

RERIEENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIREPUBLIQUE ALGERE

Université Abdelhamid Ibn
Badis-Mostaganem
Faculté des Sciences et de la
Technologie.



جامعة عبد الحميد بن باديس
مستغانم
كلية العلوم والتكنولوجيا

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Etude de la photo-réduction d'un métal lourd
sous la lumière visible et solaire par un
nouveau semi-conducteur**

Présenté par :

Beldjilali Zineb

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

-Bentouami Abdelhadi	: Professeur à l'université de Mostaganem	Président
-Aziz Abdallah	: Professeur à l'université de Mostaganem	Examineur
-Benalioua Bahia	: Maitre de conférences «B»	Encadreur

A.U :2021/2022

Remerciements

Je remercie tout d'abord le bon **DIEU**, qui m'a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'un mémoire réalisé au sein de laboratoire de recherche de valorisation des matériaux de la Faculté des Sciences et de la Technologie à l'université de Mostaganem sous la direction du Professeur **Abdelhadi BENTOUAMI**. Je tiens à le remercier d'avoir accepté de travailler dans son laboratoire et d'utiliser tous les appareils correspond à ce travail qui jouent un rôle décisif dans le bon déroulement de cet mémoire, et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier vivement ma promotrice Mme **Benalioua Bahia** Maître de Conférences (B) à l'université de Mostaganem, qui a accepté de m'encadrer. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont elle m'est fait part au cours de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur **Aziz Abdallah**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens également à manifester ma gratitude à Madame **Daoud Meriem** l'ingénieur de laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son aide sur le plan expérimental et son esprit d'équipe motivant.

J'aimerais ensuite exprimer mes reconnaissances à tous les membres du laboratoire de valorisation des matériaux pour leur grande disponibilité, leurs encouragements, leur soutien et leurs précieux conseils.

Enfin, je remercie tous mes amis et mes collègues, tous les personnes qui m'ont aidé et m'ont encouragé de soutenir de près ou de loin pendant toute la durée de stage.



A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement.

Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mon frère, qui m'a toujours soutenu et aidé à réaliser ce travail, et à sa femme.

A mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection

Résumé

Ces travaux de mémoire ont débuté par présentation des métaux lourds et leurs traitements conventionnels et avancés (POA). On a aussi indiqué la photo catalyse hétérogène la technique d'oxydation avancée qui est devenue plus importante à cause de son faible coût et sa stabilité. L'objectif de ce mémoire concerne l'application de la photo catalyse hétérogène sur la réduction d'un métal lourd le chrome hexa valent Cr(VI) par un nouveau semi-conducteur afin de développer les photos catalyseurs en élargissant leurs domaines d'absorption dans le visible en exploitent l'énergie solaire comme une source naturelle et gratuite de rayonnement et on la comparé par l'irradiation de la source lumineuses artificielle (lampe visible) dans la réduction de métal étudié. Dans cette optique, une étude expérimentale a a été menée sur la synthèse du composite B_M_T, en effet, ce matériau a montré une efficacité photo catalytique environ 100 % sous la lumière solaire et visible avec stabilité photo catalytique élevée après trois utilisations. De plus, La cinétiques de la photo-réduction est plus rapide avec la lampe visible qu'avec le soleil.

Mots-clés : photo catalyse hétérogène, chrome hexa valent, semi-conducteur, composite B_M_T, lumière solaire et visible.

Abstract

This memory work began with a presentation of heavy metals and their conventional and advanced treatments (AOP) Heterogeneous photo catalysis has also been indicated, the advanced oxidation technique which has become more important because of its low cost and stability. The objective of this thesis concerns the application of heterogeneous photo catalysis on the reduction of a heavy metal hexavalent chromium Cr(VI) by a new semi-conductor in order to develop photo catalysts by widening their absorption domains in the visible exploit solar energy as a natural and free source of radiation and it is compared by the irradiation of the artificial light source (visible lamp) in the reduction of metal studied . With this in mind, an experimental study was conducted on the synthesis of the composite B_M_T. indeed; this material has shown approximately 100% photocatalytic efficiency under sunlight and visible light with high photocatalytic stability after three uses. Moreover, the kinetics of the photo-reduction is faster with the visible lamp than with the sun.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, hexa valent chromium, semiconductor, composite B_M_T, solar and visible light.

