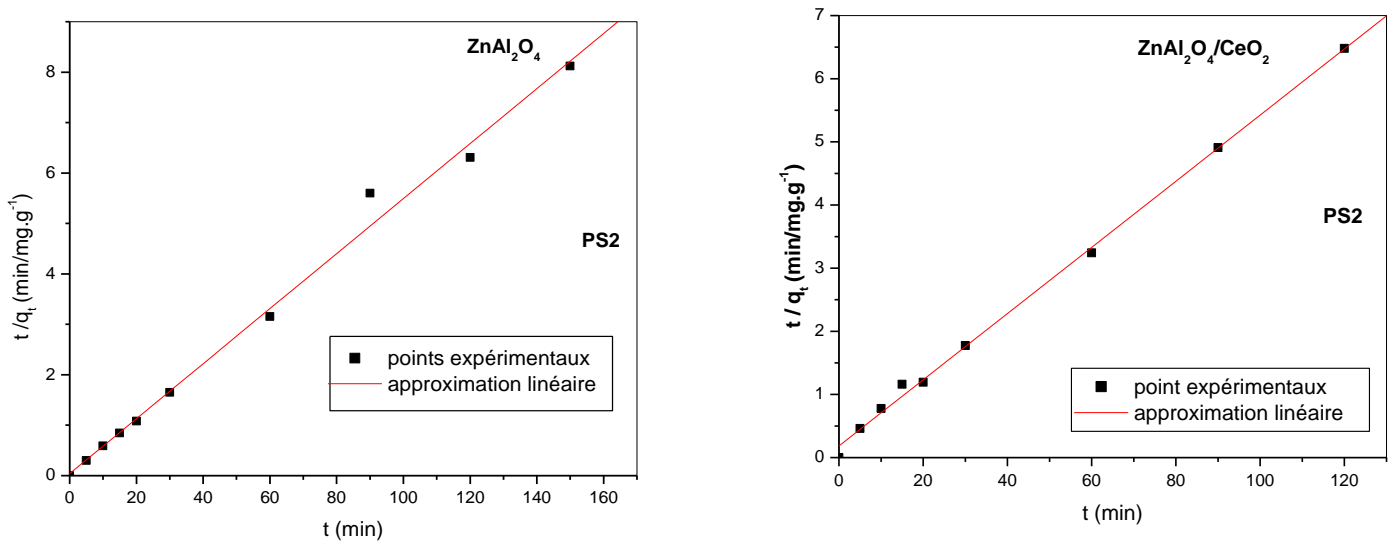


Figure (III.5) : Modèle de PS2 de l'adsorption du naphtalène sur ZnAl₂O₄ et ZnAl₂O₄/ CeO₂.

Conditions: Co = 20mg/L, r_{s/l} = 1g/L, T= 19 °C, pH= 6.39

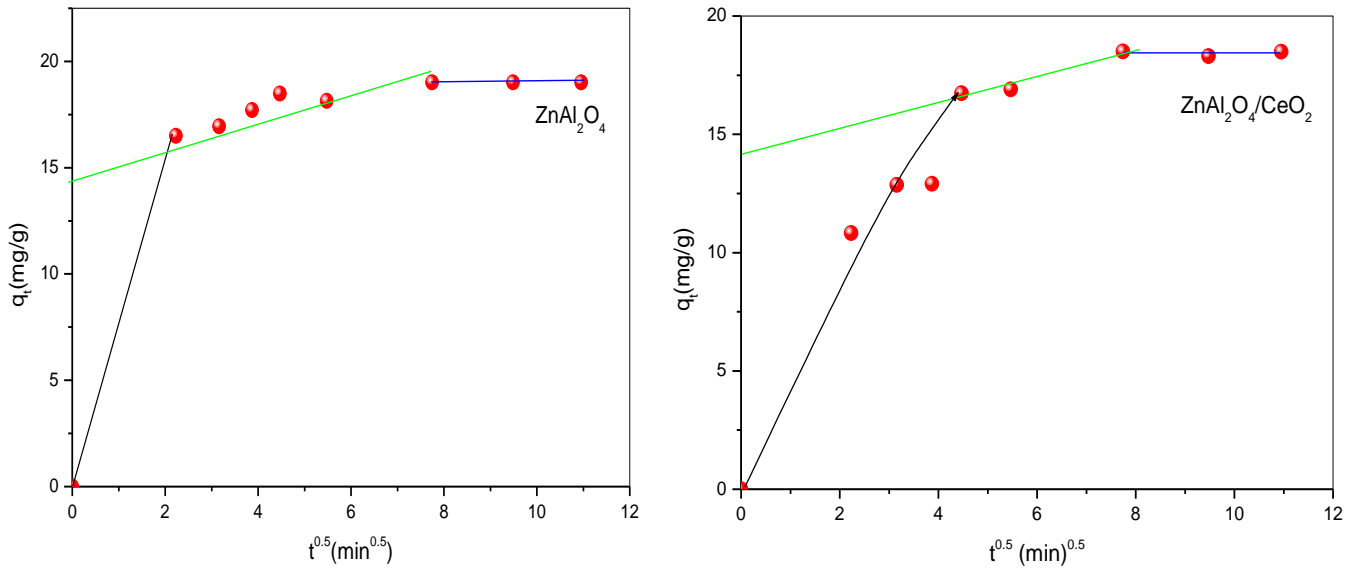


Figure (III.6) : Modèle de diffusion intra particulaire de l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$

Conditions: $C_o = 20\text{mg/L}$, $r_{s/l} = 1\text{g/L}$, $T = 19\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.39$

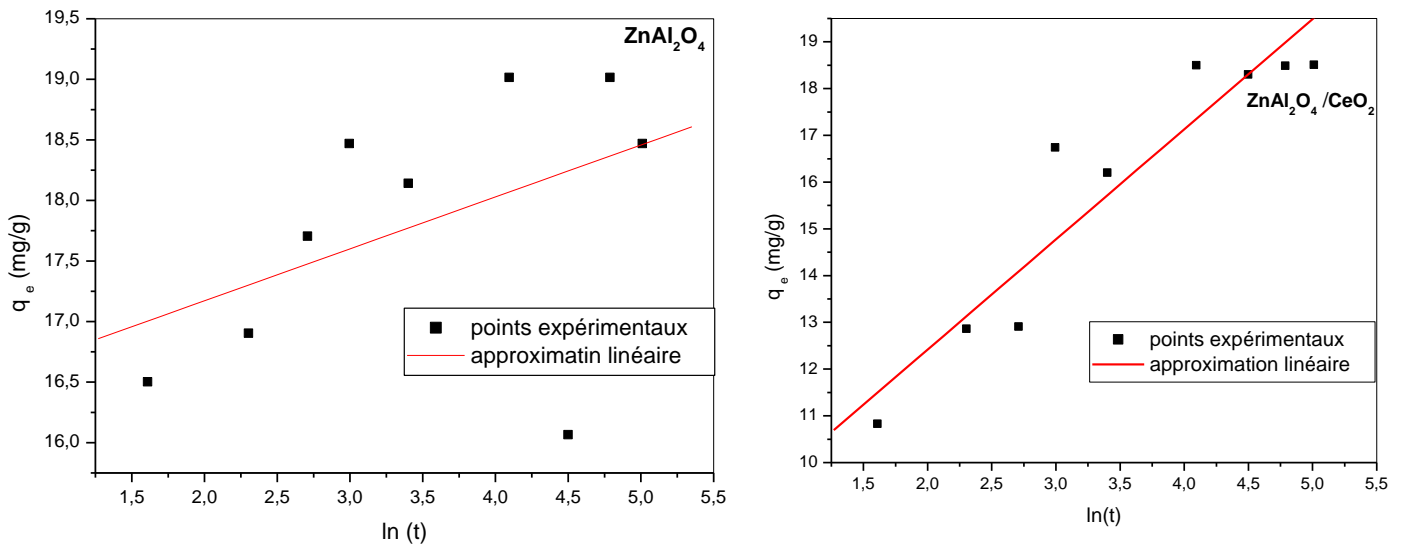


Figure (III.7) : Modèle d'Elovich de l'adsorption du naphthalène sur les deux adsorbants

$ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$

Conditions : $C_o = 20\text{mg/L}$, $r_{s/l} = 1\text{g/L}$, $T = 19\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.39$

Tableau (III.2) : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4$

Adsorbant	$q_{e, exp}$ mg/g	Modèle de PS1			Modèle de PS2				Modèle d'Elovich		
		K_1 min ⁻¹	$q_{e, cal}$ mg/g	R^2	K_2 g/mg.min	$q_{e, cal}$ mg/g	h g/mg.min	R^2	α mg/g.min	β g/mg	R^2
$ZnAl_2O_4$	19.016	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1.41	0.271	$6.03 \cdot 10^{-2}$	18.92	21.58	0.991	4.58	1.49	0.780

Tableau (III.3) : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4/CeO_2$

Adsorbant	$q_{e, exp}$ mg/g	Modèle de PS1			Modèle de PS2				Modèle d'Elovich		
		K_1 min ⁻¹	$q_{e, cal}$ mg/g	R^2	K_2 g/mg.min	$q_{e, cal}$ mg/g	h g/mg.min	R^2	α mg/g.min	β g/mg	R^2
$ZnAl_2O_4$ / CeO_2	18.5	0.115	9.020	0.9546	$1.04 \cdot 10^{-2}$	19.08	3.78	0.997	62.08	0.424	0.878

Tableau (III.4) : Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire

	K_{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
$ZnAl_2O_4$	0.908	14.178	0.9641
$ZnAl_2O_4/CeO_2$	0.56674	14.040	0.9515

Par le biais des résultats mentionnés dans les tableaux (III.2) et (III.3), nous sommes parvenues à tirer quelques conclusions sur le mécanisme des cinétiques d'adsorption.

Le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas approprié à la description des données expérimentales de l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$, ce qui montre que le processus ne se déroule pas en une seule étape. Par ailleurs, l'adsorption du naphthalène est bien présentée par une cinétique de pseudo-second ordre sur les 02 matériaux. Ce résultat suggère une chimisorption faisant intervenir des forces de valence par échange ou partage des électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [2].

La validité du modèle de PS2 est confirmée par une comparaison des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre calculée et expérimentale ($q_{e,cal}$ et $q_{e,exp}$ sont très voisines). De plus, la vitesse initiale h indique que le processus d'adsorption est très rapide dès le départ et plus particulièrement dans le cas de $ZnAl_2O_4$.

Le Modèle d'Elovich suppose que les sites actifs à la surface de l'adsorption sont hétérogènes et que l'adsorption est de nature chimique. Pour les deux matériaux $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$ ce modèle n'est pas applicable, ceci est justifié par des coefficients de corrélation loin de l'unité.

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente c'est-à-dire celle qui est limitante. Ainsi, pour voir si la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante, nous avons testé le modèle de Weber et Morris. L'application de ce modèle montre que l'adsorption du naphthalène sur ($ZnAl_2O_4$) et ($ZnAl_2O_4$) / CeO_2 est influencée par la diffusion intra-particulaire. En effet, les courbes obtenues (figures III.6) sont constituées de 03 tronçons :

- la première partie est due à la diffusion du naphthalène à travers la solution à la surface externe de l'adsorbant (la couche limite de diffusion).
- Le second tronçon est linéaire et attribué à la diffusion intra-particulaire ou diffusion dans les pores.
- La troisième région correspond à un état d'équilibre : la diffusion dans les pores commence à ralentir conduisant à un maximum d'adsorption et une diminution de la concentration du soluté dans la solution.

Les coefficients de corrélations du second tronçon donnés dans le tableau (III.4) confirment la diffusion du naphthalène dans les pores ($R^2 > 0.95$). Cependant les droites ne passent pas par l'origine ce qui indique que la diffusion intra-particulaire ne constitue pas

l'étape limitante. La pente de la droite caractérise la vitesse de la diffusion intra-particulaire K_{ia} . L'ordonnée à l'origine donne l'épaisseur de la couche limite C . Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus la contribution de la diffusion externe dans l'étape limitant l'adsorption est grande. Les valeurs de C calculées sont élevées ce qui implique que l'adsorption de surface joue un rôle prédominant dans l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$.

III.2.3 Effet de la masse de $ZnAl_2O_4/CeO_2$ sur l'adsorption du naphthalène

Nous avons étudié l'influence du rapport solide/liquide ($r_{s/l}$) dans le cas de l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4/CeO_2$. L'évolution de la quantité adsorbée et le rendement obtenu en fonction du temps sont représentés graphiquement sur la figure (III.8)

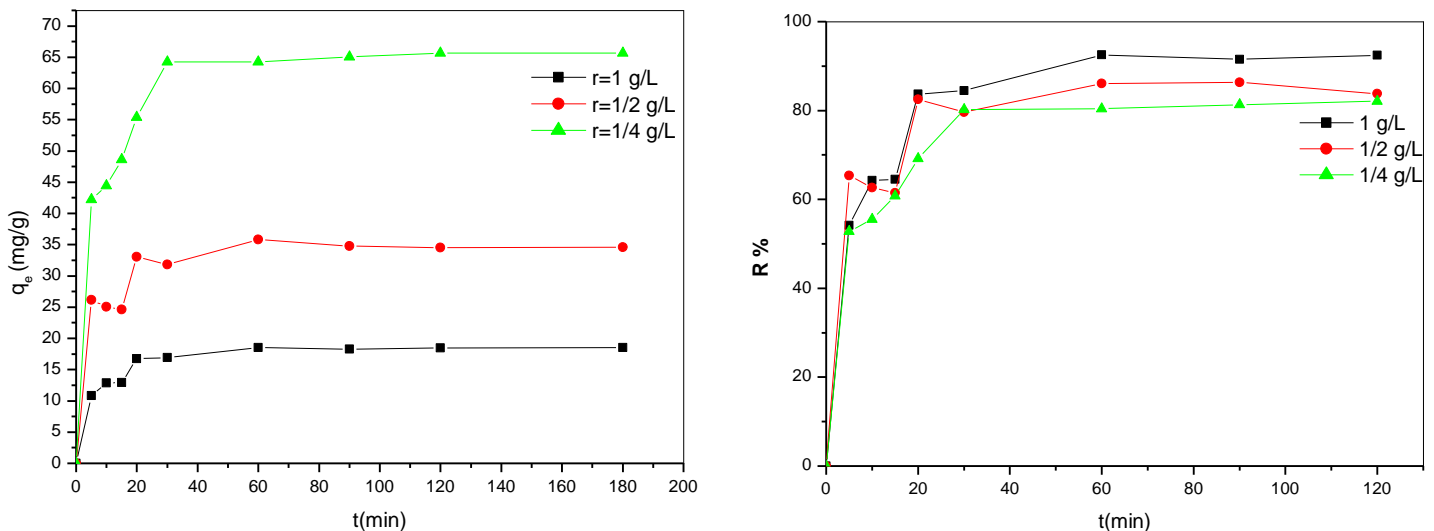


Figure (III.8) : Effet du rapport solide/liquide $r_{s/l}$ sur l'adsorption du naphthalène sur $ZnAl_2O_4/CeO_2$

