



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

**Etude synergétique d'un photocatalyseur dans un procédé de
dégradation**

Présenté par

SI AFIF Kaoutar

Soutenu le 06/07/2022 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	BENHOURIA Assia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur	CHERIEF Mohamed	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Je remercie ﷻ de m'avoir prêté vie, santé et volonté pour achever ce travail.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de monsieur **Abdelhadi BENTOUAMI** professeur à l'université de Mostaganem et le directeur de laboratoire de valorisation des matériaux. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour avoir dirigé ce mémoire. Son aide, son soutien, sa compréhension, sa modestie sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique. Je lui remercie pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.*

*J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur **AMiNE KHELIFA**, mon Professeur à l'Université d'Abdelhamid Iben Badis de Mostaganem pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail et d'en présider le jury.*

*Je remercie vivement Madame **Benhouria Assia**, Maître de Conférence à l'Université d'Abdelhamid Iben Badis de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie également Monsieur **Mohamed Cherief** Doctorant 3^{ème} cycle au laboratoire de valorisation des matériaux comme Co-encadrant de m'avoir initiée à la technique de la photodégradation et pour sa contribution importante lors de la réalisation de ce travail. Je le remercie également pour l'aide et le soutien qu'il m'a apportés*

*Mes remerciements particuliers s'adressent au membre du laboratoire de valorisation des matériaux, **Mme BENALIOUA Bahia**, **Mlle Djelti Wafa**, **Mme El Akeb Kheira**, et tout le reste des membres du laboratoire.*

En fin je remercie toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

A mes très chers parents

*Pour leur patience et leur réconfort dans
Les moments de doutes et de découragement.*

A mes frères et mes sœurs

A tous mes professeurs.

A tous mes collègues

A tous ceux qui me sont chers

Je leur dédie ce modeste travail

Kaoutar

Table des Matières

Remerciements	
DEDICACES	
Table des Matières	
LISTE DES FIGURES.....	
Liste des Tableaux.....	
Introduction Générale.....	1
Chapitre I :	4
Généralité sur la catalyse et ses applications	4
I-1. Introduction	4
I-2 : Définition :	4
I-3 : Les différents types de la catalyse.....	5
I-3-1 : Catalyse hétérogène :	6
I-3-2 :Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène :	6
I-3-3 : Importance de la catalyse hétérogène :	7
I-4 : Le cycle catalytique :.....	7
I-5. Les applications de la catalyse :	8
I-6. Conclusion.....	9
Chapitre II :	10
Les catalyseurs et les photocatalyseurs	10
A-première partie :	10
II-A-1 : Introduction.....	10
II-A-2 : Classification des catalyseurs solide.....	10
II-A-3: Types de catalyseurs	12
II-A-4 : La constitution des catalyseurs	12
II-A-5 : La durée de vie d'un catalyseur solide.....	12

II-A-6 : Les catalyseurs utilisés.....	13
II-A-7 : Propriétés des catalyseurs	13
II-A-8 : La préparation des catalyseurs	14
a) Séparation :	14
b) Le séchage :	14
c) La calcination :	14
d) Mise en forme :	14
B-deuxième partie :	14
II-B-1 : Introduction :	14
II-B-2 : L'efficacité des POA.....	15
II-B-3 : Application des POA :	16
II-B-4 : L'objective des POA	16
II-B-5 : Le radical hydroxyle	16
II-B-5-1 : Réactivité des radicaux HO [•]	16
II-B-6 : Principaux procédés d'oxydations avancées.....	18
II-B-6-1: Procédé Fenton	18
a) Procédé de Fenton: (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	18
b) Procédé de Photo-Fenton	19
II-B-6-2 : Procédé d'ozonation	19
a) L'ozonation simple	19
b) La per-ozonation	20
c) La photo-per-ozonation.....	20
II-b-6-3 : Procédés photolyse et photocatalyse	20
a) procède de La photo dégradation directe ou Photolyse directe	20
b) procédé La photodégradation indirecte ou Photocatalyse :	21
➤ Photocatalyse homogène :	21
➤ Photocatalyse hétérogène.....	21

C-troisième partie :.....	22
II-C-1 : Introduction :.....	22
II-C-2 : Principe de la photocatalyse hétérogène :.....	22
II-C-3 : Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	24
II-C-4: Applications de la photocatalyse.....	24
II-C-5 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse	25
II-C-5-1 : Les Avantages de la photocatalyse :.....	25
II-C-5-2 : Les inconvénients de la photocatalyse :.....	25
II-C-6 : Conclusion	25
Chapitre III :.....	26
Application photocatalytique des matériaux préparés.....	26
III-1. Introduction.....	26
III-2 : Caractéristiques physico-chimique de la rhodamine B :	27
III-3 : Matériels et Méthodes.....	28
III-3-1 : Dosage du chrome	28
III-4 : Optimisation des paramètres de synthèse	28
III-4-1: L'effet de masse du support	28
III-4-2 : L'effet de la température de calcination des matériaux	29
III-4-3 : Effet de pH	29
III-4-4: Cinétique d'adsorption	29
a) Rhodamine B.....	29
b) Chrome (VI).....	29
III-4-5 : L'isotherme d'adsorption	30
a) Rhodamine B	30
b) Chrome (VI).....	30
III-4-6: Cinétique de la photodégradation.....	30
III-4-7 : Etude de réutilisation de photocatalyseur.....	31

III-4-8 : Identification des espèces responsables	31
III-4-9 : Etablissement de la courbe d'étalonnage	31
III-5 : Résultats et discussions	32
III-5-1 : L'effet de la masse du support :	32
III-5-2 : L'effet de la température de calcination.....	33
III-5-3 : Etude de l'effet de pH	33
III-5-4 : Etude d'adsorption de RhB et le Cr(VI).....	34
a) Etude cinétique d'adsorption	34
b) Modèles Cinétiques.....	35
c) Isotherme d'adsorption	37
III-5-5: Etude de Photodégradation de la RhB et Cr(VI).....	40
a) Etude de l'effet de l'absence de matériau	40
b) Etude de l'effet de la présence de matériau	40
c) Modélisation de la cinétique de photodégradation	41
III-5-6: L'étude de la réutilisation du photocatalyseur	45
III-5-7 : Identification des espèces responsables	45
Conclusion Générale	47
Références bibliographique	48
Résumé.....	53

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1: Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.....	5
Figure I- 2 : Représentation schématique de différentes formes des catalyseurs.	6
Figure I- 3 : Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène	7
Figure I- 4 : le cycle catalytique.....	8
Figure II- 1 : Différents procédés d'oxydation avancée.....	18
Figure II- 2 : Principe de la photo catalyse.	23
Figure II- 3 : Schéma de principe de la photocatalyse.	24
Figure III- 1: Spectre UV-vis de la Rhodamine B et du Chrome (VI)-diphénylcarbazide à 10 mg/L.	27
Figure III- 2: Courbes d'étalonnages obtenues par spectrophotométrie visible à 553 nm pour RhB et 542 nm pour le Cr(VI).	32
Figure III- 3: Effet de masse sur le taux de la photodécoloration de RhB à 50 mg/L. ...	32
Figure III- 4: Effet de la température de calcination sur le taux de la photodécoloration de RhB à 50 mg/L.	33
Figure III- 5: Effet du ph sur la réduction du Cr(VI) à 25 mg/L.....	34
Figure III- 6: Cinétique d'adsorption de la RhB et Cr(VI) par le matériau BMK à 50 mg/L.	35
Figure III- 7: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.....	36
Figure III- 8 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.	36
Figure III- 9 : Isotherme d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.....	38
Figure III- 10: Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'isotherme d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.....	39

Figure III- 11: Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'isotherme d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.	39
Figure III- 12: Cinétique de la photodécoloration de RhB et de la photoréduction du Cr(VI) en absence de matériau : ($C_i = 20$ mg/L, $V = 100$ ml).	40
Figure III- 13: Cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB (A) et de photoréduction de Cr(VI) (B) par le BMK.	41
Figure III- 14: Modélisation de la cinétique de photodégradation de RhB (A) et de photoréduction de Cr(VI) par BMK.....	42
Figure III- 15 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de décoloration photocatalytique de RhB et la réduction photocatalytique du Cr(VI) par le BMK.	43
Figure III- 16: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photodécoloration de la RhB et de la photoréduction du Cr(VI) par le BMK sous la lampe visible.	44
Figure III- 17 : Etude de la stabilité de BMK dans la décoloration photo-catalytique de la RhB après cinq utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 50$ mg/L, rapport solide/solution = 1g/L).	45
Figure III- 18: Identification d'espèces responsables de la photodécoloration de RhB à 35 mg/L.	46

Liste des Tableaux

Tableau II- 1 : classification des catalyseurs solides.	11
Tableau II- 2 : Les principaux avantages et inconvénients des POA :.....	15
Tableau II- 3 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.	17
Tableau II- 4 : Différents procédés d'oxydation.	18
Tableau III- 1 : Propriétés physico-chimiques de RhB.....	27
Tableau III- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par BMK.....	37
Tableau III- 3: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.	39
Tableau III- 4 : L'effet de la concentration initiale de la RhB et du Cr(VI) et de matériau sur la cinétique de la photodécoloration et la photoréduction	42
Tableau III- 5: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration de la RhB et la photoréduction du Cr(VI) sous l'irradiation visible.....	44

Introduction Générale

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80% des procédés de l'industrie chimique font appel à la catalyse, notamment hétérogène. En augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques et en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché. La catalyse accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles. Cette augmentation de productivité permet de diminuer les dimensions des unités de production, d'où une économie dans l'investissement et de matières premières. Des sources d'énergie alternatives ont vu un développement rapide par des procédés catalytique. La protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse. Les possibilités ouvertes par la catalyse pour améliorer les procédés chimiques sont grandes. Elle est aussi utilisée dans le traitement des eaux.

Alors que l'eau est essentielle à la vie, la pollution de l'eau est l'une des menaces écologiques les plus sérieuses auxquelles nous sommes confrontés. Depuis des décennies les chercheurs et les scientifique ont essayé de trouver des solutions afin de faire face devant cette pénurie croissante de l'eau, il s'agit du traitement des eaux usées pour les réutiliser. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les normes en vigueur.

Le respect des normes repose sur la qualité des traitements appliqués aux eaux de rejets. Les différents traitements utilisés dépendent de la qualité et de la quantité de la pollution. En effet, certains polluants peuvent être facilement éliminés et d'autres au contraire sont difficilement inséparables. Par ailleurs, d'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants (les polluants organiques bio-récalcitrants) aux méthodes conventionnelles.

Le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés adaptés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans diverses stations d'épuration incluant les traitements physico-chimiques (la coagulation [1]-floculation, l'adsorption [2, 3], la filtration sur membrane, oxydation chimique)et biologiques (traitement aérobie et anaérobie...etc.). Ces traitements

s'avèrent coûteux et inefficaces lorsque les polluants existent en concentrations faibles [4]. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

Au cours des dernières décennies et afin d'épargner l'environnement et les écosystèmes des nuisances chimiques, la recherche de nouvelles méthodes de traitements a pu apporter de nouvelles technologies qui conduisent à la décomposition des molécules organiques bio-récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tel que CO_2 et H_2O : ces nouvelles technologies sont connues par les procédés d'oxydation avancés (POA) qui fonctionnent à température ambiante et à pression atmosphérique. Leur principe repose sur la production d'espèces réactives réductrices et oxydantes non sélectives telles que le radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$ [5, 6]; ce dernier par son potentiel redox ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels Cl_2 , ClO_2 ou O_3 [5]. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plus part des composés organiques [7]. Les POA incluent des procédés d'oxydation photochimiques qui exigent l'utilisation des photons provenant de l'ultraviolet, ces derniers sont dangereux pour la santé et coûteux et des procédés non photochimiques

L'objectif de cette étude est de synthétiser un photocatalyseur capable d'être actif sous la lumière visible et de montrer son intérêt dans un POA qui est la photocatalyse hétérogène par la dégradation de deux polluants modèles, le premier il s'agit de la Rhodamine B qui est un polluant organique très utilisé dans divers domaines mais qui s'avère toxique à long terme à cause de sa bioaccumulation. Et le second ça concerne le chrome VI qui est un métal lourd très toxique même à faibles concentrations.

Le travail réalisé est soldé par un tapuscrit (un mémoire) qui comporte trois chapitres.

Le premier chapitre aborde quelques généralités sur la catalyse et ses applications. Le deuxième chapitre est destiné aux catalyseurs et aux photocatalyseurs, ce dernier est divisé en trois parties. Nous présenterons dans la première partie des généralités sur les catalyseurs, leurs classifications, leurs propriétés, etc. La deuxième partie sera consacrée au POA. Dans la troisième nous développerons en détail la photocatalyse hétérogène.

Le troisième chapitre concerne la partie expérimentale qui englobe les méthodes analytiques et les résultats obtenus relatifs à la photodégradation de la Rhodamine B et le chrome VI par un photocatalyseur préparé et les discussions des résultats.

En fin, une conclusion générale, dans laquelle est résumé l'essentiel de nos résultats.

- [1] : W. Yang, Y. Wu, L. Zhang, J. Jiang, L. Feng, Removal of five selected pharmaceuticals by coagulation in the presence of dissolved humic acids and kaolin, *Journal Desalination and Water Treatment* 54 (2015) 1134-1140.
- [2] : M. Bernardo, S. Rodrigues, N. Lapa, I. Matos, F. Lemos, M. K. S. Batista, A. P. Carvalho, I. Fonseca, High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste, *Journal of Environmental Science and Technology* 13 (2016) 1989–2000.
- [3] : M. Malhotra, S. Suresh, A. Garg, Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 32210–32220
- [4] : T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts, *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry* (2019),
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112182>.
- [5] : S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries, Thèse de doctorat, Université de Grenoble 2014
- [6] : E. Z. Guivarch, , Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro Fenton ».Thèse doctorat de l'université de Marne-la-vallée. 24 septembre 2004.
- [7] : S. Bendou. « Utilisation des argiles traités pour la décoloration des bains de teinture», Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2009.