ملخص

بدأ عمل هذه المذكرة بعرض المعادن الثقيلة وعلاجاتها التقليدية والمتقدمة كما تمت الإشارة إلى التحفيز الضوئي غير المتجانس ، وهي تقنية أكسدة متقدمة أصبحت أكثر أهمية بسبب تكلفتها المنخفضة واستقرارها. يتعلق الهدف من هذا العمل بتطبيق التحفيز الضوئي غير المتجانس على تقليل معدن الكروم سداسي التكافؤ بواسطة أشباه الموصلات الجديدة من أجل تطوير محفزات ضوئية من خلال توسيع مجالات الامتصاص الخاصة بهم. في المرئي ومن خلال استغلال الطاقة الشمسية باعتبارها مصدر طبيعي وخالي من الإشعاع ويتم مقارنتها بإشعاع مصدر الضوء الصناعي (المصباح المرئي) في اختزال المعدن المدروس. مع وضع ذلك في الاعتبار ، أجريت دراسة تجريبية على تركيب المركب B_M_T حيث أظهرت هذه المادة كفاءة تحفيزية ضوئية بنسبة 100٪ تقريباً تحت ضوء الشمس والضوء المرئي مع ثبات تحفيزي ضوئي عالٍ بعد ثلاثة استخدامات. بالإضافة إلى ذلك ، فإن حركية تقليل المعدن المدروس بالتحفيز الضوئي تكون أسرع مع المصباح المرئي مقارنة بالشمس.

الكلمات المفتاحية : التحفيز الضوئي غير المتجانس ، الكروم السداسي التكافؤ ، أشباه الموصلات ، مركب B_M_T ، الضوء الشمسي والمرئي.

Table des Matières

Remerciement.....
Résumé.....
Table des matières.....
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Approches biobibliographiques sur les métaux lourds et leurs traitements	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralités sur les métaux lourds.....	4
I.2.1. Notion de métaux lourds.....	5
I.2.2. Sources d'émission des métaux lourds.....	5
I.2.2.1. Sources naturelles.....	5
I.2.2.2. Sources anthropiques.....	6
I.2.3. Impact des métaux lourds sur l'environnement.....	6
I.2.3.1. Les rejets de métaux lourds dans l'eau.....	6
I.2.4. Toxicité des métaux lourds.....	7
I.2.5. Procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds.....	7
I.2.5.1. Précipitation chimique.....	7
I.2.5.2. Echange d'ions.....	8
I.2.5.3. Electrolyse.....	8
I.2.5.4. Adsorption.....	8
I.2.5.5. Procédés de transfert membranaire.....	8
I.3. Les POA: Procédés d'Oxydation Avancés.....	9
I.3.1. Présentation des POA.....	9
I.3.2. Principe.....	11
I.3.3. Principaux types d'oxydation avancée.....	11
I.3.3.4. Les POA photochimiques.....	13

Chapitre II : La photo catalyse hétérogène et les sources lumineuses

II.1. Introduction.....	14
II.2. Généralités sur la photo catalyse hétérogène.....	14
II.2.1. Définitions.....	14
II.2.2. Réaction photochimique.....	15
II.2.3. Aspect cinétique de la photo catalyse.....	15
II.2.4. Les photo catalyseurs: les matériaux semi-conducteurs.....	16
II.2.4.1. Définition d'un semi-conducteur.....	16
II.2.5. Les avancées récentes relative aux matériaux photo catalytiques.....	17
II.2.5.1. Les semi-conducteurs co-catalyseurs.....	18
II.2.5.2. Les semi-conducteurs composites.....	19
II.2.6. Principe de la photo catalyse hétérogène.....	19
II.3. Les sources lumineuses.....	21
II.3.1. La lumière artificielle.....	21
II.3.2. La lumière solaire.....	22
II.4. La photo catalyse hétérogène solaire: l'hélio photo catalyse.....	22
II.4.1. Propriétés du rayonnement solaire.....	23
II.5. Influence des différents paramètres en photo catalyse hétérogène.....	23
II.5.1. Influence de la masse de catalyseur.....	23
II.5.2. Influence de la concentration initiale des réactifs.....	24
II.5.3. Influence de la température.....	24
II.5.4. Influence de flux lumineux.....	24
II.5.5. Influence de la longueur d'onde.....	24
II.5.6. Influence de pH.....	24
II.6. Domaines d'application de la photo catalyse hétérogène.....	25
II.6.1. Application environnemental.....	25
II.6.1.1. Traitement de l'eau.....	25