Conditions : $T=19^\circ C$, $C_o = 20mg/L$, $pH= 6.39$

On remarque d'après ces résultats que les courbes présentent la même allure et que le temps d'équilibre dépend de la quantité de l'adsorbant. A titre d'exemple, l'équilibre est pratiquement atteint au bout de **30 min** en diminuant de un quart ($1/4$) la masse du support. D'une autre part, on remarque que le taux d'adsorption décroît en diminuant le rapport solide/liquide mais reste toujours élevé. En effet, nous avons enregistré un taux d'adsorption de **82.1%** pour la quantité de masse la plus petite ($r_{s/l} = 1/4$) et un taux de **86.5%** pour $r_{s/l} = 1/2$. Ce résultat confirme donc la grande affinité de $ZnAl_2O_4/CeO_2$ vis-à-vis du HAP.

De plus, la diminution de la masse du support influe positivement sur la capacité d'adsorption ; elle a atteint une valeur de **65.65 mg/g** en utilisant une masse de **0.25g** du support dans un litre de la solution contaminée par le naphthalène.

III.3 Etude de la photodégradation du Vert de Méthyle sur CuFe_2O_4

III.3.1 Adsorption du Vert de Méthyle sur CuFe_2O_4

III.3.1.1 Etude cinétique

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix du catalyseur. La figure (III.9) représente la variation de la capacité d'adsorption du Vert de Méthyle en fonction du temps ; elle montre que l'adsorption du colorant est très rapide dès les premières cinq minutes (5 min) avec une capacité d'adsorption de **21.22 (mg/g)** et un taux de rétention de **70.7 %**. A partir de **60min**, l'équilibre est atteint et **98.23% (29.47 mg/g)** du colorant est adsorbé. Ce résultat peut être expliqué par une grande affinité de notre catalyseur vis-à-vis du Vert de méthyl.

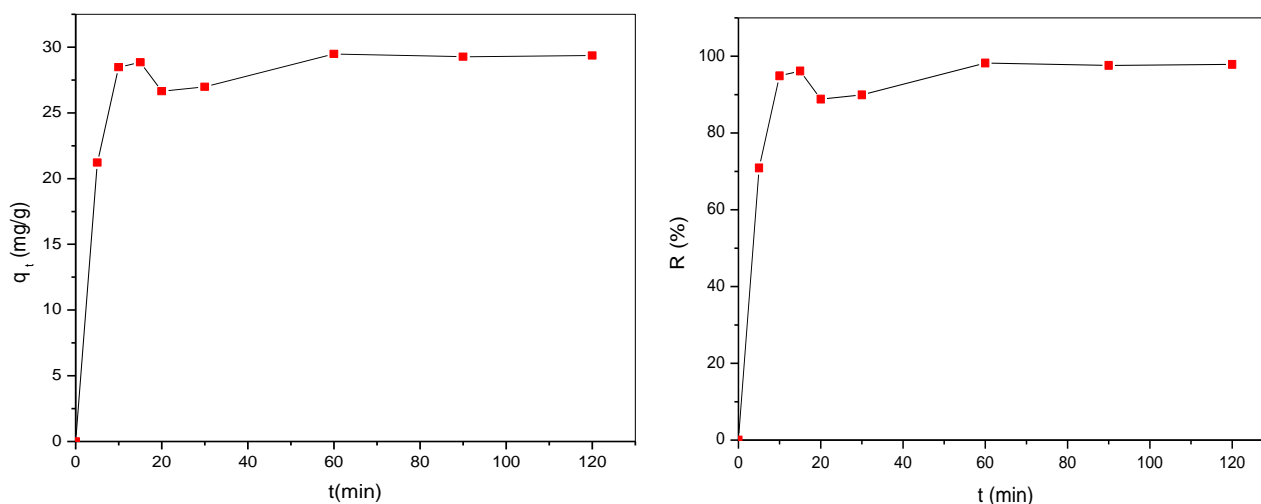


Figure (III.9): Effet du temps de contact sur la rétention du VM sur CuFe_2O_4

Conditions : $C_0=30\text{mg/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=7.4$ et ; $r_{s/l}=1\text{g/L}$

La modélisation de la cinétique d'adsorption du VM sur le catalyseur CuFe_2O_4 a été effectuée en utilisant les modèles de réaction de surface : le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-deuxième ordre et ceci pour une concentration de 30 mg/L. Les courbes

obtenues sont présentées sur les figures (III.10) et (III.11). Les paramètres calculés sont regroupés dans le tableau (III.5).

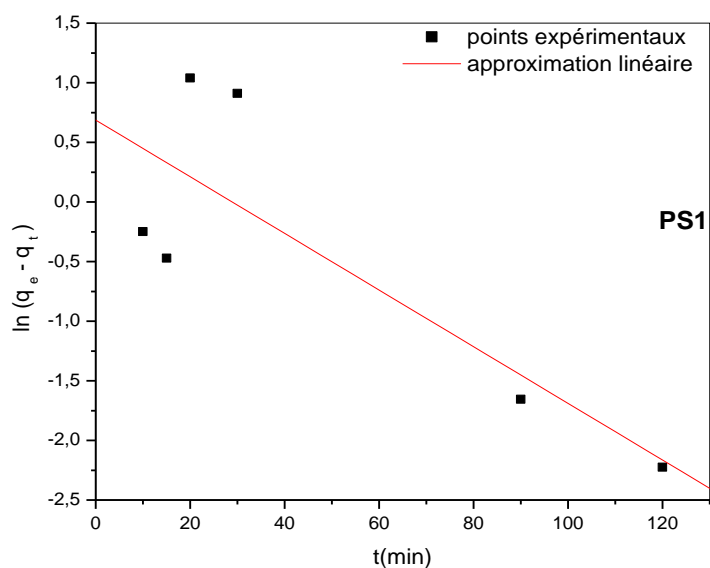


Figure (III.10) : Modèle de PS1 de l'adsorption du VM sur $CuFe_2O_4$

Conditions : $C_o = 30\text{mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.4$ et ; $r_{s/l} = 1\text{g/L}$

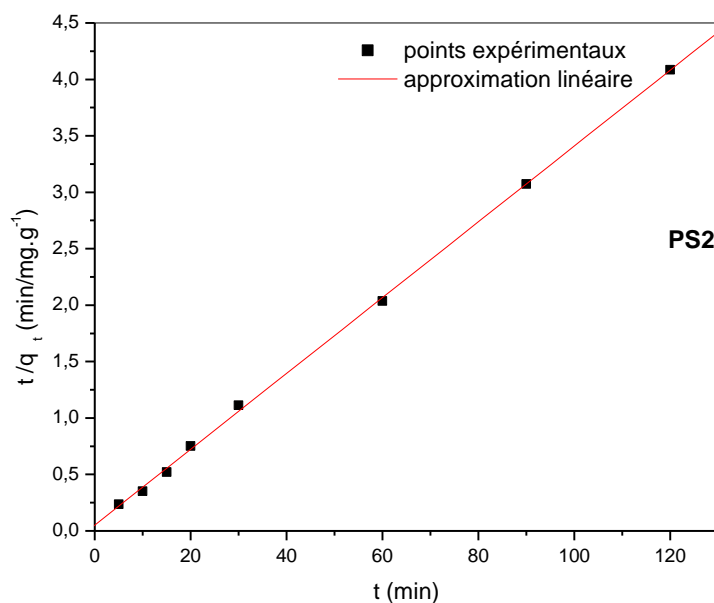


Figure (III.11) : Modèle de PS2 de l'adsorption du VM sur $CuFe_2O_4$

Conditions : $C_o = 30\text{mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7.4$ et ; $r_{s/l} = 1\text{g/L}$