Chapitre I : Généralité sur la catalyse et ses applications

I-1. Introduction

Actuellement la majorité des industries s'intéresse de plus en plus aux technologies et aux procédés plus efficaces et qui n'ont pas d'impacts négatifs sur l'environnement. Le secteur de la chimie fait appel à la catalyse vu la croissance du développement et la nécessité de l'optimisation du rendement.

En 1836 le chimiste suédois Jacob Berzelius (l'un des fondateurs de la chimie moderne), avait introduit le concept de la catalyse (emprunté au grec ancien κατάλυσις , Katalysis :Lysis (casser) et Kata (vers le bas) qui veut dire« la dissolution ») pour désigner l'ensemble des effets chimiques produits par les catalyseurs et aussi afin de qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX^{ème} siècle [1].

Avec le développement des travaux de S. A. Arrhenius [2,3] et les méthodes de mesures des vitesses des réactions que La catalyse a connu dans le domaine industriel de réels développements considérables, la première application concernant la synthèse de l'ammoniaque, a été étudié en 1910 (Haber, 1868 – 1934, prix Nobel en 1919) [4]. De même, la première unité catalytique dans le domaine pétrolier apparaît vers 1927 (Hydrogénation) suivi des procédés de craquage catalytique, d'alkylation aliphatique, d'hydrogénation et finalement de reformage catalytique (platforming, UOP, 1950) [5].

I-2 : Définition :

Une **catalyse** est un processus chimique qui consiste à rendre possible une réaction qui était impossible ou en une accélération cinétique d'une réaction thermodynamiquement possible (Figure I-1) [1] qui était lente grâce à la présence d'une substance appelée catalyseur. Ce catalyseur, ne subit pas de transformation et il est récupéré à la fin de la réaction sans changement par rapport à son état initiale ce qui différencie le catalyseur d'un réactif dont la masse diminue au long de la réaction, qu'elle soit homogène ou hétérogène.

Cependant, il existe des substances qui peuvent arrêter l'activité du catalyseur, elles sont connues par des inhibiteurs. Dans les cellules, les biocatalyseurs sont les enzymes.

Afin de remplacer un certain nombre d'étapes difficiles dans une réaction par une succession d'étapes faciles on fait appel aux catalyseurs, de ce fait on passe d'une réaction non catalysée à une réaction catalysée avec une énergie d'activation globale plus faible que celle de la réaction spontanée [6].

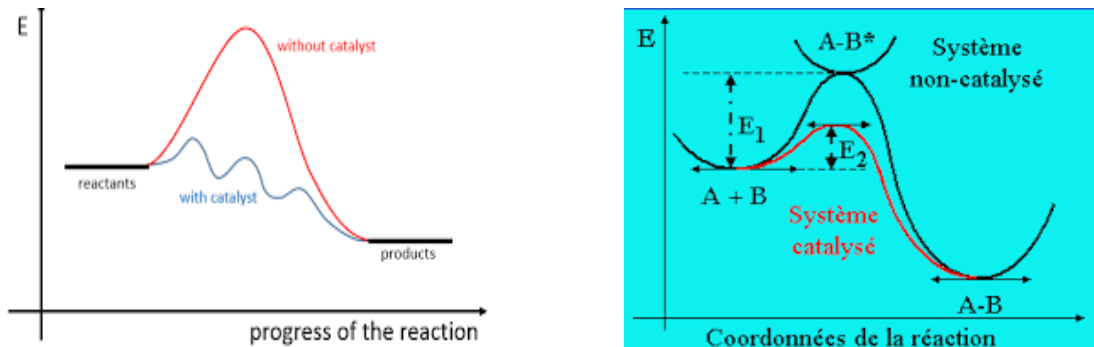
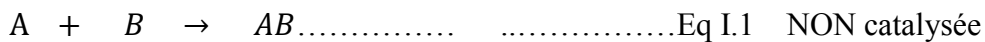


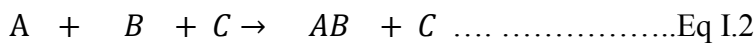
Figure I- 1: Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur

Pour la réaction suivante :



Ce système est associé à une énergie d'activation E_1 .

Pour la même réaction mais en présence d'un catalyseur elle devient:

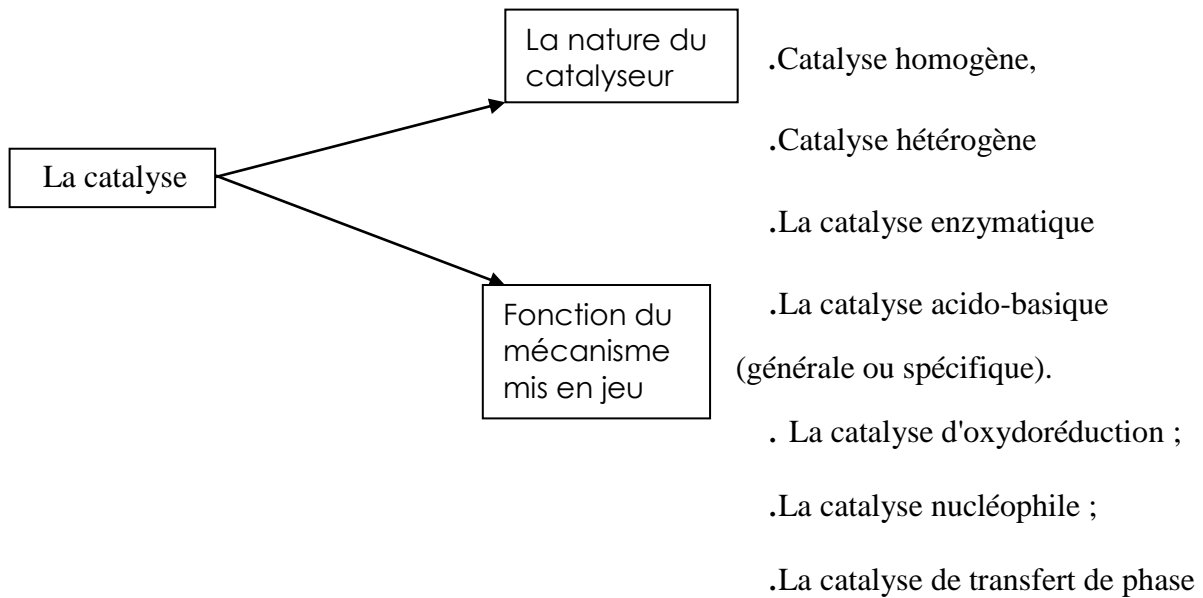


(C n'intervient pas dans la réaction)

Cette réaction est effectuée avec une énergie d'activation $E_2 < E_1$ [1].

I-3 : Les différents types de la catalyse

La catalyse peut être classée selon la nature du catalyseur et en fonction du mécanisme mis en jeu. Ainsi nous pouvons avoir le schéma suivant :



(Dans ce mémoire on s'intéresse à la catalyse hétérogène puisque le catalyseur utilisé est une poudre)

I-3-1 : Catalyse hétérogène :

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide (figure I-2) [7] pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide) [8].

L'activité de ce catalyseur sera plus importante que l'aire spécifique (m^2/g), c'est-à-dire que le solide sera plus poreux et divisé, ils sont faciles à isoler, thermiquement stable [9].

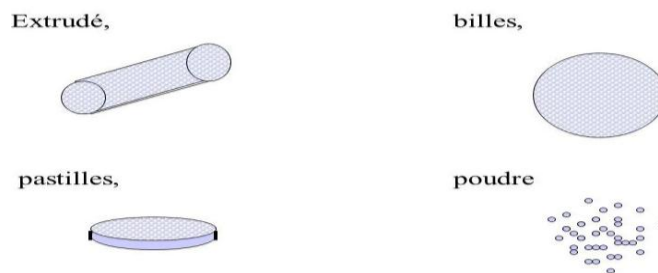


Figure I- 2 : Représentation schématique de différentes formes des catalyseurs.

I-3-2 : Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène :

Ce cycle comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation (figure I-3) [10]; ces étapes sont les suivantes:

1. Diffusion des réactifs sur le catalyseur. (Processus physique)
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur. (Phénomène chimique)

3. Interaction en surface des réactifs adsorbés. (Phénomène chimique)
4. Désorption des produits de la surface du catalyseur. (Phénomène chimique)
5. Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

(Processus physique)

L'ensemble de ses processus et phénomènes constitue la transformation chimique [8].

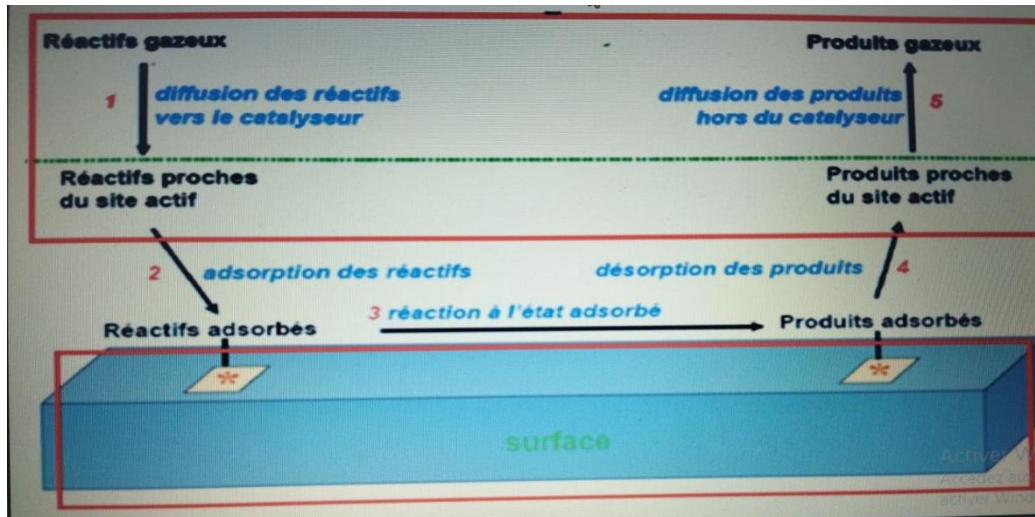


Figure I- 3 : Le cycle catalytique de la catalyse hétérogène

I-3-3 : Importance de la catalyse hétérogène :

La catalyse hétérogène est d'une grande importance vis-à-vis l'économie mondiale, puisque elle permet de convertir les matières premières en produits chimiques et carburants précieux de manière économique et efficace [11].

La catalyse hétérogène est appliquée dans divers secteurs industriels commençant par la pétrochimie et la synthèse des grands intermédiaires chimiques, dans l'agroalimentaire, dans la pharmacie et l'automobile. Elle utilise un minimum de déchets de molécules qui intervient dans tous nos produits de consommation ce qui fait d'elle l'un des plus importants outils de la chimie durable pour la production. En plus elle prend part dans tous les procédés de conversion des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) vers de nouveaux vecteurs d'énergie comme l'hydrogène ou le méthanol utilisables dans des piles à combustible pour la production d'électricité. Actuellement elle entre dans un nouveau domaine il s'agit de ressources renouvelables [10] pour produire des biocarburants et des bioproduits.

I-4 : Le cycle catalytique :

Représenté dans la figure (I-4) [12] :

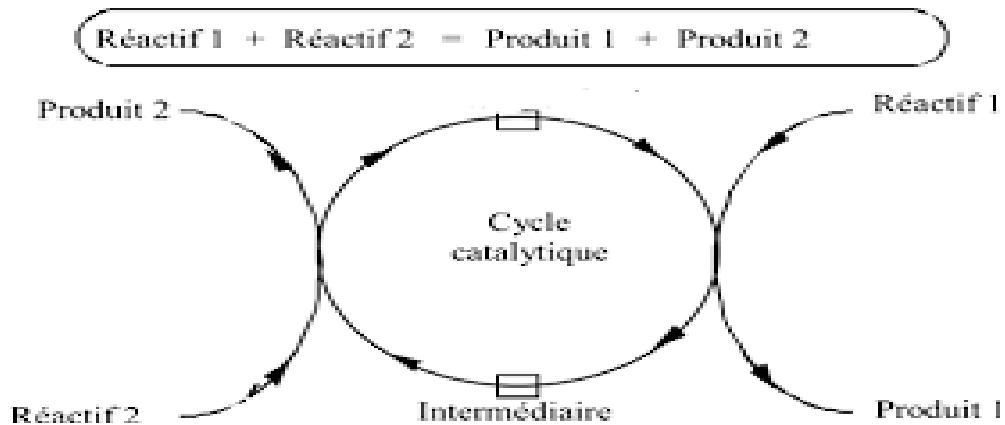
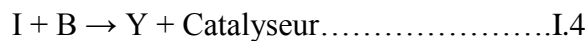
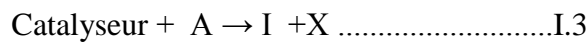


Figure I- 4 : le cycle catalytique.

Dans le cas le plus simple, le mécanisme associé à une réaction catalysée du type $A+B \rightarrow X+Y$ est :



D'après la première réaction le catalyseur est consommé par l'un des réactifs (A) afin de former un intermédiaire I, ce dernier va réagir avec le deuxième réactifs (B) pour régénéré le catalyseur il s'agit du « cycle catalytique » [13].

I-5. Les applications de la catalyse :

Aujourd'hui La catalyse est impliquée dans de nombreux processus industriels, elle a étendu le champ de l'industrie chimique, jouant un rôle très important dans des domaines aussi divers que [14] :

- Le raffinage du pétrole (qui est difficilement concevable sans la catalyse. Parmi les procédés catalytiques d'une raffinerie de pétrole on cite le reformage catalytique qui produit l'essence à grande indice d'octane).
- les processus biologique (la plupart des processus biologiquement importants sont issus de la catalyse).
- la protection de l'environnement.
- La pétrochimie.
- La chimie de spécialités.
- La chimie fine, la polymérisation ainsi que la dépollution, etc.

La Catalyse est aussi utilisée dans la vie quotidienne à titre d'exemple :

- L'utilisation de la levure de boulanger pour la fabrication du pain.
- Le pot catalytique est sans doute l'exemple le plus connu de catalyses.