II.6.1.2. Traitement de l'air.....	25
II.6.1.3. Les traitements antibuée.....	26
II.6.1.4. Les matériaux autonettoyants.....	26
II.6.2. Application énergétique.....	26
II.6.2.1. Production d'Hydrogène.....	26
II.6.2.2. La réduction de CO ₂	27
II.7. Avantages et inconvénients de la photo catalyse hétérogène.....	28
II.8. Réacteurs photo catalytiques.....	28
II.8.1. Photo réacteurs avec lumière artificielle (les photo réacteurs de laboratoires).....	29
II.8.1.1. Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale).....	29
II.8.1.2. Les réacteurs à irradiation externe.....	29
II.8.2. Les photo réacteurs solaires (semi-industriels).....	29
 Chapitre III : Photo-réduction de chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite	
 Partie A : Matériels et méthodes	
III.A.1. Matériels utilisés.....	30
III.A.1.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	30
III.A.1.2. Réacteur et source d'irradiation.....	30
a) Réacteur à lampe visible.....	30
b) Réacteur solaire.....	30
III.A.2. Réactifs et produits.....	30
III.A.2.1. Le polluant étudié: le chrome hexa valent.....	30
□ Problèmes posés par le chrome (VI).....	31
□ Chimie du chrome (VI).....	31
III.A.2.2. Dosage du chrome.....	32
a) Choix de la longueur d'onde.....	32
III.A.2.3. Synthèse de matériau B_M_T.....	33

III.A.2.3.1. Optimisation des paramètres de synthèse.....	34
III.A.3. Photo-réduction de chrome (VI) par le matériau synthétisé B_M_T.....	35
III.A.3.1. Cinétique d'adsorption.....	35
III.A.3.2. Isotherme d'adsorption.....	35
III.A.3.3. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI).....	36
a. En absence du catalyseur: photolyse directe.....	36
b. En présence du catalyseur.....	36
III. A.3.4. Effet du pH de la solution.....	36
III. A.3.5. Etude de la réutilisation du matériau.....	36

Partie B : Résultats et discussions

III.B.1. Optimisation des paramètres de synthèse.....	38
III.B.1.1. L'effet de masse de support B_M/TiO ₂	38
III.B.1.2. L'effet de la température de traitement thermique.....	38
III.B.2. Cinétique d'adsorption.....	39
III.B.2.1. Détermination du temps d'équilibre.....	39
III.B.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	40
<input type="checkbox"/> Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	40
<input type="checkbox"/> Modèle cinétique du pseudo second-ordre.....	40
III.B.3. Isotherme d'adsorption.....	42
<input type="checkbox"/> Modèle de Langmuir.....	42
<input type="checkbox"/> Modèle de Freundlich.....	43
III.B.4. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI).....	44
a) En absence du catalyseur: photolyse directe.....	44
b) En présence du catalyseur.....	45
c) Modélisation de la cinétique de photo-réduction.....	46
III.B.5. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI).....	49
III.B.6. Etude de réutilisation du photo-catalyseur.....	50

Conclusion générale.....52

Références bibliographiques.....53

Liste des figures

Figure I- 1: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989.	10
Figure I- 2: Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau.....	11
Figure II- 1: Étapes d'un procédé catalytique.....	15
Figure II- 2: Propriétés d'un semi-conducteur.....	17
Figure II- 3: Une multitude de développements possibles pour les matériaux photo catalytiques.....	18
Figure II- 4: Principe général de la photo-catalyse sur un semi-conducteur.....	21
Figure II- 5: Propriétés du rayonnement solaire.....	23
Figure II- 6: Principaux applications de la photo catalyse hétérogène.....	27
Figure III-A 1: Balayage spectral dans le domaine visible du complexe formé entre le Cr(VI) et le diphénylcarbazine.....	33
Figure III-B 1: Effet de masse de support sur le taux de la photo-réduction de Cr (VI) à 15 mg/L.....	38
Figure III-B 2: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-réduction du Cr (VI) 15 mg/L sous irradiation de la lumière visible et solaire.....	39
Figure III-B 3: Cinétique d'adsorption de Cr (VI) par B_M_T.....	40
Figure III-B 4: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b) à l'adsorption de Cr (VI) par B_M_T.....	41
Figure III-B 5: Isotherme d'adsorption de Cr (VI) B_M_T.....	42
Figure III-B 6: Représentation des résultats d'adsorption de Cr (VI) par B_M_T selon le modèle de Langmuir (a) et Freundlich (b).....	44
Figure III-B 7: Cinétique de la photo-réduction de Cr (VI) en absence du matériau.....	45
Figure III-B 8: Cinétique de réduction photo-catalytique de Cr (VI) en présence de B_M_T à différentes concentrations sous irradiation du visible (a) et solaire (b).....	46
Figure III-B 9: Récapitulatif des résultats de photo-réduction de Cr(VI) par différents matériaux ([Cr (VI)]= 15 mg/L, rapport solide/liquide=1 g/L, pH=6,02; temps d'irradiation sous lampes visible et le solaire =120 min).....	46
Figure III-B 10: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de Cr(VI) par B_M_T sous irradiation solaire (a) et visible (b).....	47
Figure III-B 11: Profile de la vitesse initiale de la réduction photo-catalytique de Cr(VI) par B_M_T en fonction de sa concentration initiale corrigée.....	48