Tableau III.5: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du VM sur CuFe_2O_4

Pseudo 1 ^{er} ordre				Pseudo 2 nd ordre			
$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_{e,\text{exp}}$	q_{cal}	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	$q_{e,\text{exp}}$	q_{cal}
$5.47 \cdot 10^{-2}$	0.6859	29.47	1.98	$2.20 \cdot 10^{-2}$	0.9994	29.47	29.77

Au vu des résultats obtenus la cinétique d'adsorption du VM est bien décrite par le modèle de pseudo- second ordre puisque la valeur de R^2 est très proche de l'unité. De plus, la valeur de la capacité d'adsorption calculée est très voisine de celle obtenue expérimentalement. Ce résultat prévoit donc une adsorption de nature chimique du colorant sur notre catalyseur.

III.3.1.2 Etude de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles car elles permettent de montrer l'affinité adsorbant-adsorbat, de comprendre certains mécanismes liés à l'adsorption et de connaître aussi la quantité maximale que peut retenir un adsorbant à sa surface. Elles permettent aussi de montrer le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche).

L'isotherme d'adsorption du Vert de Méthyl sur CuFe_2O_4 a été effectuée à 25°C pour des concentrations allant de **5** à **45** mg/L. D'après la figure (III.12) et selon la classification de Giles et al, il s'agit d'une isotherme de type L avec une capacité d'adsorption maximale égale à **38.22 (mg/g)**.

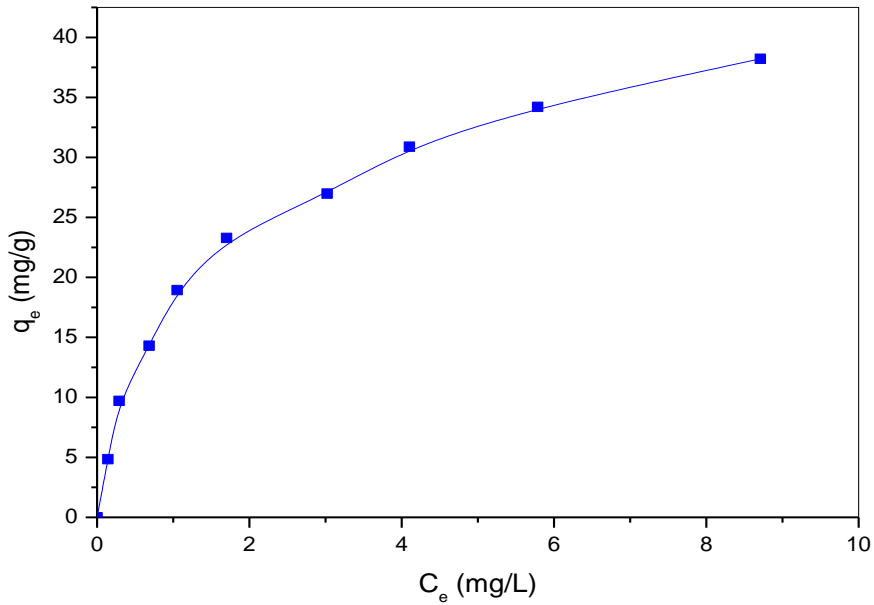


Figure (III.12) : isotherme d'adsorption du VM sur $CuFe_2O_4$

Conditions : $T=25^\circ C$; $pH=7.85$ et ; $r=1g/L$

Les modèles à 02 paramètres résumés dans la partie bibliographique ont été testés à l'isotherme d'adsorption du VM sur notre catalyseur par la méthode linéaire. Les courbes obtenues sont représentées sur les Figures (III.13), (III.14), (III.15), (III.16), (III.17) et (III.18). Les paramètres calculés pour les différents modèles sont regroupés dans le tableau (III.6).