I-6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à des considérations générales sur la catalyse et ses applications. Un certain nombre de définitions nécessaires la catalyse ont été présentées. Cette dernière est considérée comme un processus chimique qui accélère et rend possible une réaction qui était impossible. Elle est devenue actuellement d'une importance vitale pour l'économie mondiale en plus elle est appliquée dans divers secteur industriel vu le rôle qu'elle joue.

Chapitre II :

Les catalyseurs et les photocatalyseurs

A-première partie :

II-A-1 : Introduction

Un catalyseur est considéré comme une espèce chimique capable d'accélérer et d'orienter une transformation thermodynamiquement possible il ne peut pas modifier l'équilibre thermodynamique il doit se retrouver inaltéré à la fin de la réaction, la même masse de catalyseur introduite au départ doit être récupérée à la fin de la réaction.

On parle de catalyse homogène si le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (une seule phase), sinon la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène (le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle). Dans la majorité des cas que recouvre la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquide d'où l'expression « catalyse par contact » que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène [15].

Les catalyseurs solides sont moins corrosifs par rapport aux catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.) . [16]

II-A-2 : Classification des catalyseurs solide

Les catalyseurs solides peuvent être regroupés dans des classes où se retrouvent des types de composés qui sont susceptibles de catalyser des réactions diverses (voir tableau II-1 [15]) c'est ainsi que peut distinguer:

Les métaux: il s'agit du fer, du nickel, du cobalt, dont le but est de catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation et cela en mobilisant des atomes d'hydrogène.

Les oxydes métalliques: on distingue deux classes

Les oxydes qui peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin lorsqu'ils subissent le chauffage ; ils possèdent pour cette raison une certaine

conductivité électrique. On les appelle oxydes semi-conducteur, ces derniers possèdent les caractéristiques entre celles d'un isolant et d'un conducteur, mais la probabilité qu'un électron contribue à un courant électrique est faible. Les semi-conducteurs sont caractérisés par un espace entre deux bandes (bande de valence (BV) et bande de conduction (BC)) connu par une bande interdite (dite bande gap) donc l'électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction si l'électron est excité par une énergie nécessaire, supérieure ou égale à l'énergie entre les deux bandes (énergie de gap, E_g).

Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ne modifie pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants [17]. Ces derniers possèdent un grand espace entre leurs BV et BC ce qui bloque le passage de l' e^- .

Tableau II- 1 : classification des catalyseurs solides.

Classes de solides	Familles de réactions	Exemples
1. métaux (conducteurs)	Hydrogénations	Fe, Co, Ni
	Déshydrogénations	Ru, Rh, Pd
	Hydrogénolyses	Ir, Pt
	Oxydation (synthèse de NH_3)	Ag, Cu, Zn
2. oxydes et sulfures métalliques (semi-conducteur)	Oxydations	NiO, CuO, ZnO
	Réductions	CoO, Cr_2O_3
	Déshydrogénations	V_2O_3 , MoO_3
	Cyclisations
	Hydrogénations	WS_2 , MoS_2
	Désulfurations	Ni_3S_2 , MoS_2
3. oxydes isolants et acides	Hydratations	Zéolites échangées
	Déshydratations	$SiO_2 - Al_2O_3$
	Isomérisations	$SiO_2 - MgO$
	Polymérisations	$Al_2O_3 + (Cl \text{ ou } F)$
	Alkylations	Acides supportés
	Cracking	Etc.

II-A-3:Types de catalyseurs

On peut classer les catalyseurs en deux grandes familles :

Les catalyseurs massiques : qui sont constitués de substances actives à titre d'exemple le nickel de Raney (est un catalyseur solide constitué d'une poudre fine grise d'un alliage de nickel et d'AL) pour l'hydrogénation.

Les catalyseurs supportés : possèdent des substances actives éparpillées sur un support comme par exemple: (Cu/Al₂O₃), (CoMo/Al₂O₃) [18].

Afin de choisir un support il faut vérifier les critères suivant :

Sa stabilité structurale dans les conditions réactionnelles.

La présence de fonctions acides ou basiques, de couples redox (son activité catalytique propre).

Sa surface spécifique avec un caractère élevé, ce qui permet souvent d'augmenter l'activité catalytique du fait de l'accroissement de la surface de contact [19].

II-A-4 : La constitution des catalyseurs

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont essentiellement constitués par : un centre actif ou encore composant actif parfois dispersé sur un support et les promoteurs. La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site actif (métal) sera d'autant plus grande que son aire spécifique-rapport de la surface par unité de masse (en m²/g) sera plus élevée.

II-A-5 : La durée de vie d'un catalyseur solide

Activité et/ou sélectivité est limitée par celle de ses centres actifs. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation d'un catalyseur on citera :

L'attrition, c'est-à-dire la chute de l'aire spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée [17].

L'empoisonnement du catalyseur se produit par l'introduction dans le milieu où se trouve le catalyseur d'une substance dite « poison » qui bloque ou inhibe une réaction chimique et dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se

trouvent ainsi bloqués. Comme les catalyseurs, les poisons de catalyseur agissent en faible quantité.

L'encrassement du catalyseur est observé lorsque des produits indésirables de grande masse moléculaires se forment à la surface d'une réaction secondaire.

L'empoisonnement et l'encrassement sont considérés comme réversibles.

II-A-6 : Les catalyseurs utilisés

Il existe plusieurs semi-conducteurs qui ont été testés dans la photo catalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [20-21]. Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène est le TiO_2 et cela revient à son faible cout à ses propriétés physiques et chimiques stables, sa disponibilité, sa non-toxicité et ses propriétés électronique et optique et sa grande efficacité dans la minéralisation (la dégradation des molécules organiques conduit à la libération des molécules inorganiques c'est la minéralisation) des polluants organiques [16]. En plus, plusieurs auteurs ont remarqué que la photocatalyse devient très efficace en présence de TiO_2 [21-23]. Concernant les semi-conducteurs CdS et GaP , malgré qu'ils ont l'avantage d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire par rapport au TiO_2 , ils sont instables durant l'oxydation photo catalytique c'est la raison pour laquelle ils ne sont pas trop utilisés.

II-A-7 : Propriétés des catalyseurs

Un catalyseur est caractérisé par les propriétés suivantes :

L'activité : (kg de réactif converti/kg de catalyseur Heure) qui signifié la capacité du catalyseur à activer le passage d'une charge en produits. [24].

La sélectivité: Un catalyseur est sélectif si son action est spécifique. Cela signifie qu'un système peut évoluer différemment selon le catalyseur utilisé, ou encore, qu'un catalyseur peut orienter une transformation chimique. L'intérêt des catalyseurs est la sélectivité de leur action [25].

La stabilité : elle indique la durée pendant laquelle un catalyseur conserve ses propriétés catalytiques [26].

II-A-8 : La préparation des catalyseurs

La synthèse d'un catalyseur se fait en deux étapes : La préparation du précurseur suivie de sa réduction.

Selon la nature du support et celle du produit recherché on distingue plusieurs méthodes qui permettent la préparation d'un catalyseur supporté. Les techniques les plus connues sont : la méthode d'imprégnation, Co-précipitation et précipitation. Ces procédés nécessitent une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont :

a) Séparation :

Pour séparer le solide (catalyseur qui doit être dans notre cas un semi-conducteur) à partir d'une solution mère on peut utiliser plusieurs techniques comme : La décantation, la filtration, centrifugation et lavage. La technique choisie dépendra de la taille des particules.

b) Le séchage :

Cette opération nous permet d'éliminer le solvant (le plus souvent l'eau) qui se trouve dans les pores du solide (catalyseur).

c) La calcination :

La calcination est utilisée dans le but d'éliminer les impuretés ou les substances volatiles contenues dans un solide et cela se fait par chauffage à des températures élevées en absence d'air et d'oxygène, l'utilisation la plus importante de la calcination est l'élimination du carbone par combustion.

d) Mise en forme :

Après la calcination le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée d'un mélange de fines particules. Pour qu'on puisse l'utiliser en catalyse à l'échelle industrielle le catalyseur doit subir une dernière étape afin de modifier la taille de ses grains il s'agit de la mise en forme ; cette opération peut être réalisée selon trois processus : la granulation, le compactage, l'extrusion.

B-deuxième partie :

II-B-1 : Introduction :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques et inorganiques toxiques.

Les POA sont un ensemble de techniques de traitement physicochimique conçues pour détruire des matières organiques (telles que les colorants, les phénols, les polluants pharmaceutiques, etc.) et inorganique (telle que les métaux lourds (chrome hexavalent, le mercure (Hg^{2+}) etc.), en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents industriels, domestiques ou urbains. Cette élimination se fait par une oxydation via des réactions en faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (radical libre HO^\bullet), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la réactivité des radicaux HO^\bullet [27].

Il existe d'autres radicaux utilisés dans les processus de dégradation telle que les radicaux oxygénés (O_2^\bullet , HO_2^\bullet) mais ils sont moins réactifs que les radicaux libres HO^\bullet .

Les différents avantages et inconvénients des POA peuvent être résumés dans le tableau II.2.

Tableau II- 2 : Les principaux avantages et inconvénients des POA :

Avantages	Inconvénients
Production in situ de radicaux réactifs	Procédés émergents
Pas ou peu de produits chimiques utilisés	Problèmes économiques
Minéralisation des polluants	Contraintes techniques
Pas de production de boues	Non adapté au traitement de grands volumes
Dégradation rapide	

II-B-2 :L'efficacité des POA

L'efficacité de ces procédés dépend de :

- La concentration en oxydant,
- Le pH,
- La température,
- L'intensité de la lumière UV,
- La composition du milieu,

Les radicaux libres (HO^\bullet) sont consommés par des composés inorganique et/ou organique, cela conduit à une réduction de l'efficacité de l'oxydation.

II-B-3 : Application des POA :

Les POA sont utilisés dans divers domaines dont:

- L'oxydation des composés minéraux toxiques (exemple : oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface).
- l'oxydation des inhibiteurs vis-à-vis des microorganismes ou des composés toxiques.
- La minéralisation des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs dizaine de g/L).
- L'augmentation de la biodégradabilité, utilisée en prétraitement avant un traitement biologique (améliore le rapport DBO_5/DCO).

II-B-4 :L'objective des POA

La cible des POA est la fabrication des radicaux hydroxyles dans l'eau, par exemple le radical libre HO^\bullet capable d'oxyder les composés organiques à une vitesse 10^9 plus grande que celle de l'ozone [28].

Parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants capable d'être appliqués à la dépollution des eaux les HO^\bullet ont été choisis car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Permettent l'élimination des composés organiques résistants et les composés inorganiques.
- produisent des sous-produits peu dangereux et ne provoque pas de pollution secondaire.
- ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants.
- ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal.
- ils sont simples à manipuler, non toxique et non corrosif.

II-B-5 : Le radical hydroxyle

II-B-5-1 : Réactivité des radicaux HO^\bullet

Les HO^\bullet peuvent être obtenu par diverses procédés: chimique, photochimique, électrochimique, sono-chimique, radio-lytique et techniques de décharge (plasma) [29, 30], par le clivage (fragmentation) de la liaison selon l'équation:



Le radical hydroxyle est une espèce très réactive et un oxydant très puissant (Eq II-2) grâce à son potentiel redox très élevé $E^\circ [\text{HO}^\bullet / \text{H}_2\text{O}] = 2,80 \text{ V}$ (Tableau II-3). Ce qui lui donne la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux, et puisque il répond à un ensemble de critères d'exigence donc il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants capables d'être appliqués à la dépollution des eaux. Il possède aussi une durée de vie très courte entre des nano et milli secondes.



Tableau II- 3 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

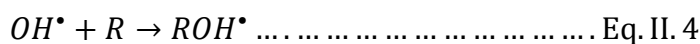
Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/NHE)
F ₂	3,29
OH [•]	2,70
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36

L'action du radical hydroxyle sur les composés organiques peut se faire selon trois réactions suivantes :

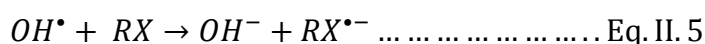
Abstraction d'atome d'hydrogène :



Addition électrophile aux doubles liaisons (type C=N ou C=C) :



Transfert d'électron :



Le radical libre HO[•] peut être générer par différentes techniques (figure II.1) [31].

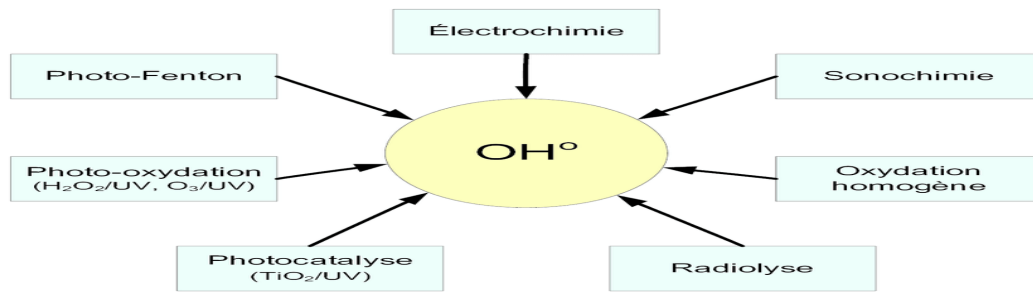


Figure II- 1 : Différents procédés d'oxydation avancée.

II-B-6 : Principaux procédés d'oxydations avancées

Le Tableau II- 4 présente une classification des POA en distinguant les procédés photochimiques des non photochimique.

Tableau II- 4 : Différents procédés d'oxydation.

Procédés non photochimique	Procédés photochimique
Perozonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sono-chimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photo catalyse hétérogène
Electro-Fenton O	Sono-photocatalyse
oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H ₂ O)

II-B-6-1: Procédé Fenton

a) Procédé de Fenton: (H₂O₂/Fe²⁺)

Ce procédé, considéré comme une oxydation simple, a été découvert en 1894 par Mr Henry John Horst-man Fenton en mettant une solution de peroxyde d'hydrogène contenant des ions ferreux pour provoquer l'oxydation d'un acide tartrique. Après quarante ans, Haber et Weiss ont prouvé que le radical hydroxyle est le responsable de cette oxydation.