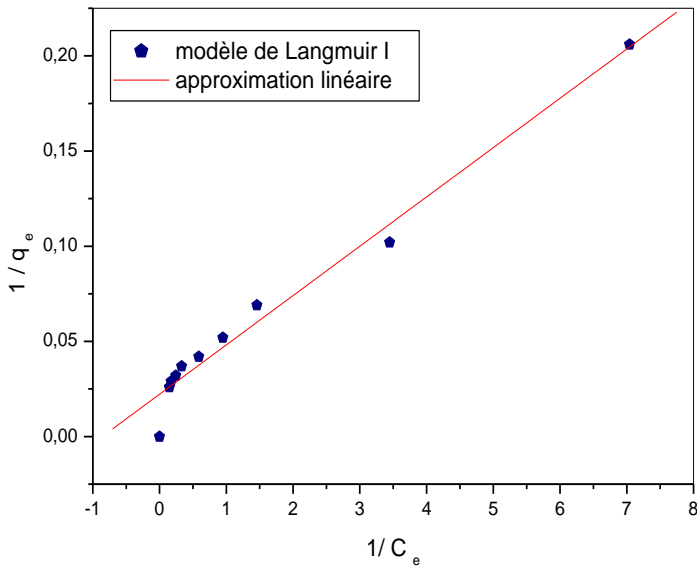


Figure (III.13) : linéarisation du modèle de Langmuir I

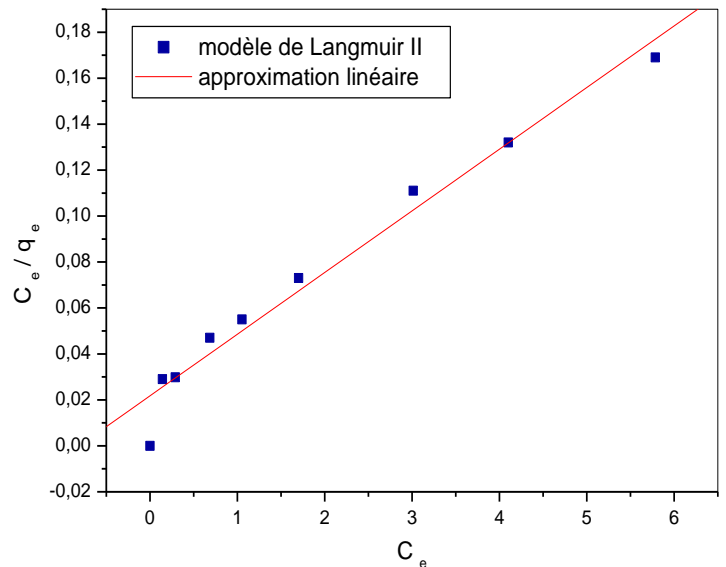


Figure (III.14) : linéarisation du modèle de Langmuir II

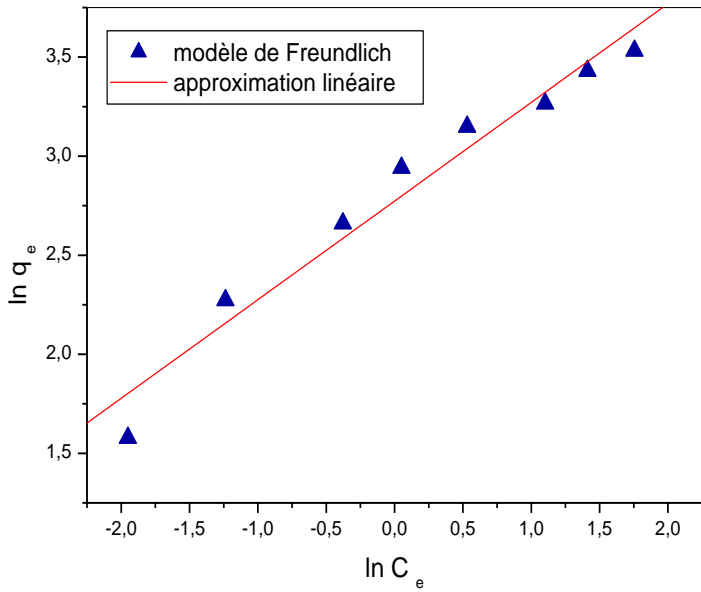


Figure (III.15) : linéarisation du modèle de Freundlich

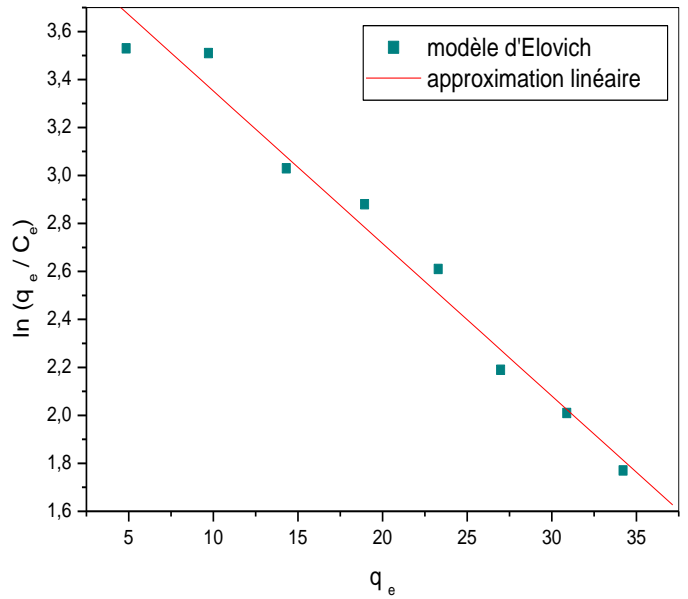


Figure (III.16) : Linéarisation du modèle d'Elovich

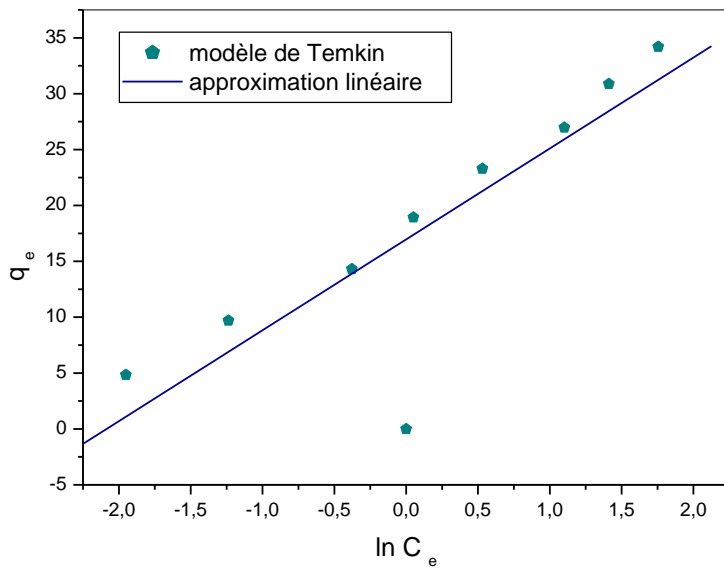


Figure (III.17) : linéarisation du modèle de Temkin

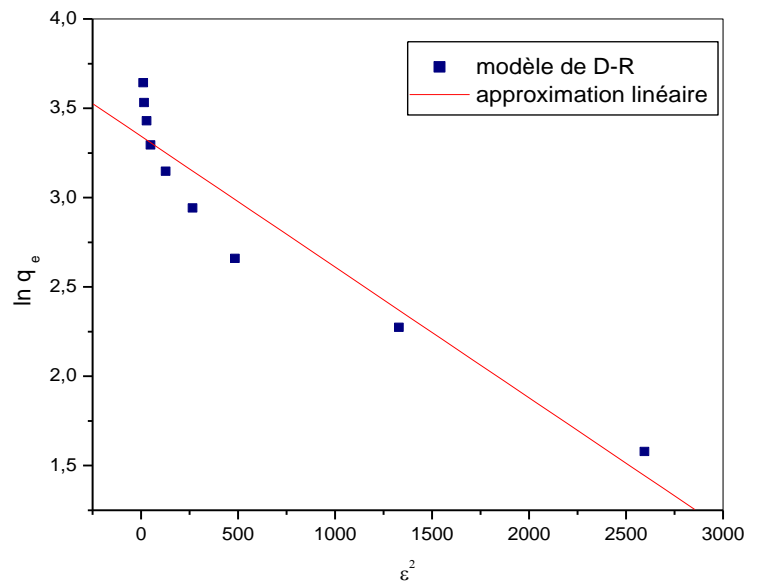


Figure (III.18) : linéarisation du modèle de D-R

Tableau (III.6) : Constantes des isothermes d'adsorption du VM sur CuFe_2O_4

Modèles	Paramètres		R ²
Langmuir	q_m (mg/g)	b (ml/μg)	
Type I	44.44	0.859	0.973
Type II	38.46	1.236	0.966
Freundlich	k_f (mg/g).(μg/ml)	1/n	
	16.013	0.498	0.960
Elovich	q_m (mg/g)	K_E (l/mg)	
	15.78	3.399	0.976
Dubinin -Radushkevich	q_m (mg/g)	B (mol²/kJ²)	
	28.16	-7.29.10 ⁻⁴	0.906
Temkin	K_{Tem}(l/g)	b_T (kJ/mol)	
	8.054	0.304	0.702

La modélisation des isothermes d'adsorption est basée sur des hypothèses non vérifiables ou empiriques, mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'information sur le mécanisme d'adsorption [2]. Ainsi, les résultats obtenus nous ont permis de tirer quelques conclusions.

Compte tenu des coefficients de corrélation et des valeurs de q_m calculées, le modèle de Langmuir de type II donne une bonne représentation de l'isotherme d'adsorption du Vert de Méthyle sur CuFe_2O_4 . De plus, les valeurs du facteur de séparation R_L varient entre **0.044** et **0.031** ce qui montre que l'adsorption est favorable. Ce résultat suppose que l'adsorption se fait en monocouche, qu'un seul site ne peut adsorber qu'une seule molécule du colorant et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'application du modèle de Freundlich permet d'obtenir une représentation linéaire des points expérimentaux avec un coefficient de corrélation égale à **0.960** (inférieur à celui de Langmuir) et une valeur de la constante n égale à **2.04 (n>1)** indiquant que l'adsorption est favorable. Il peut s'agir dans ce cas d'une adsorption multicouche avec possible d'interactions

entre les molécules adsorbées. En revanche, pour vérifier la validité du modèle, nous avons calculé la capacité d'adsorption maximale de Freundlich en utilisant l'équation de Hasley [2] :

$$k_f = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (III - 3)$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale moyenne du Vert de Méthyle.

La valeur approximative de q_m obtenue est égale à **81.23** mg/g d'où un écart très important entre la valeur prédite et la valeur réelle (**38.22** mg/g).

Le modèle d'Elovich qui prévoit une adsorption multicouche et le modèle de D-R s'embent s'appliquer à l'adsorption du VM sur **CuFe₂O₄** avec des coefficients de corrélation de **0.976** et **0.906** respectivement. Cependant, en examinant les valeurs de q_m calculées, il est clair que les 02 modèles ne sont pas adaptés à pour décrire l'isotherme d'adsorption du VM.

Enfin, le modèle de Temkin, applicable dans le cas des surfaces hétérogènes, n'a pu être appliqué aux données expérimentales de l'isotherme.

III.3.2 Essai de la photodégradation du Vert de Méthyle sous irradiation solaire

Dans cette étape de notre étude, nous avons utilisé le catalyseur **CuFe₂O₄**, pour suivre la dégradation du VM pour une solution de **30(mg/L)** sous la lumière solaire, le rapport $r_{s/}$ étant égale à $\frac{1}{4}$ (**0.25g/L**) et ceci sans avoir ajouter un capteur de trou.

La figure (III.19) illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du VM et le rendement après exposition directe au soleil pendant un temps de **02** heures

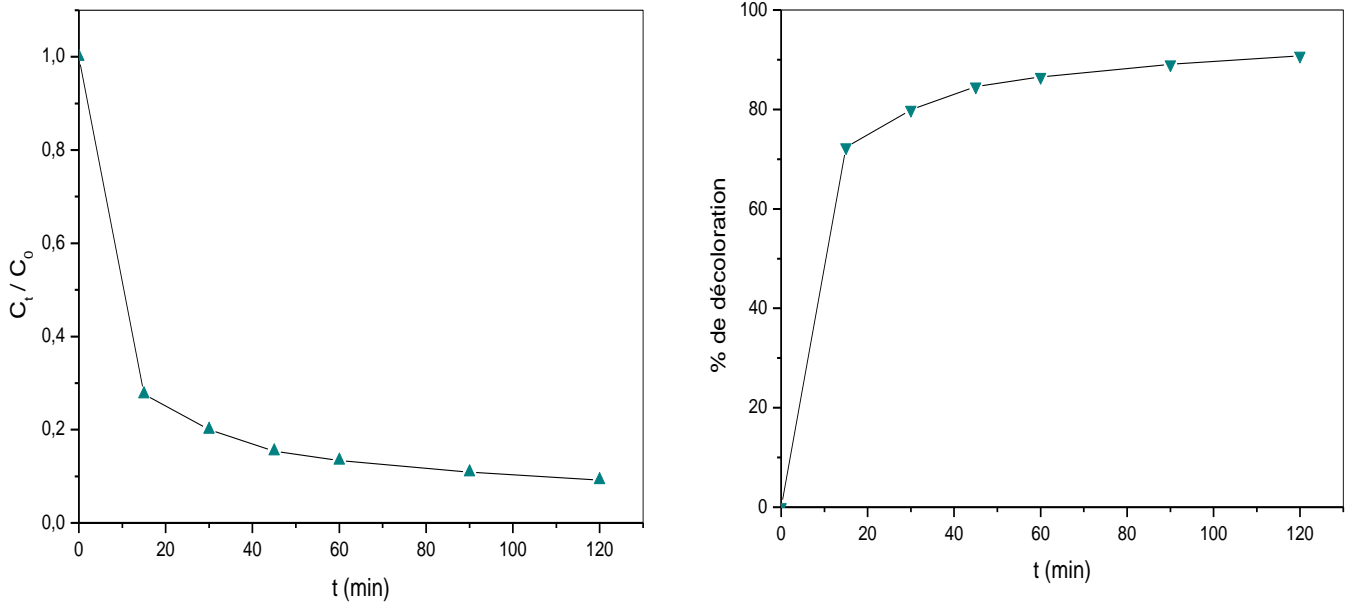


Figure (III.19) : Cinétique de la photodégradation du VM

Conditions : $C_0 = 30\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7.39$, $r_{s/l} = 1/4 \text{ g/L}$, $T = 32^\circ\text{C}$

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du Vert de Méthyle sur CuFe_2O_4 est rapide dès les premières minutes avec un taux d'élimination de **(72.36 %)**, puis elle augmente progressivement en fonction du temps. Après **02 h** d'irradiation, le pourcentage de la décoloration du VM a atteint une valeur de **90.08 %**.

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

La vitesse de la photodégradation est exprimée par la relation :

$$V = -\frac{dC_t}{dt} = k_{app} C_t^n \quad (\text{III} - 4)$$

Avec :

k_{app} : la constante apparente de dégradation.

C : la concentration en solution du colorant (mg. L^{-1})

n : ordre de la réaction.

Lorsque la photodégradation est décrite par des cinétiques d'ordre zéro 1 et 2, l'intégration de l'équation (III-4) nous donne les équations (III-5), (III-6) et (III-7) respectivement :

$$C_t - C_0 = -k_0 \cdot t \quad (III - 5)$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 \cdot t \quad (III - 6)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t \quad (III - 7)$$

Nous avons donc tracer les courbes $(C_0 - C_t)$ vs t , $\ln(C_t/C_0)$ vs t et $(1/C_t - 1/C_0)$ vs t . Les courbes obtenues sont illustrées sur les figures (III.20), (III.21) et (III.23).