Alors la décomposition de H₂O₂ catalysée par des sels ferreux («Fenton» donne des radicaux hydroxyles très réactifs.

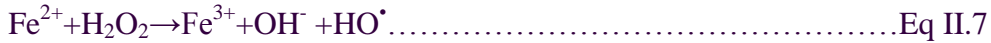


Le rendement optimal de la réaction de Fenton est obtenu à pH acide (pH = 3).

Les réactions de Fenton sont principalement influencées par trois paramètres : pH, T, [Fe²⁺], [H₂O₂] et [polluant] initiale.

b) Procédé de Photo-Fenton

Les spécialistes ont associé les radiations lumineuses UV à la réaction de Fenton, afin d'augmenter le taux de production des radicaux hydroxyles et recycler le fer (II) par la réduction du fer (III), selon un mécanisme réactionnel de trois réactions [32],

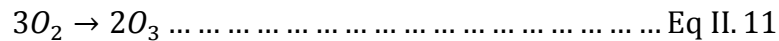


L'efficacité de ce procédé dépend à la fois de [Fe³⁺] et celle de [H₂O₂] ainsi que de l'intensité lumineuse [33].

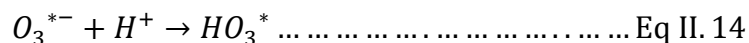
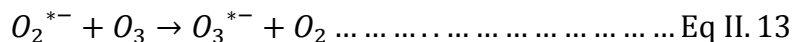
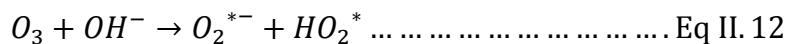
II-B-6-2 : Procédé d'ozonation

a) L'ozonation simple

D'après le terme ozonation on comprend qu'il s'agit d'un procédé ou l'objectif est la production des radicaux hydroxyles à partir du gaz d'ozone qui est découvert en 1839 par Mr Christian Friedrich Schönbein, avec ce gaz on peut oxyder facilement de nombreux composés organiques et minéraux vu sa puissance et le fait qu'il possède un potentiel redox élevé de 2,07 V. Mais les industries n'utilisent pas trop ce procédé puisque il demande une consommation très importante d'énergie électrique. Son inconvénient est dû à son instabilité donc il doit être généré par un ozoneur sur site juste au moment de son utilisation par la réaction suivante [34]:

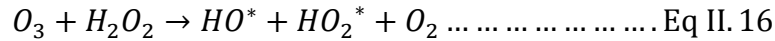


Pour l'ozone l'oxydation se fait selon le mécanisme réactionnel suivant [35] :



b) La per-ozonation

Dans le but d'augmenter la production des radicaux hydroxyles les scientifiques ont essayés la combinaison du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone. L'oxydation de ce procédé par rapport à l'ozonation simple est plus efficace, selon la réaction qui suit [36].

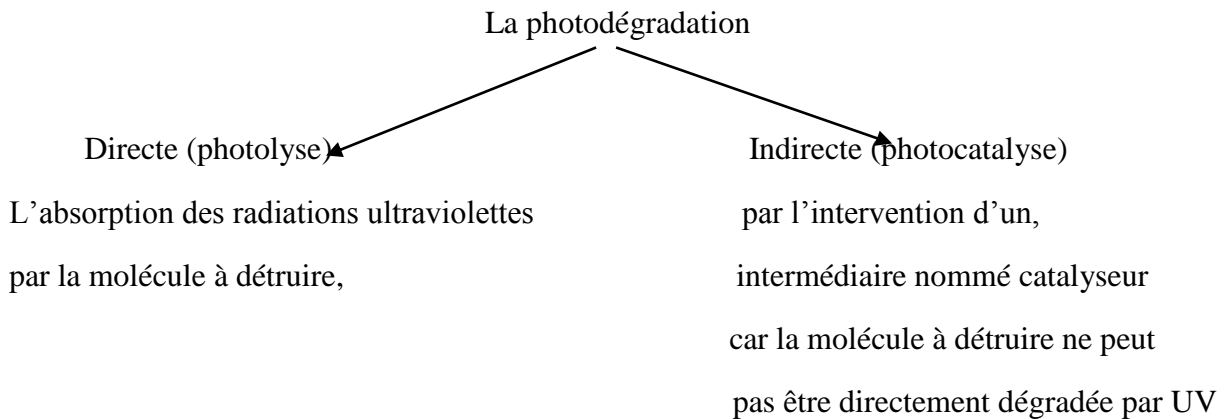


Afin d'obtenir une décomposition satisfaisante d'ozone hydroxyles radicalaires il faut contrôler deux paramètres la température et le pH.

c) La photo-per-ozonation

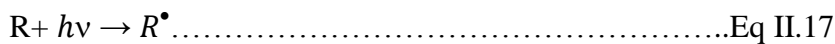
Dans ce procédé on fait la combinaison de : photo (irradiations UV), per (peroxyde d'hydrogène) et ozonation (gaz d'ozone) dans le même but d'accélérer et d'augmenter la génération des HO*, via une réaction qui se déroule à un pH neutre [35]. Les radiations UV sont utilisées pour photolyser à la fois l'ozone et H₂O₂ à pH neutre [37].

II-b-6-3 : Procédés photolyse et photocatalyse



a) procède de La photo dégradation directe ou Photolyse directe

La photodégradation directe implique l'absorption des radiations UV (à une longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance de la molécule [16]) par la molécule à détruire (molécule organique telle que les colorants) contenu dans la solution aqueuse (eau + polluant), cela conduit à l'excitation de la molécule à dégrader. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption de la lumière d'excitation. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq II.17) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon.



$R^{\bullet+} \rightarrow$ produitsEq II. 19

b) procédé La photodégradation indirecte ou Photocatalyse :

Cette méthode de traitement consiste à éliminer les polluants en suspension ou en solution dans les eaux d'effluents mais lorsque la molécule considérée est impossible à dégrader directement par photolyse (les UV) on fait appel à un catalyseur. Ce dernier sera excité par les UV afin d'obtenir des espèces très réactives [38]. Deux types de photocatalyse peuvent être envisagés :

Photocatalyse homogène. (Catalyseur liquide).

Photocatalyse hétérogène. (Catalyseur solide ex : poudre, grain).

➤ Photocatalyse homogène :

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H_2O_2 / UV , $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3 / UV , $O_3 / H_2O_2 / UV$, H_2O_2 / UV), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène ne sont pas trop utilisés puisque ils nécessitent de longues périodes de traitement. Et en plus La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés.

➤ Photocatalyse hétérogène

Au cours des dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a connu un progrès considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et à des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants (composés organiques) et concernant les sous-produits de la dégradation peuvent être identifiés (il s'agit du CO_2 et H_2O). En plus contrairement à la photolyse homogène elle ne nécessite pas de longue durée.

Il a été démontré que la photocatalyse hétérogène est plus efficace que la photocatalyse homogène car dans la première le catalyseur forme une phase distincte de la solution mère une fois on se débarrasse de la molécule à dégrader on peut régénérer le catalyseur et le réutiliser une autre fois par contre homogène le catalyseur forme une seule phase avec la solution aqueuse.

C-troisième partie :

II-C-1 : Introduction :

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence d'un catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée [39].

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Son objectif principale est d'assurer une dégradation qui peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires) de plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV) etc.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se dérouler en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène:

- Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur.
- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface.
- Désorption des produits de la surface catalytique.
- Transfert des produits quittant le catalyseur.

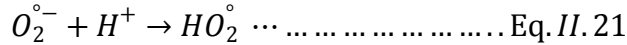
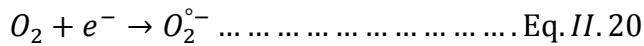
II-C-2 : Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux à une certaine longueur d'onde cela correspond à une quantité d'énergie supérieur ou égale à la largeur de la bande interdite dite la bande gap.

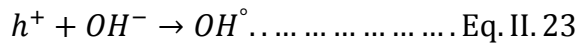
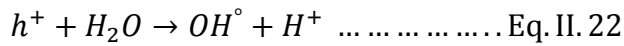
Lorsque le semi-conducteur est irradié avec une source lumineuse adéquate, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap permet d'effectuer un transfert d'électron entre les deux bandes l' e^- de la bande de valence (BV) passe vers la bande de conduction (BC) en laissant une charge positive dite trou, ainsi la paire électron/trou (e^-/h^+) (Figure II-2) leur durée de vie est suffisamment longue pour former un système d'oxydoréduction et permettre :

- la capture des e^- par des accepteurs d'électrons comme O_2 et réagissant aussi avec les cations telle que les H^+ pour former les radicaux oxygénés (super-oxydes $O_2^{\cdot-}$, et les

radicaux hydro-pyroxyles HO_2°), selon les réactions suivantes :



➤ et le remplissage des h^+ par des donneurs d'électrons comme un polluant organique pour l'oxyder directement ou donner le radical hydroxyle à partir des espèces adsorbées comme H_2O et OH^- selon ces deux réactions:



Les radicaux générés permettent ainsi la dégradation d'une large gamme de polluants notamment les Composés Organiques Volatils (COV) [40].

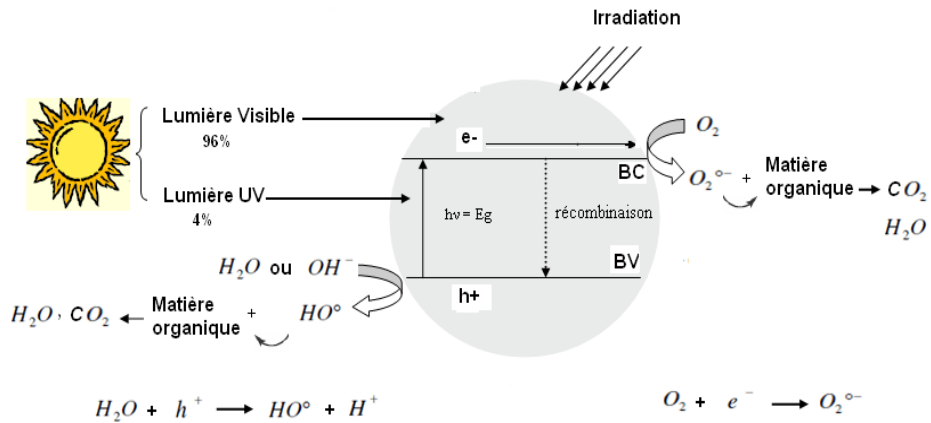


Figure II-2 : Principe de la photo catalyse.

Les étapes de la dégradation photo-catalytique d'un polluant organique peuvent être représentées de manière globale par la figure II.3 [41]

- (a) absorption des photons et formation d'une paire (e^-/h^+),
- (b) migration de la paire (e^-/h^+) dans le catalyseur,
- (c) recombinaison de la paire (e^-/h^+) en surface de la particule,
- (d) recombinaison de la paire (e^-/h^+) dans le bulk de la particule,
- (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.

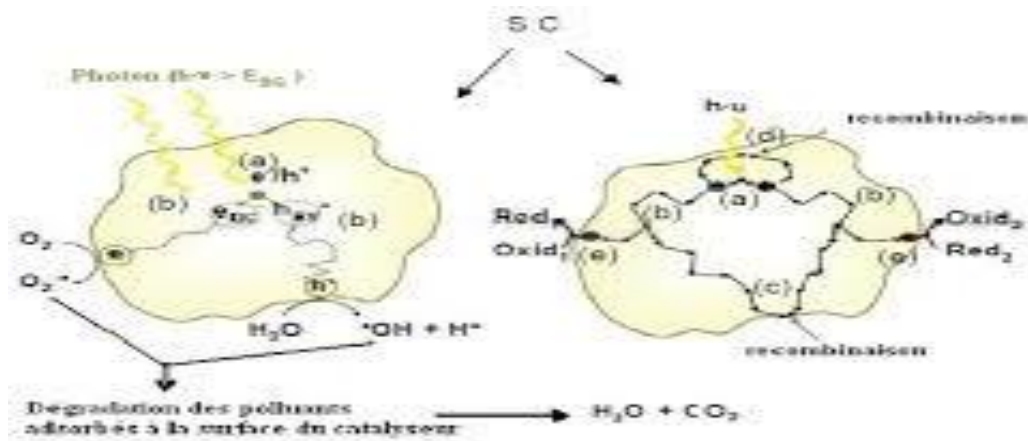


Figure II-3 : Schéma de principe de la photocatalyse.

II-C-3 : Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation photo-catalytique dépend de:

- la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'eau.
- L'intensité lumineuse.
- la concentration en O₂ dissout.
- la température.
- le pH.
- la concentration en polluants [42].

Elle peut dépendre aussi du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [43].

II-C-4: Applications de la photocatalyse

Aujourd'hui la photo catalyse est appliquée dans différents domaines en particulier : [44]

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton..).
- Purification des eaux.
- Potabilisation des eaux.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

II-C-5 : Avantages et inconvénients de la photocatalyse

II-C-5-1 : Les Avantages de la photocatalyse:

- Il s'agit d'une technique destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle se déroule à température et pression ambiantes.
- Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [45].

II-C-5-2 : Les inconvénients de la photocatalyse :

- limitation par le transfert de masse.
- récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- colmatage des filtres.
- efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Les eaux usées troubles diminuent l'effet catalytique.

II-C-6 : Conclusion

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions qu'il est nécessaire de connaître avant d'entamer notre travail. La photodégradation catalytique est un procédé d'oxydation faisant appel à des espèces oxydantes très réactives qui réagissent avec le polluant à la surface d'un semi-conducteur. La photocatalyse se présente comme une technique efficace pour l'élimination des colorants toxiques. Ce chapitre est divisé en 3 parties chaque une d'elle traite un sujet différents.