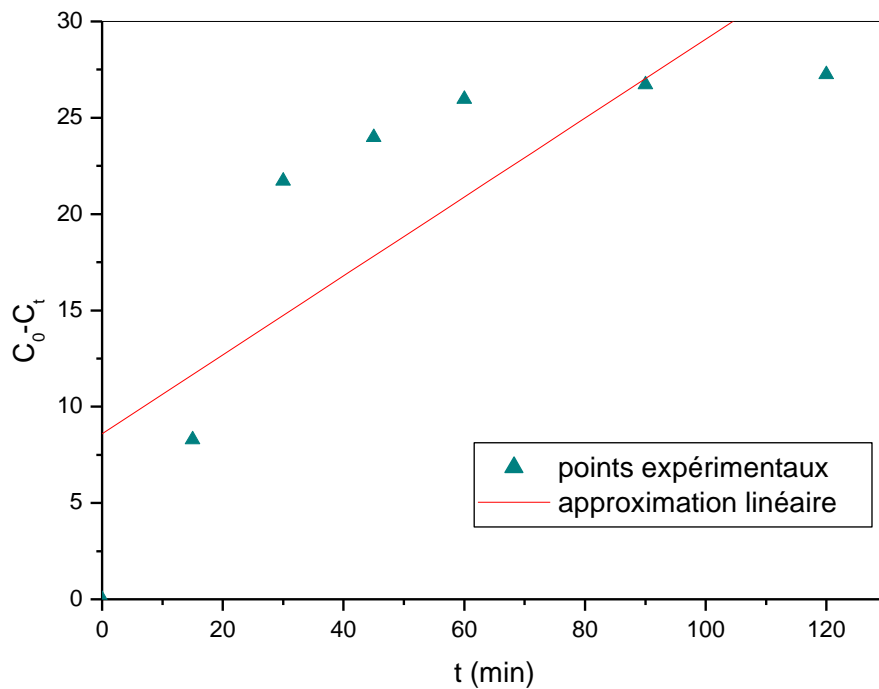


Figure (III.20) : Modèle cinétique d'ordre 0 pour la photodégradation du VM

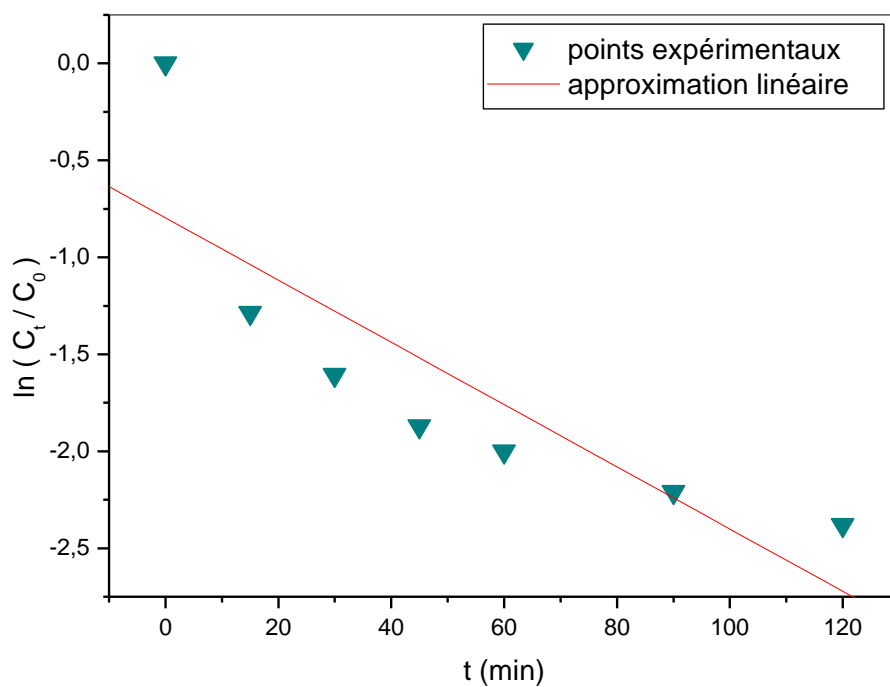


Figure (III.21) : Modèle cinétique d'ordre 1 pour la photodégradation du VM

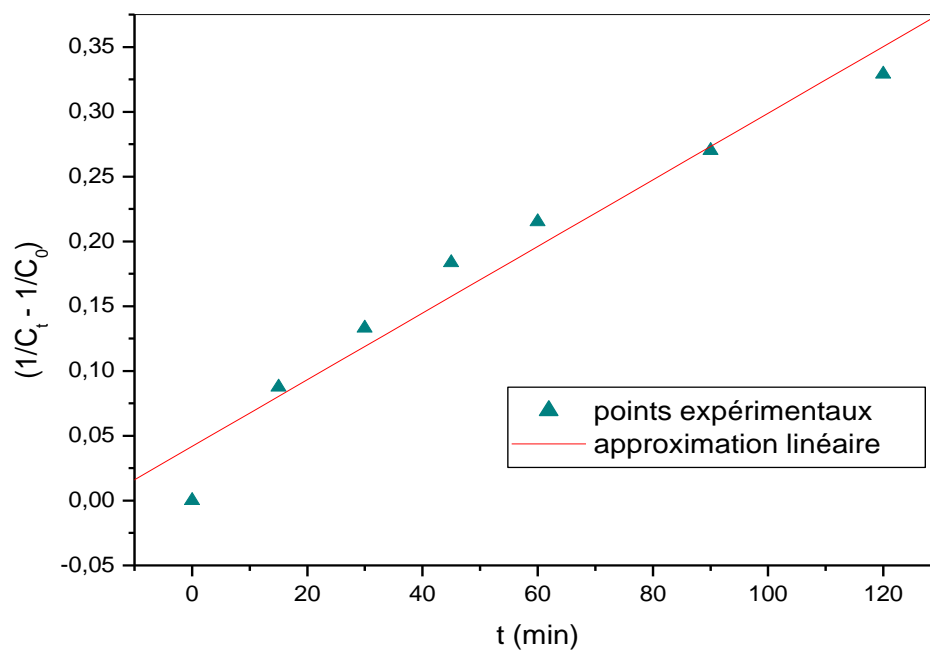


Figure (III.22) : Modèle cinétique d'ordre 2 pour la photodégradation du VM

Tableau (III.7) : Résultats des modèles cinétiques de la photodégradation du VM

	K_{app}	R^2
Ordre 0	0.205 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	0.8118
Ordre 1	-0.0160 min ⁻¹	0.7148
Ordre 2	0.00257 mol ⁻¹ .L.min ⁻¹	0.9529

Les résultats du tableau (III.7) indiquent que les modèles cinétiques d'ordre 0 et d'ordre 1 ne peuvent pas décrire la photodégradation du vert de Méthyle sur notre catalyseur. Toutefois, la représentation graphique ($1/C_t - 1/C_0$) vs t des données présente une courbe linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.95$, ce qui indique que la décoloration du VM sur CuFe₂O₄ est régie par une cinétique d'ordre 2 avec une constante de vitesse apparente de $2.57 \cdot 10^{-3}$ (mol⁻¹.L.min⁻¹).

Références Bibliographies

[1] **C. Ragupathi**, Phytosynthesis of nanoscale $ZnAl_2O_4$ by using sesamum (sesamum indicum L.) optical and catalytic properties. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2013, Vol. 13, n°. 12, p. 8298-8306.

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



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'élimination d'un HAP (le naphthalène) par le procédé d'adsorption et d'un colorant cationique (Vert de Méthyle) par la photocatalyse solaire en utilisant des oxydes métalliques de type spinelle synthétisés par la méthode de Co-précipitation.

La première partie de notre travail expérimentale a été consacrée à l'adsorption du naphthalène sur les aluminates de zinc : $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4$ supporté sur CeO_2 ($ZnAl_2O_4/CeO_2$).

- ✓ La caractérisation du matériau $ZnAl_2O_4$ a été étudiée par DRX et la spectroscopie IRTF. La DRX a révélé une présence unique de la phase spinelle et a montré que la taille des cristallites est à l'échelle nanométrique.
- ✓ Les essais d'adsorption, pour une concentration initiale de 20mg/L et un rapport $r_{s/l}$ de 1g/L, ont montré une très grande affinité des deux oxydes vis-à-vis du naphthalène où nous avons enregistré des taux de rétention de **95.08** et **92.5%** et des capacités d'adsorption de **19.016** et **18.5 mg/g**, respectivement pour le $ZnAl_2O_4$ et $ZnAl_2O_4/CeO_2$. De plus, la cinétique d'adsorption du naphthalène sur les deux matériaux est décrite par le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.
- ✓ Pour le $ZnAl_2O_4/CeO_2$, une diminution de sa masse influence positivement la capacité d'adsorption qui a atteint une valeur de **64.28** mg/g pour un rapport $r_{s/l}$ égale à 1/4 avec un pourcentage d'adsorption élevé (**80.25%**).

La deuxième Partie de cette étude a été focalisée sur l'étude de la photodégradation solaire du vert du Méthyle en utilisant comme catalyseur l'oxyde $CuFe_2O_4$.

- ✓ L'adsorption est une étape importante dans le procédé de dégradation photocatalytique, de ce fait, une étude de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption du Vert du Méthyle sur $CuFe_2O_4$ a été réalisée. Les résultats ont montré que l'adsorption du colorant est très rapide dès les premières minutes. Pour les conditions opératoires choisies, nous avons obtenu un taux de rétention de **98.23%** avec une capacité d'adsorption de **29.47 mg/g**. D'une autre part, la cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo-second ordre, alors que l'isotherme d'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir. Ces résultats suggèrent donc que l'adsorption du Vert de Méthyl sur notre catalyseur est de nature chimique.

- ✓ La photodégradation du Vert de Méthyle sur CuFe_2O_4 sous irradiation solaire a montré l'efficacité de notre catalyseur, en effet, nous avons obtenu un rendement de décoloration du Vert de Méthyl de **90.8%** pour un temps d'irradiation de **02h**. Par ailleurs, la cinétique de la photodégradation du colorant suit le modèle d'ordre 2 avec une constante de vitesse de **$2.57.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$**

Notre travail n'a pu être achevé à cause des conditions sanitaires dues à la pandémie COVID 19. Une caractérisation des oxydes synthétisés $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 / \text{CeO}_2$ et CuFe_2O_4 par DRX est nécessaire afin de vérifier la structure des matériaux. Aussi, il est important de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que : la porosité et la surface spécifique.

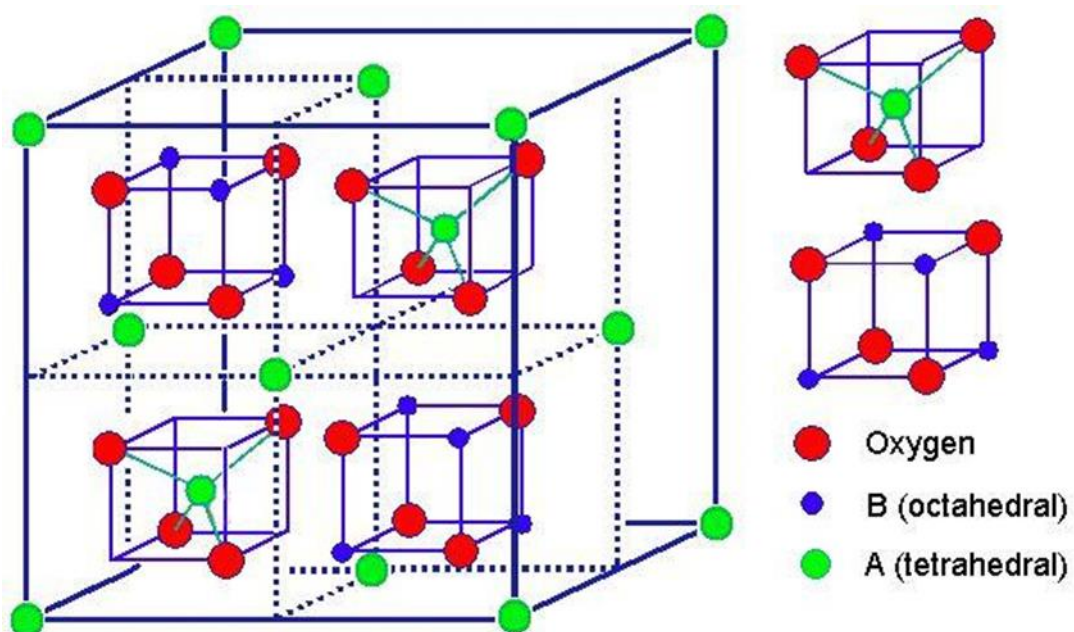
Pour approfondir l'étude des phénomènes d'adsorption, il est important d'étudier l'influence de certains paramètres tels que : le pH, la concentration initiale et la température et étudier les isothermes d'adsorption du naphthalène sur les deux oxydes.

Par ailleurs, les résultats de cette étude ouvrent la voie à un grand nombre de perspectives dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. Parmi ces perspectives, nous envisageons de :

- ✓ Tester les aluminates de zinc ZnAl_2O_4 et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 / \text{CeO}_2$ pour la photodégradation du naphthalène et d'autres HAP.
- ✓ Etudier l'influence de quelques paramètres sur la photodégradation du VM sur CuFe_2O_4 .
- ✓ Etudier la photodégradation d'autres colorants sur les ferrites de cuivre.

Annexe

Structure générale des spinelles de la forme $A B_2O_4$



Abstract

The aim of this work is the study of the removal of organic pollutants (naphthalene and Methyl green) existing in waste-water using adsorption and solar heterogeneous photocatalysis as techniques. The used materials are metal oxides with spinel structures prepared by Co-precipitation method.

Firstly, $ZnAl_2O_4$ was characterized by XRD and FTIR spectroscopy. Then the study of the adsorption of naphthalene (20mg / L at neutral pH and at ambient temperature) on $ZnAl_2O_4$ and on $ZnAl_2O_4 / CeO_2$ was carried out. This study showed a very good affinity of the oxides to the pollutant with yields greater than **90%**. For $ZnAl_2O_4 / CeO_2$, a study of the influence of the mass ratio was carried out showing that the decrease in the latter positively influences the adsorption capacity.

In the second part of the study, the photodegradation of Methyl Green ($\lambda = 632nm$, $C_0 = 30$ mg/L, at neutral pH and $T = 32^\circ C$) under solar irradiation using $CuFe_2O_4$ as catalyst, showed that the dye degradation was very efficient with the catalyst with a yield of **90.8%**.

Keywords: Adsorption, naphthalene, solar photocatalysis, Methyl green, spinel oxide, co-precipitation.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إزالة الملوثات العضوية (النفثالين والميثيل الأخضر) الموجودة في مياه الصرف باستخدام تقنيات الامتزاز والتحفيز الضوئي غير المتجانس باستعمال اشعة الشمس. المواد المستعملة هي اكسيديات معدنية من نوع سبينال المحضرة بطريقة الترسيب.

أولاً، تمت دراسة خصائص الـ $ZnAl_2O_4$ بواسطة XRD والتحليل الطيفي FTIR ثم دراسة امتزاز النفط الين (20 مجم / لتر عند درجة حموضة متعادلة ودرجة حرارة الغرفة) على $ZnAl_2O_4$ وعلى $ZnAl_2O_4 / CeO_2$ ، أظهرت هذه الدراسة تقارب جيد للغاية للمحفزين حيث يزيد مردود الامتزاز عن 90%.

ثانياً، تمت دراسة التحلل الضوئي للميثيل الأخضر ($\lambda = 632$ نانومتر، $C_0 = 30$ مجم / لتر، عند درجة الحموضة المعتدلة و $T = 32^\circ C$) تحت الإشعاع الشمسي باستخدام $CuFe_2O_4$ كمحفز والذي اثبت ان تحلل الصبغة بواسطة الحقق مردودالمحفز كان فعالا للغاية حيث حقق مردودا يقدر ب 90.8%.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، التحفيز الضوئي الشمسي، النفثالين، الميثيل الأخضر، سبينال، طريقة الترسيب.