Au final, notre intérêt s'est porté sur deux polluants modèles, le premier, un polluant organique présenté ici par un colorant cationique, la Rhodamine B, le second, un polluant inorganique présenté ici par le chrome hexavalent (Cr(VI)). Pour le travail expérimental, nous avons tenté d'éliminer séparément ces deux polluants en présence d'un photocatalyseur (semi-conducteur) synthétisé au laboratoire LVM.

Chapitre III :

Application photocatalytique des matériaux préparés

III-1. Introduction

Dans ce chapitre on va étudier la photodégradation et affiché les résultats de l'adsorption et de la dégradation par photocatalyse sous l'irradiation visible, de deux polluants le premier est un composé organique il s'agit de la Rhodamine B et le second ça concerne un polluant inorganique le Chrome (VI) par un photocatalyseur synthétiser a l'échelle du laboratoire.

La rhodamine B est un colorant basique (qui dit basique dit cationique c'est à dire qu'il peut perde un ou plusieurs électrons) utilisé dans divers domaines industrielles sur tous dans l'industrie textile. Les Rh B sont fluorescent (il possède les propriétés d'absorber l'énergie lumineuse) facilement détectable par un instrument fluor-mètre. Elle est considérée comme un composé organique colorant (teinture rouge), elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Ainsi utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Elle est également employée pour colorer le verre, la laine, la soie, le jute, le cuir et le coton [46].

Concernant Le Chrome est un métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Vu ses qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion cela lui a donné la possibilité d'être appliqué aujourd'hui en grandes quantités dans divers secteurs industriels, et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le Chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés Chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes.

Les spectres d'absorption UV-visible de la Rhodamine B et du chrome (VI) sont présentés dans la figure III-1.

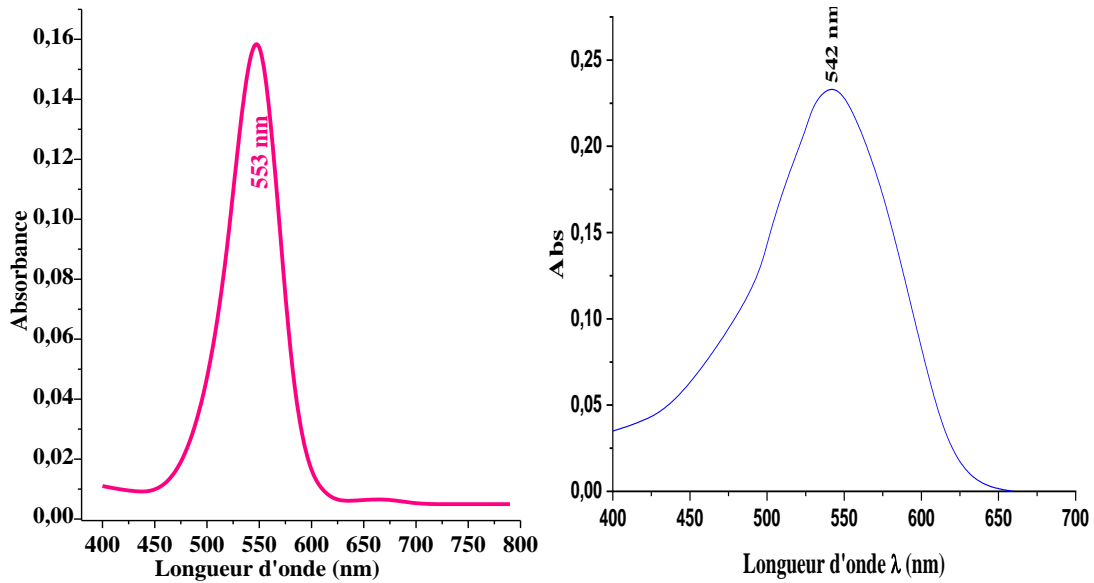


Figure III- 1: Spectre UV-vis de la Rhodamine B et du Chrome (VI)-diphénylcarbazine à 10 mg/L.

La figure III-1 illustre le spectre de rhodamine B et du Chrome (VI) obtenu à pH neutre, elle montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à une longueur d'onde qui vaut 553 nm pour la RhB et 542 nm pour le complexe chrome-diphénylcarbazine.

III-2 : Caractéristiques physico-chimique de la rhodamine B :

Les propriétés physicochimiques de la RhB sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III- 1 : Propriétés physico-chimiques de RhB

Structure	
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	$479,01 \pm 0,028$ g/mol
T° fusion	210-211 °C décompositions
Solubilité	50 g.L^{-1} à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	$0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

III-3 : Matériels et Méthodes

- La solution de chrome hexavalent (Chrome (VI)) a été préparée à des concentrations désirées à partir de K_2CrO_4 .
- La solution de Rhodamine B a été préparée à des concentrations désirées.
- La solution de diphénylcarbazide.
- Les inhibiteurs pour chaque espèce radicalaire
- Une lampe de 500 Watts de marque Mazda utilisée à une distance de la solution de 17 cm.
- spectrophotomètre UV-vis Jasco V-730.
- Une centrifugeuse ROTOFIX 32 A.
- Un agitateur magnétique Heidolph.
- Matériels du laboratoire (bêchers, pipette, pro-pipette.....)
- pH mètre de paillasse

III-3-1 : Dosage du chrome

Le chrome hexavalent résiduelle a été suivi par complexations au 1,5 diphénylcarbazide, le complexe formé est détecté par spectrométrie UV-vis à 542 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis Jasco V-730. Cette méthode d'analyse est valable uniquement à des faibles concentrations, ainsi pour le suivi de la concentration résiduelle en Cr(VI) des dilutions sont nécessaires. L'étude de la réduction photo-catalytique a été réalisée en présence d'un photocatalyseur BMK.

III-4 : Optimisation des paramètres de synthèse

III-4-1:L'effet de masse du support

Afin de déterminer l'effet de masse sur l'efficacité photo catalytique, plusieurs matériaux ont été préparés (non supporté $m=0$ mg, et avec support à différente masse (20 ; 40 et 60 mg). L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de RhB à 50 mg/L et à pH naturel. Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'obscurité pour établir l'équilibre d'adsorption-désorption. Une fois ce dernier est atteint, le mélange a été irradié pendant 60 min par la lumière visible provenant d'une lampe de 500 watts. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant analysé à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis Jasco V-730, le taux de photodécoloration est calculé par la différence entre la concentration initiale et finale.

III-4-2 : L'effet de la température de calcination des matériaux

Le test consiste à déterminer l'optimum de température de calcination pour une meilleure efficacité photocatalytique vis-à-vis la décoloration de RhB. Le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle à différentes températures (200 ; 300 ; et ,400 °C) pendant 1 heure. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de RhB à 50 mg/L et à pH naturel. Après une agitation à l'ombre durant 30 min, la suspension est exhibée aux radiations lumineuses de la lampe pendant 60 min. Ensuite, le matériau est séparé par centrifugation pendant 10min et le surnageant analysé à 553 nm.

III-4-3 : Effet de pH

Vu l'importance de ce paramètre dans la photodégradation catalytique du Cr(VI) qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la spéciation de chrome (forme ionique ou forme moléculaire), l'effet du pH a été étudié uniquement sur la photoréduction du Cr(VI). Trois valeurs de pH ont été choisies, 2 ; 4 et 6,4. L'ajustement du pH initial de la solution de Cr(VI) a été effectué par H₂SO₄.

100 mg de matériau a été mise en suspension dans 100 ml de solution de Cr(VI) sous agitation à l'obscurité durant 30 min, puis sous la lumière de la lampe. Des prélèvements ont été effectués à des temps réguliers. Une fois le matériau séparé par centrifugation, la concentration résiduelle en Cr(VI) dans le surnageant est analysée par complexation avec le 1,5 diphénylcarbazide à 542 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

III-4-4: Cinétique d'adsorption

a) Rhodamine B

La cinétique d'adsorption de colorant RhB par le matériau BMK a été menée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 50 mg/L en RhB à pH naturel et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'ombre, des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers puis centrifugées. Les concentrations à l'équilibre en colorants dont les surnageant sont analysées à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

b) Chrome (VI)

La cinétique d'adsorption de Cr(VI) par le matériau BMK a été menée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 50 mg/L en Cr(VI) à pH=2 et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'obscurité, des petits volumes ont été prélevés, à des intervalles de temps réguliers puis centrifugées. La

concentration résiduelle en Cr(VI) a été analysée comme ci-dessus par la méthode au 1,5 diphénylcarbazide.

III-4-5 : L'isotherme d'adsorption

a) Rhodamine B

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel dans des suspensions de rapport solide/solution de 1 mg/ml en présence de BMK. La concentration en colorant RhB varie entre 35 et 80 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 minutes à l'obscurité, les suspensions sont séparées par centrifugations et les concentrations à l'équilibre dans les surnageant sont analysées à 553 nm. Une courbe d'étalonnage a été utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

b) Chrome (VI)

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH acide 2 dans des suspensions de rapport solide/solution de 1 mg/ml en présence de BMK. La concentration en Cr(VI) varie entre 25 et 50 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 minutes à l'obscurité, les suspensions sont séparées par centrifugations et les concentrations à l'équilibre dans les surnageant ont été analysées par la méthode de 1,5 diphénylcarbazide.

III-4-6: Cinétique de la photodégradation

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier la dégradation de colorant sous irradiation directe en absence de matériau (BMK). Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250ml avec 100 ml de solution de 20 mg/L en RhB en absence de matériau à pH naturel et à température ambiante. Les prélèvements ont été effectués chaque 5 à 10 min et analysés à 553 nm.

L'étude de la cinétique de la photodégradation de RhB en présence de matériaux BMK avec un rapport solide sur solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse à différentes concentrations en colorant comprise entre 35 et 80 mg/L, à un pH naturel et à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués à différents temps de contact. Les solutions sont séparées par centrifugation à 3000 tr/min et les surnageant sont analysés à 553 nm.

Les mêmes étapes que celles de l'étude avec la RhB ont été effectuées avec le Chrome (VI) mais à pH =2 (pH optimum)

III-4-7 : Etude de réutilisation de photocatalyseur

Les expériences de réutilisation de BMK dans la photodécoloration de la RhB ont été effectuées avec une concentration initiale de RhB de 50 mg/L, avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Après décoloration presque totale obtenue après 90 min sous irradiation de la lumière visible, le photocatalyseur séparé par centrifugation, lavé une seule fois par l'eau distillée, séché à 80°C pendant une journée, et sans qu'il soit broyé, a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 50 mg/L de RhB dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de cinq fois (on pouvait faire plus de réutilisation mais vu les pertes de masse du photocatalyseur il nous restait très peu pour continuer).

III-4-8 : Identification des espèces responsables

Cette étude nous permet de savoir qui d'entre ces quatre espèces (e^- , h^+ , HO° , O_2^-) est responsable de la dégradation de la RhB. Pour cela, 100 ml de solution de RhB à 35 mg/L est mise en suspension dans un bécher de 250 ml avec 100 mg de matériau et le scavenger pour chaque espèce. Le Na_2EDTA arrête l'activité des h^+ , l'acide ascorbique pour les O_2^- , le tertio-butanol pour les HO° et les $AgNO_3$ pour les e^- . La suspension est mise sous agitation à l'ombre pendant 30 min suivi d'une irradiation pendant 60 min par la lumière visible. Après ce temps, le mélange est séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant a été analysé à 553 nm.

III-4-9 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de Beer-Lambert :

$$Abs = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad (Eq. III - 1)$$

Avec,

Abs : absorbance à une longueur d'onde λ , ε : Coefficient d'extinction molaire du soluté ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et du trajet optique, ℓ : trajet optique ou bien l'épaisseur de la cellule (cm) et C : concentration molaire ou massique de la solution ($mol \cdot L^{-1}$) ou (mg/L)

La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions :

-La lumière doit être monochromatique (une source monochromatique émet un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde précise).

-La concentration des solutions doit être faible,

-Les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

La courbe d'étalonnage pour la RhB et le Cr(VI) à λ_{\max} =553, 542 nm respectivement est représentée sur la Figure III-2.

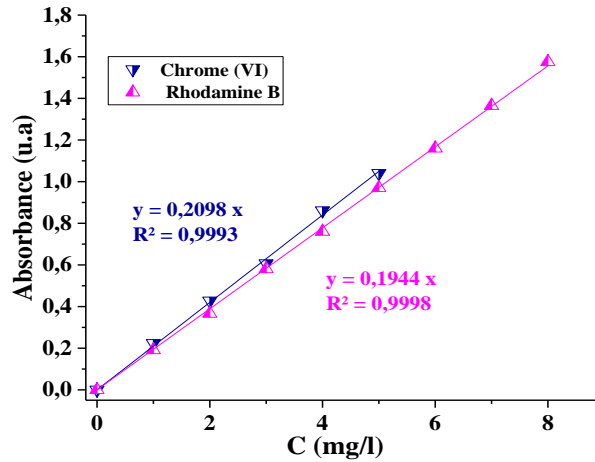


Figure III- 2: Courbes d'étalonnages obtenues par spectrophotométrie visible à 553 nm pour RhB et 542nm pour le Cr(VI).

III-5 : Résultats et discussions

III-5-1 :L'effet de la masse du support :

L'effet de masse des matériaux supporté et non supporté préparé à l'échelle du laboratoire sur l'efficacité photo catalytique, est tracé sous forme d'histogramme dans la figure III-3. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photocatalytique été presque identique ~100% pour les matériaux supportés avec une masse de 20 jusqu'à 60 mg par contre elle est de 63,06% pour le matériau non supporté.

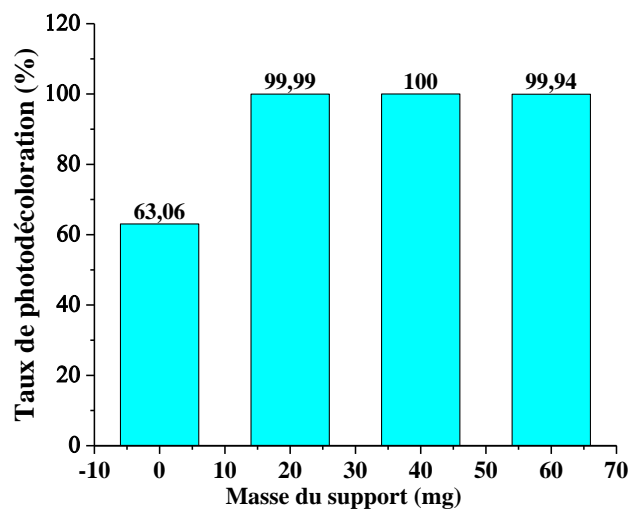


Figure III- 3:Effet de masse sur le taux de la photodécoloration de RhB à 50 mg/L.

A cet effet, la suite de l'étude de l'application a été réalisée avec le matériau BMK ayant une masse de support $m=20\text{mg}$

III-5-2 : L'effet de la température de calcination

L'efficacité photo-catalytique du matériau préparé en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'histogramme dans la figure III-4. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité frôle les 100 % pour le matériau non calciné alors qu'elle diminue lorsque le photocatalyseur subit une calcination à 200 °C jusqu'à 86% puis elle augmente une autre fois à 99,97% pour une calcination à 300 °C, et pour une calcination à 400 °C le taux de la photodécoloration vaut 99,24%.

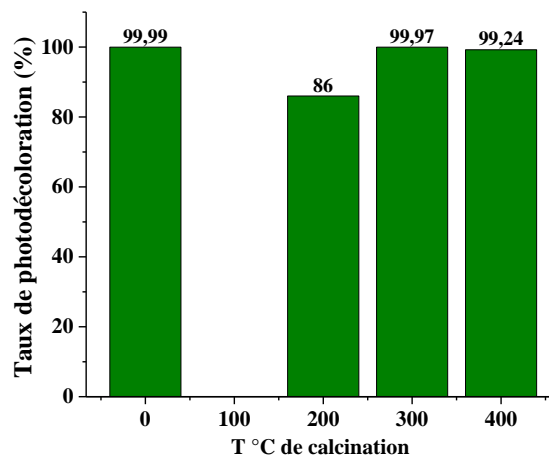


Figure III- 4: Effet de la température de calcination sur le taux de la photodécoloration de RhB à 50 mg/L.

La suite de l'étude de l'application a été réalisée par le matériau BMK non calciné.

III-5-3 : Etude de l'effet de pH

L'effet du pH sur l'efficacité photocatalytique est présenté dans la figure III-5. Il décrit le rapport C_t/C_0 en fonction du temps. Il en ressort du graphe de cette figure que l'efficacité de la réduction de Cr(VI) est obtenue à pH 2 sans la présence de molécule réductrice. En effet, après 10 minutes de temps de contact sous la lampe le Cr(VI) a été réduit probablement en Cr(III) et pour un pH=4, la réduction totale a eu lieu après 100 min. Par contre à pH6, 4, le Cr(VI) n'a pas été réduit totalement même après 2h de temps de contact sous la lumière visible.

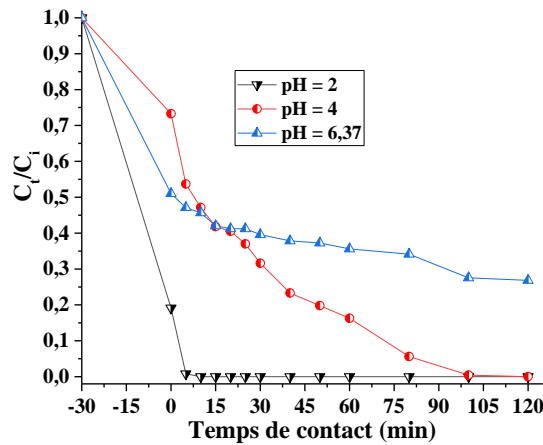


Figure III- 5: Effet du ph sur la réduction du Cr(VI) à25 mg/L.

La réduction est totale à pH2 et 4 mais à différent temps d’irradiation. Cependant même à pH 6,4 la réduction est d’environ 73% mais elle n’est pas totale même après 2 heures d’irradiation.

Ceci ne peut être expliqué que par la réactivité de la bande de conduction (donneur d’électrons) vers le Cr(VI) accepteur d’électrons. Le milieu légèrement acide accélère le transfert d’oxygène vers les protons H⁺ pour former H₂O.

III-5-4 : Etude d’adsorption de RhB et le Cr(VI)

L’adsorbant ou le support d’adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l’existence de pores dans le solide. Cette surface, est définie comme l’espace accessible aux particules minérales ou organiques, c’est ainsi que chaque solide possède une capacité d’adsorption vis-à-vis d’une substance.

Cette capacité d’adsorption dépendra :

- De la surface spécifique du support,
- De la dimension, de la valence, de la concentration des substances à adsorber,
- Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d’agitation,
- pH.

L’étude de l’adsorption a été réalisée en présence de matériau BMK.

a) Etude cinétique d’adsorption

Les résultats de l’étude cinétique d’adsorption des deux polluants par le matériau BMK est présenté dans la figure III-6. Il décrit les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

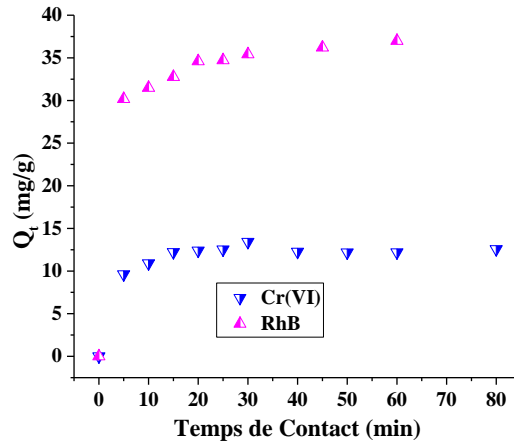


Figure III- 6: Cinétique d'adsorption de la RhB et Cr(VI) par le matériau BMK à 50 mg/L.

On constate que la cinétique d'adsorption du colorant RhB et le Cr(VI) par le matériau est rapide. En effet, l'équilibre est atteint après 30 minutes du temps de contact. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides. Par ailleurs, la quantité maximale du colorant adsorbée par le BMK est de 36,99 mg/g et celle du Cr (VI) 26,21mg/g.

b) Modèles Cinétiques

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz à un solide. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas et ce à cause de la taille des molécules à adsorber et celle des pores du matériau. La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques.

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second ordre. Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergreen [47] est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (Eq. III - 1)$$

En intégrant l'équation III-2 entre les instants t=0 et t=t on obtient l'équation III-2:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) * t \quad (Eq. III - 2)$$

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche et à l'instant t respectivement ;

k_1 (min^{-1}) la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (min) le temps de contact.

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [48,49] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. III - 3})$$

Après intégration de l'équation III-4 on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq. III - 4})$$

De la forme $y=ax+b$ avec $a= 1/Q_e$ et $b =1/k_2Q_e^2$

Le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonné à l'origine $1/k_2Q_e^2$.

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement, k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (min) le temps de contact.

Les tracés des résultats d'adsorption de RhB et Cr(VI) par le matériau selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-7 et 8.

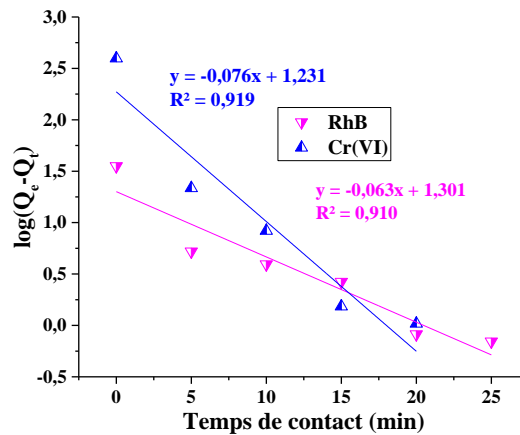


Figure III- 7: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.

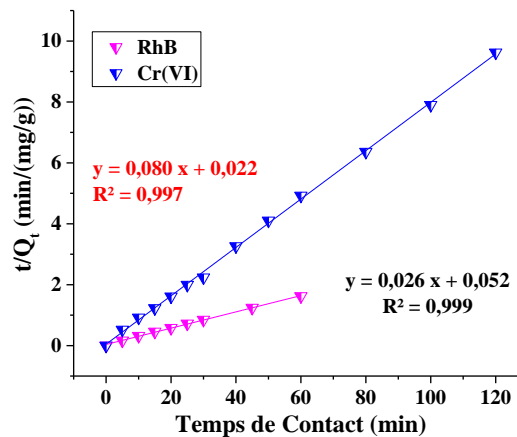


Figure III- 8 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés des figures III-7 et III-8 et sont regroupés dans le tableau III-2. Selon les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, et pour la RhB, la valeur de R^2 du pseudo second ordre est supérieure à celle 1^{er} ordre.

Même remarque est faite pour le cas du Cr(VI). Effectivement, les coefficients de corrélation R^2 du pseudo second ordre sont largement supérieurs à 0,99, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique des deux polluants déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont largement différentes.

Tableau III- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par BMK

Matériau BMK	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Premier ordre			Second ordre		
		k_1 (min ⁻¹)	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g.mg ⁻¹ mn ⁻¹)	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2
RhB	35,42	0,145	20	0,91	0,013	38,47	0,999
Cr(VI)	13,42	0,175	17,02	0,919	0,29	12,5	0,997

$Q_{e,exp}$: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre

$Q_{e,the}$: quantité théorique adsorbée à l'équilibre

c) Isotherme d'adsorption

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbant et à température constante représente l'isotherme d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

Modèle de Langmuir

Par analogie cette isotherme est appliquée à l'adsorption des solutés en phase liquide et qui peut être présentée par l'équation suivante:

$$\frac{x}{m} = Q_{max} \left(\frac{b.C_e}{1+b.C_e} \right) \quad (\text{Eq. III- 5})$$

Q_{max} et b constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée.

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire du modèle selon l'équation:

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (\text{Eq. III- 6})$$

Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. III- 7})$$

X/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide; C_e : concentration la substance à l'équilibre; K et n : constante à une température donnée.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques:

$$\ln(x/m) = (1/n)\ln C_e + \ln K \quad (\text{Eq. III- 8})$$

Les résultats d'adsorption des deux polluants organique et inorganique par le matériau BMK sont tracés dans la figure III-9, il en ressort que les tracés suivent une isotherme du type 1 C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats. Les tracés d'isothermes linéarisés selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-10 et 11.

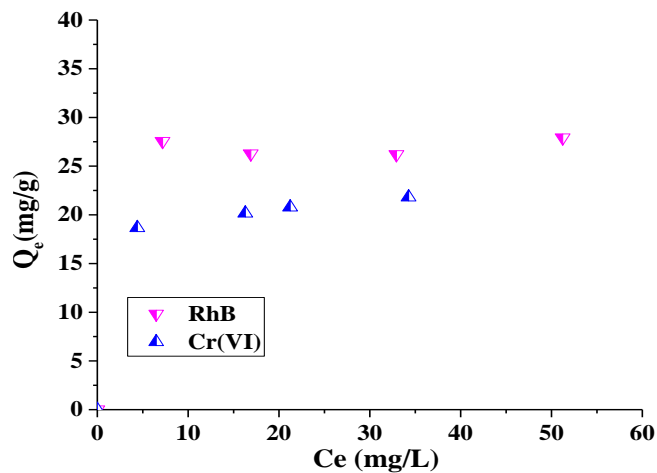


Figure III- 9 : Isotherme d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK

Les résultats de l'isotherme d'adsorption pour les deux polluants par le BMK présentés dans la figure suivante ont une forme de type I, c'est pourquoi deux modèle d'adsorption ont été appliqué, le modèle Freundlich et celui de Langmuir.

Les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III-3.

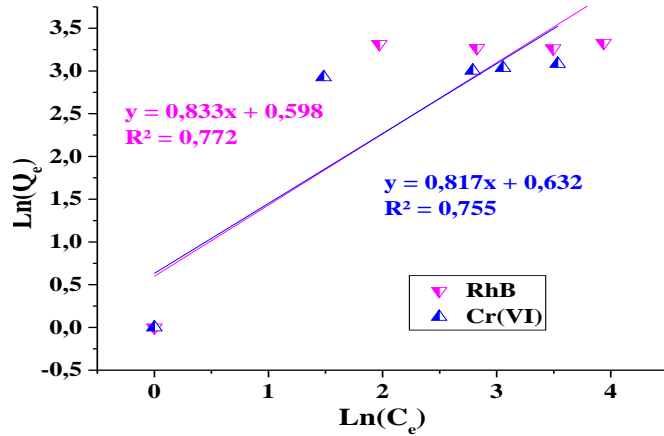


Figure III- 10: Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'isotherme d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.

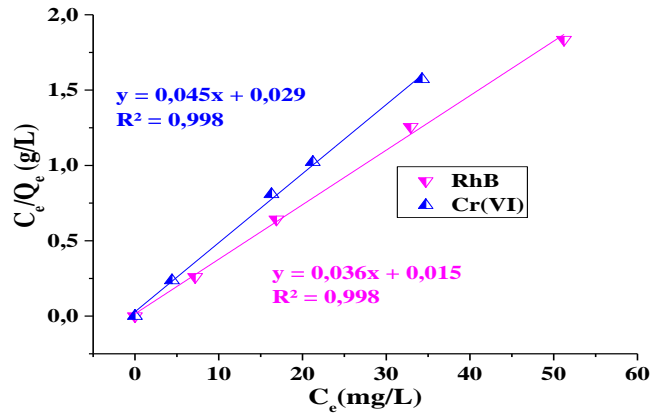


Figure III- 11: Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'isotherme d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.

Tableau III- 3: les paramètres des deux modèles appliques aux isothermes d'adsorption de la RhB et le Cr(VI) par le BMK.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	N	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
RhB	1,2	1,82	0,772	2,4	27,77	0,998
Cr (VI)	1,22	1,88	0,775	1,55	22,22	0,998

Les constatations faites à partir des graphes de la figure III-10 et III-11 révèlent que les résultats d'élimination des polluants par le BMK est en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,96$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich $0,996 > 0,973$ pour le RhB et $0,992 > 0,980$ pour le Cr(VI).

III-5-5: Etude de Photodégradation de la RhB et Cr(VI)

a) Etude de l'effet de l'absence de matériau

Les résultats de l'effet de l'absence de matériau (photolyse de RhB et photoréduction de Cr(VI) durant 2 heures) sont présentés dans la figure III-13. Aucune photoréduction de Cr(VI) n'a été observée durant les 2 heures d'irradiation. Ceci est tout à fait normal parce que la réduction de Cr(VI) exige la présence d'un donneur d'électron venant d'espèce réductrice ou d'un photocatalyseur par le biais de sa bande de conduction. Par ailleurs, une très faible diminution en absorbance de RhB d'environ 0,12 % a été observée après deux heures d'irradiation. Ainsi, la photoréduction de Cr(VI) n'a pas eu lieu et la photolyse directe de RhB a été négligeable en absence de matériau.

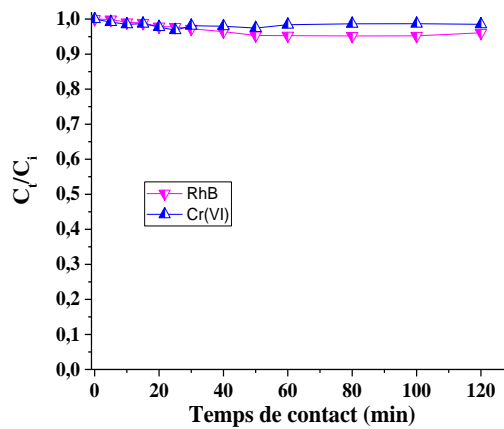


Figure III- 12: Cinétique de la photodécoloration de RhB et de la photoréduction du Cr(VI) en absence de matériau : (C_i = 20mg/L, V = 100 ml).

b) Etude de l'effet de la présence de matériau

La cinétique de dégradation photocatalytique de RhB et le Cr(VI) a différentes concentration par le matériau BMK, montre l'efficacité de l'irradiation des deux polluants en présence du matériau. La figures III-13 présent le tracé de C_t/C_i= f(t) à différents concentrations pour BMK ([RhB]=50 ; 35 ; 60 et 80mg/L) et ([Cr(VI)]=25 ; 35 ; 40 et 50mg/L). Les tracés montrent que la RhB et le Cr(VI) se décolorent rapidement avec ce matériau. Donc le BMK est efficace.

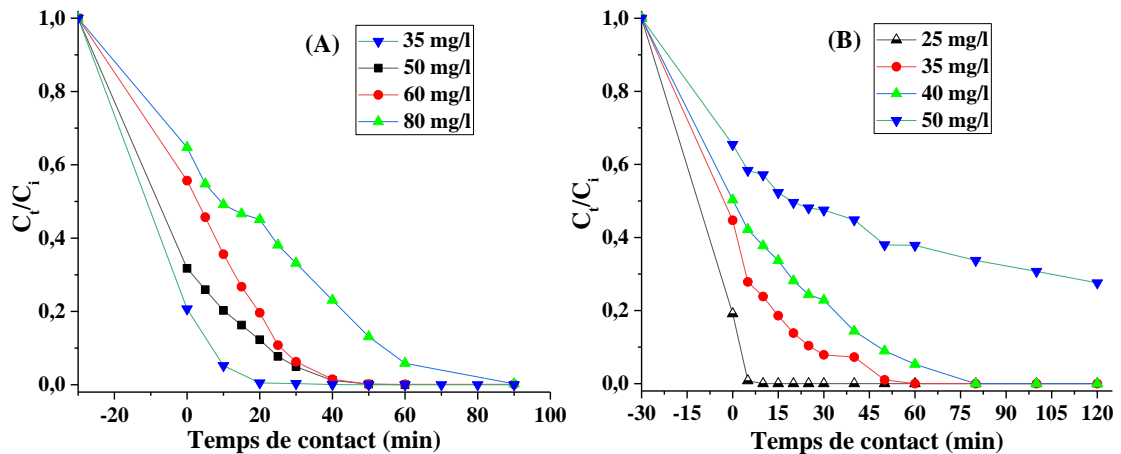


Figure III- 13: Cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB (A) et de photoréduction de Cr(VI) (B) par le BMK.

c) Modélisation de la cinétique de photodégradation

Selon plusieurs travaux [50,51], La vitesse de la cinétique photocatalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrite par le modèle cinétique du pseudo premier ordre.

$$- dC/dt = k_{app}C \quad (Eq.III - 9)$$

Avec :

k_{app} (min^{-1}) représente la constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation (III-9) donne la relation suivante (la condition aux limites

$C_t=C_{i, cor}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i, cor}}{C_t}\right) = k_{app}.t \quad (Eq.III - 10)$$

Equation de la forme $y=a.x$ une droite qui passe par l'origine avec la pente = k_{app} donc pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur k_{app} a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée

Les résultats de la photodégradation par BMK sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans la figure III-14.

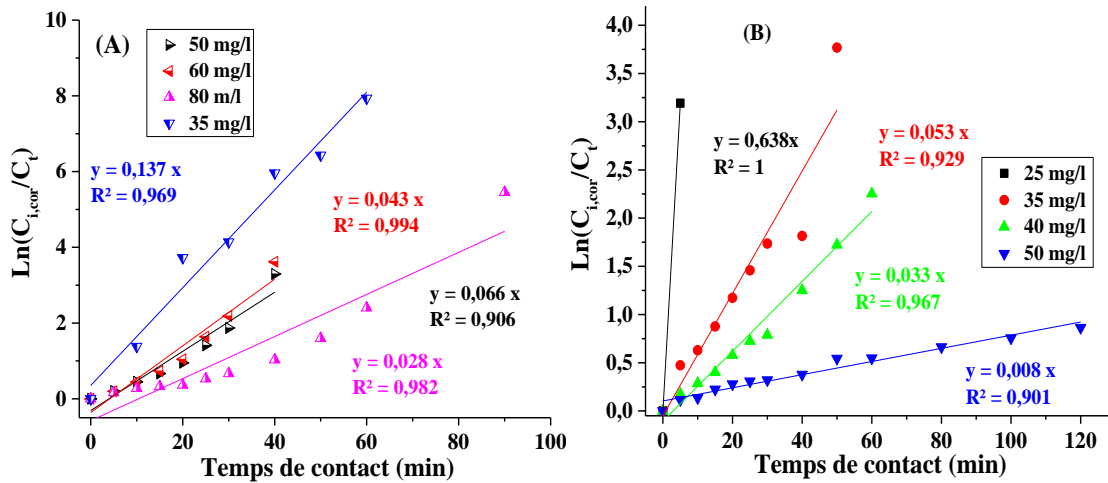


Figure III- 14: Modélisation de la cinétique de photodégradation de RhB (A) et de photoréduction de Cr(VI) (B) par BMK.

Le tableau III-4 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales r_0 à différentes concentrations initiales de la RhB (pH naturel de la solution) et Cr(VI) (pH acide de la solution 2) avec le rapport solide/liquide de 1 mg/ml. On constate que la vitesse de concentration initial est proportionnelle à la concentration initiale en colorant par contre elle est inversement proportionnelle à la concentration initiale en Cr(VI) avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,90 dont l'intervalle de concentration initial (de 35 à 80 mg/L) pour la RhB et (de 25 à 50 mg/L) pour le Cr(VI).

Tableau III- 4 :L'effet de la concentration initiale de la RhB et du Cr(VI) et de matériau sur la cinétique de la photodécoloration et la photoréduction

Matériau	[C.I]i (mg/L)	[C.I]i _{cor} (mg/L)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2	V_0 (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
RhB	35	7,19	0,137	0,969	0,985
	50	16,9	0,066	0,902	1,1154
	60	32,93	0,043	0,994	1,4159
	80	51,23	0,028	0,982	1,4344
Cr(VI)	25	4,42	0,638	1	2,82
	35	16,29	0,053	0,929	0,86
	40	21,03	0,033	0,967	0,69
	50	34,28	0,008	0,901	0,27

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photo-catalytique hétérogène [50-52]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés:

$$V_i = K_{app} C_{i,corr} = \frac{(K_{L-H} \cdot K_{ads} \cdot C_{i,corr})}{1 + K_{ads} \cdot C_{i,corr}} \quad (Eq. III - 11)$$

Avec: V_0 : la vitesse initiale de dégradation (mg/L min);

K_{L-H} : la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (mg/L.min) (dépend de la nature d'irradiation lumineuse),

K_{abs} : la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L/mg;

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/L).

$C_{i,cor}$: est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation à l'ombre). (mg L⁻¹)

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photo-catalytique de solution de la RhB et celle du Cr(VI) par le matériau est tracé sous forme de graphe sur la figure III-15, L'allure de la courbe tracée de la RhB suit belle et bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood, cette allure ressemble à l'isotherme de type I.

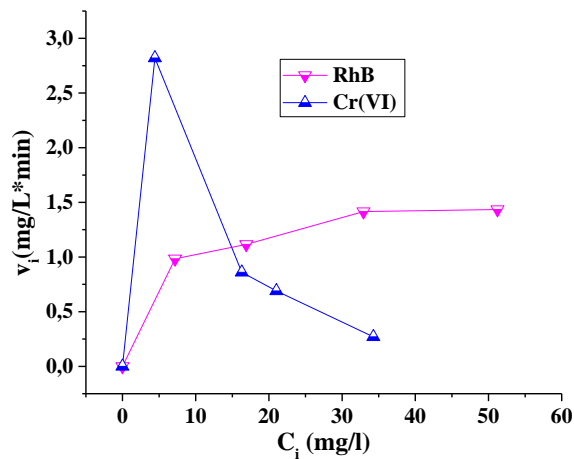


Figure III- 15 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de décoloration photocatalytique de RhB et la réduction photocatalytique du Cr(VI) par le BMK.

La linéarisation de l'équation III-11 donne l'équation III-12 indiquant la relation entre $1/V_i$ et $1/C_{i,cor}$:

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} \cdot K_{ads} \cdot C_{i,cor}} \quad \text{III-12}$$

L'application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmée par le tracé du $1/V_i = f(1/C_{i, cor})$ représenté sur la figure III-16.

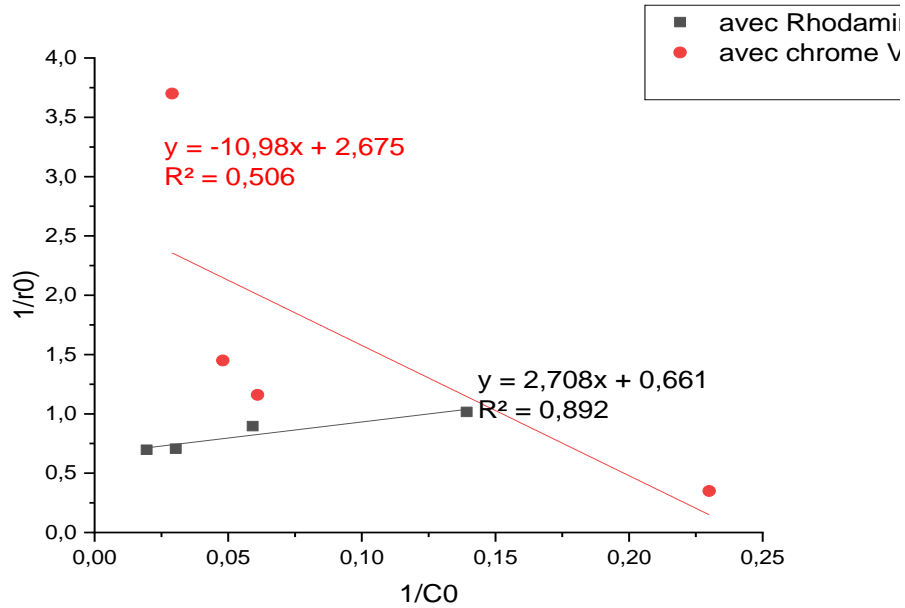


Figure III- 16: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photodécoloration de la RhB et de la photoréduction du Cr(VI) par le BMK sous la lampe visible.

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-5. Les valeurs de K_{L-H} sont.

Tableau III- 5: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration de la RhB et la photoréduction du Cr(VI) sous l'irradiation visible.

Matériaux	K_{L-H} ($mg.L^{-1}.min^{-1}$)	K_{ads} ($L mg^{-1}$)	R^2
RhB	1,5128	0,2441	0,892
Cr(VI)	0,3738	-0,2436	0,506

A partir de ce tableau on constate que la valeur de K_{L-H} est nettement supérieure à celle de K_{ads} . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, Lin et al, [53] supposent que cette augmentation de K_{L-H} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [54,55], la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

III-5-6: L'étude de la réutilisation du photocatalyseur

La stabilité de BMK comme photocatalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après cinq cycles (Figure III-17). Le photocatalyseur présente une bonne efficacité photo catalytique, et stable même après cinq utilisations. En effet, le taux de la photodécoloration est de 100, 99, 94, 98, 97% après 90 minutes d'irradiation dans cinq cycle

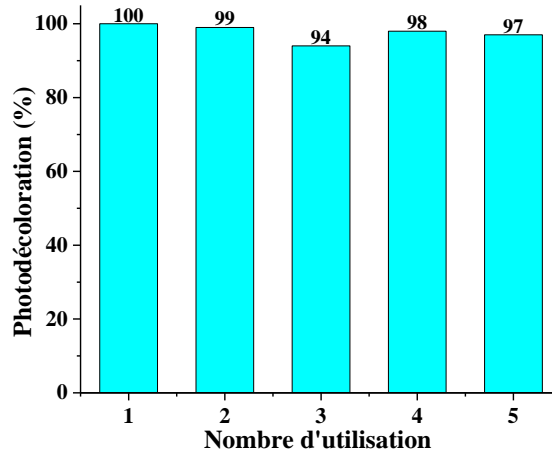


Figure III- 17 : Etude de la stabilité de BMK dans la décoloration photo-catalytique de la RhB après cinq utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 50$ mg/L, rapport solide/solution = 1g/L).

III-5-7 : Identification des espèces responsables

La détermination des espèces radicalaires responsables de la photodégradation du colorant RhB est réalisée en présence d'inhibiteurs (scavenger) pour chaque espèce. En effet, le Na_2EDTA est utilisé pour inhiber l'activité des trous (h^+) de la bande de valence, l'acide ascorbique pour stopper l'activité de l'anion radicalaire superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$), le butanol pour freiner l'activité du radical hydroxyle (OH^\bullet) et le nitrate d'argent (AgNO_3) pour inhiber l'activité des électrons (e^-) de la bande de conduction. Les résultats de cette étude est de cette étude sous forme de cinétique de photodécoloration en présence de scavengers sont présentés dans le graphe de la figure III-18.

Il en ressort du graphe que l'activité photocatalytique du matériau vis-à-vis le colorant RhB est influencée par la présence de scavengers. En effet, l'activité est ralentie en présence de l' Na_2EDTA (scavenger de h^+) ce qui nous laisse penser que les trous sont les premiers responsables de la photodécoloration de RhB. De même, une diminution en activité photocatalytique a été notée en présence d'acide ascorbique (scavenger de $\text{O}_2^{\bullet-}$). Ceci est confirmé lorsque l'inhibiteur d' e^- (AgNO_3) a été utilisé en diminuant également l'activité photocatalytique du matériau, puis que l' e^- réagit directement avec l' O_2 dissout pour donner l'anion radicalaire superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Cependant, une très faible contribution du radical

hydroxyle dans l'activité photocatalytique a été observée lors de l'ajout du butanol (scavenger du OH°) par rapport au cas sans scavengers. Donc, on peut dire que trois espèces sont responsables conjointement à la photodécoloration de RhB, les trous majoritairement, l'anion radicalaire superoxyde modérément et le radical hydroxyle faiblement.

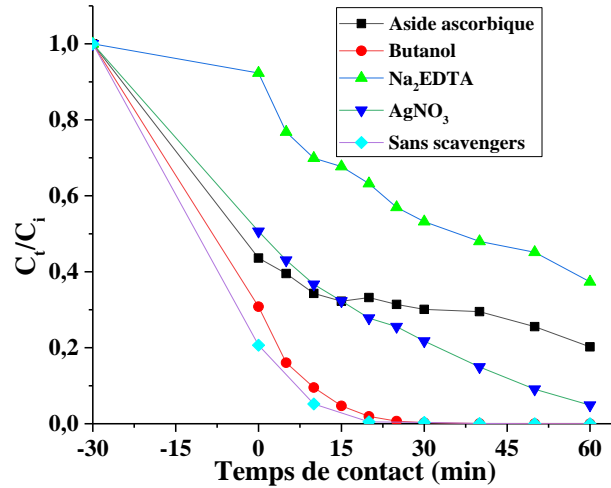


Figure III- 18: Identification d'espèces responsables de la photodécoloration de RhB à 35 mg/L.

Conclusion Générale

Ce mémoire rassemble un travail réalisé au sein de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem et qui met en valeur un semi-conducteur synthétisé dans l'élimination d'un polluant organique (Rhodamine B) et un autre inorganique (Chrome (VI)).

L'objectif de cette étude repose sur la synthèse d'un nouveau semi-conducteur supporté ayant une activité photo catalytique dans le domaine spectral du visible. Le photocatalyseur a été appliqué dans la dégradation de Rhodamine B et dans la réduction de chrome (VI). La synthèse de ce matériau a été réalisée par la méthode solvothermal en utilisant trois espèces. Cette préparation a été réalisée en présence et en absence du support fibreux. L'étude de l'effet de la température sur l'efficacité photo-catalytique a été menée avec le matériau qui contient le support fibreux. Ce matériau a révélé une efficacité photo catalytique dans le domaine de la photo catalyse hétérogène par rapport à d'autres procédés de POA sans avoir recours à aucun oxydant.

Les résultats de l'étude de l'effet de masse de support (0 ; 20 ; 40 et 60mg) sur la photo dégradation montrent une meilleure décoloration photo catalytique obtenue avec une masse de 20 mg.

Les résultats de l'effet de la température de calcination (0, 200, 300, et 400°C) ont montrés que l'efficacité est de 100 % pour le matériau non calciné alors qu'elle diminue lorsque le photocatalyseur subit une calcination à 200 °C jusqu'à 86% puis elle augmente une autre fois à 99,97% pour une calcination à 300 °C et pour une calcination à 400 °C le taux de la photodécoloration vaut 99,24%. Alors la meilleure décoloration photo catalytique a été obtenue avec un matériau non calciné.

Les résultats de l'étude de l'effet de pH (2, 4,6) sur la photo dégradation du Chrome (VI) montrent une meilleure dégradation a pH=2 et 4 par contre elle est plus rapide à pH 2.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption des deux polluants par le BMK ont révélés une cinétique d'adsorption rapide. En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec les deux polluants.

Les résultats des isothermes d'adsorption avec les des deux polluants sont de type I, et la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

Dans l'étude de la photodécoloration de la Rhodamine B et la photoréduction du Chrome (VI) en absence du matériau, il apparait que les deux polluants résistent mieux aux irradiations de la lumière visible. Aucune photoréduction de Cr(VI) n'a été observée durant les 2 heures d'irradiation. Par ailleurs, une très faible diminution en absorbance de RhB d'environ 0,12 % a été observée après deux heures d'irradiation

Le matériau BMK a montré une stabilité photo catalytique testée dans la décoloration de la Rhodamine B sous l'irradiation de la lumière visible après cinq (05) utilisations avec un taux de décoloration inchangé de 97 %.

Le matériau synthétisé par méthode solvanthermal (BMK) a montré une activité photocatalytique efficace sous la lumière visible dans la décoloration de la rhodamine B et la réduction du Chrome (VI).

Références Bibliographique

- [1] : H. Lahmar. Cours de catalyse et application. Université de Jijel, 2016, 57p.
- [2] : G. C. Bond « General introduction to catalysis by platinum group metals »
Chemistry of platinum group metals, Elsevier, 59 (1991) 32.
- [3] : A. Comte, “ Birth of the catalytic concepts”, catalysis letters, 67 (2000)1-4.
- [4] : J. Tyndall, “Development of the industrial relevance of catalysis and its
Physiochemical basis”, catalysis letters, 67 (2000) 5-13.
- [5] : P. Leprince, « Procédés de transformation », Editions Technip (1998) Paris code
ISBN 9782710807797.
- [6] : S. Gérard et al .Cinétique et catalyse. France: Lavoisier, 2011, 713p, ISBN
9782743013929
- [7] : M.C. Gazeau, cours de catalyse (document power point) document téléaccessible à
l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/15358696/> ».
- [8] : J. Cosyns et al. Catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des
catalyseurs industriels. Paris: Technip, 1978, 621p, ISBN 2710803291.
- [9] : J. Germain et al. Catalyse, Encyclopædia Universalis, 2020.
- [10] : P. Gallezot. La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable,
actualité chimique, 2011, 353-354.
- [11] : N. H. Luma. Tandem Reactions Using Multi-task Catalysts. Thèse de doctorat :
Université de bordeaux 1, 2011, 115 p.
- [12] : M. Gérald Djéga, Une approche « réactivité » de la cinétique des réactions en
catalyse, l'actualité chimique, 2002, 76-79.
- [13] : F. Turgeon. La Catalyse catalyse et les catalyseurs (document power point),
document téléaccessible à l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/13925192/>».
- [14] : M. Boudart . La catalyse et ses applications . In: Bulletin de la Classe des
sciences, tome 73, 1987. pp. 303-308.
- [15] : J. F. Le page, "Catalyse de contact", Editiond Technip,(1978).
- [16] : F. audjit, thèse de magister de l'université de Boumerdes, (2008).

- [17] : Emilian , "Génie chimique", Dunod , (2001).
- [18] : J. Philippe. Préparation de catalyseurs supportés : préparation of supported catalyst. Sciences Géologiques, 1993, 281-289.
- [19] : Y. Anthony. Préparation et caractérisation de catalyseurs bifonctionnels Re/SiO₂ pour la conversion directe de méthanol en diméthoxyméthane. Thèse de doctorat : Université de Lille 1, 2011, 210 p.
- [20] : S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 81 (1994) 199-203.
- [21] : J. M. Herrmann, M. N. I. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, Journal of Photochemistry 22 (1983) 333-343.
- [22] : S. P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, 31 (2010) 247-249.
- [23] : B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, Journal of Environmental Science and Health, Part A 34 (1999) 1829-1838.
- [24] : A. Boubergoug. Régénération du catalyseur UOP (R86) du reforming catalytique. Mémoire de master : Université Badji Mokhtar-Annaba, 2015, 71 p.
- [25] : M. C. Gazeau, cours de catalyse (document power point) document téléaccessible à l'adresse « <https://slideplayer.fr/slide/15358696/> ».
- [26] : C. Friedli. Chimie générale pour ingénieur .SL: ppur presses polytechniques, 2002, 747 p, ISBN 880744288.
- [27] : B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 569-574.
- [28] : E. Z. Guivarch, , traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro Fenton ».Thèse doctorat de l'université de Marne-la-vallée. 24 septembre 2004.

- [29] : M.C. EDELAHI : Thèse de doctorat présenté « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer ». Application aux herbicides phénylurées. Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [30] : N. Milan-Segovia, Y. Wang, F. S. Cannon, R. C. Voigt, J. C. Furness.: Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries. *Ozone: Science and Engineering*, 29 (2007) 461–471.
- [31] : R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catal. Today* 53 (1999) 51-59.
- [32] : S. Dalhatou, application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries, Thèse de Doctorat, (2014) Université de Yaoundé, Cameroun.
- [33] : H. Raphaël, activité photo-catalytique de catalyseurs de poses sur différents supports («medias») application à la conception d'un photo réacteur pilote, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [34] : W. H. Glaze, Drinking Water treatment with ozone, *Environmental Science and Technology* 21(1987) 234-235.
- [35] : M. Mansour, Synthèse et Caractérisation d'un Support inorganique et son utilisation environnemental, Mémoire de Magister, (2013) USTO Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie.
- [36] : S. Helali , Application de la photo-catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de Doctorat (2013) Université Claude Bernard -Lyon I.
- [37] : Le T.G, De J. Laat, B. Legube. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Water Res.*, 38 (2004) 2384-2394.
- [38] : P. M. Badot, G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université

Franch.e – Comté ; (2007) 339.

[39] : S. E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec complément (1981).

[40] : N. Hadj Salah, étude de la dégradation photo-catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Constantine(2012).

[41] : A. Mills, S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35.

[42] : N. Guettaï, H. Ait Amar (2005), L. Vulliet et al (2003), H. Sleiman et al (2007), H.Lin et al (2009).

[43] : S. Bouzaida et al (2004), N. Guetaï, Part II (2005), F. Zhan et al. 1998, W. Liu et Al (1999), A. Thyagarajan, G. Madras (2007).

[44] : S. Guittouneau, De J. Laat , M. Doré , J. P. Duguet et C. Bonnel , Environ. Technol. Letters., 9, 1115-1128, (1988 b).

[45] : K. M. Schindler, M. Kunst, Charge - carrier dynamics in titania powders, The Journal of Physical Chemistry 94 (1990) 8222-8226.

[46] : J. Shi, L. Chen, Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods 6 (2014) 8627.

[47] : C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, J. appl. Electrochem. 25 (1995) 23-28. Références bibliographiques 46

[48] : Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption on to peat, Adsorpt. Sci. Technol. 16 (1998) 243–255.

[49] : Y. S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, Water Res. 40 (2006) 119–125.

[50] : A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, Dyes Pigment.68 (2006) 53–60.

- [51] : S. Senthilkumar, K. Porkodi, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 184–189.
- [52] : E. Evgenidou, K. Fytianos and I. Poulios, Semiconductor -sensitized photodegradation of dichlorovos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 59(2005) 81–89.
- [53] : H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.
- [54] : J. Cunningham, G. Al-Sayyed. Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.
- [55] : J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).

Résumé :

La pollution de l'eau est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution qui engendre la dégradation et la disparition de la vie des faunes et flore. L'objectif de ce travail est d'étudier la photodégradation de deux polluants modelés le premier c'est un polluants organique il s'agit de la Rhodamine B et le second ça concerne le Chrome (VI) qui est un polluants inorganique en solution aqueuse par un nouveau semi-conducteur synthétisé au laboratoire de recherche LVM à l'université de Mostaganem.

Mots clés : Photocatalyse, mécanisme réactionnel, semi-conducteur, Rhodamine B, Chrome (VI).

ملخص:

يعد تلوث المياه أحد التحديات الرئيسية التي تواجه البشرية اليوم. تعتبر الأصباغ عاملاً رئيسياً في هذا التلوث الذي يتسبب في تدهور واختفاء حياة الحيوانات والنباتات. الهدف من هذا العمل هو دراسة التحلل الضوئي لاثنتين من الملوثات النموذجية الأولى هو ملوث عضوي وهو رودامين ب والثاني يتعلق بالكروم (VI) وهو ملوث غير عضوي في محلول مائي بواسطة أشباه موصلات جديدة تم تصنيعها في المختبر بحث LVM في جامعة مستغانم.

لكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي ، آلية التفاعل ، أشباه الموصلات ، الرودامين ب ، الكروم (السادس).

ABSTRACT

Water pollution is one of the major challenges facing humanity today. Dyes are a major factor in this pollution which causes the degradation and disappearance of the life of fauna and flora. The objective of this work is to study the photodegradation of two modeled pollutants the first is an organic pollutant it is Rhodamine B and the second it concerns Chromium (VI) which is an inorganic pollutant in aqueous solution by a new semiconductor synthesized at the LVM research laboratory at the University of Mostaganem.

Key words: Photocatalysis, reaction mechanism, semiconductor, Rhodamine B, Chromium (VI)