Figure III-B 12: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de chrome (VI) par B_M_T sous irradiation visible et solaire.....49

Figure III-B 13: Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par le B_M_T sous irradiation de la lampe visible.....50

Figure III-B 14: Réutilisation et stabilité de B_M_T.....51

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Effets des principaux métaux lourds7

Tableau I- 2: Les avantages et les inconvénients des Procédés d'élimination des métaux
lourds.....9

Tableau I- 3: Principaux types d'oxydation avancée.....12

Tableau II- 1: Avantages et inconvénients de la photo catalyse.....28

Tableau III-A- 1: Divers propriétés physiques du chrome hexa valent32

Tableau III-B- 1: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de Cr (VI) par
B_M_T.....41

Tableau III-B- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de
Cr (VI) par le B_M_T.....44

Tableau III-B- 3: Les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériau sur la
photo-réduction de Cr(VI).....48

Tableau III-B- 4: Constantes du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour le B_M_T.....49

Liste des abréviations

POA	Procédés d'oxydation avancée
OH[•]	Radical hydroxyle
O₂[•]	Radical seperoxyde
HO₂[•]	Radical hydroperoxyde
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
E_g	Energie de gap
E_c	Energie de conduction
E_v	Energie de valence
E_{Fermi}	Niveau de Fermi
h⁺	Trou positif
e⁻	Electron
SC	Semi-conducteur
eV	Electronvolt
UV	Ultra violet
VIS	Visible
IR	Infra rouge
pH	Potentiel d'hydrogène
Abs	Absorbance
λ	Longueur d'onde
ENH	L'électrode normale d'hydrogène
NC	Non calciné

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet de métaux lourds qui a fait l'objet d'une attention toute particulière. En raison de leur persistance, les métaux ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. Certains de ces métaux se transforment en composés très stables, entraînant des problématiques de santé publique importantes. L'eau, compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de ces produits; elle devient par la suite polluée. Ainsi les eaux douces et océaniques sont devenues des milieux récepteurs de pollutions inorganiques.

Les éléments traces métalliques présentant des taux de pollution et de toxicité élevés à l'échelle de traces Le chrome est considéré comme l'élément d'intérêt dans le présent travail. En effet, le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation et sa toxicité dépend de sa forme chimique. Le chrome hexa valent Cr(VI) est, en revanche, la forme la plus toxique. Sa solubilité dans l'eau lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Il représente la plus grande menace pour l'environnement et la santé humaine, compte tenu de sa grande toxicité et de son potentiel carcinogène. L'exposition répétée et/ou prolongée à cet élément chimique peut causer des dommages au foie, des diarrhées, des ulcères et des irritations de la peau et des yeux.

Par conséquent, l'élimination de ces métaux des effluents liquides s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement et de la santé publique. Les procédés ou technologies disponibles actuellement divers. En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires. L'incapacité des

procédés biologiques conventionnels (procédés secondaires) à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires.

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants inorganiques. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancée (POA) apportent une solution efficace. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des effluents par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles.

Parmi les procédés d'oxydation avancée producteurs de radicaux hydroxyles, on a attiré notre attention, à savoir la photo catalyse hétérogène qui a gagné du terrain ces dernières années et s'est révélée très efficace pour éliminer les composés toxiques dans l'eau de façon économique et propre, car elle utilise une source d'énergie renouvelable et des matériaux semi-conducteurs à coût limité comme le dioxyde de titane. Mais cette technique a tout de suite montré ses limites surtout dans les applications réelles sous lumière visible et solaire à cause de la limite d'absorbance du TiO_2 ($\leq 380\text{nm}$) et de la recombinaison des paires électrons/trous. Le principal enjeu de la recherche dans ce domaine est devenu donc la mise au point de nouveaux photo catalyseurs capables d'absorber la lumière visible, afin de pouvoir utiliser efficacement les propriétés de la photo catalyse pour des applications solaires. Parmi les divers champs de recherche liés à la photo catalyse hétérogène, l'ingénierie des réacteurs photo catalytiques et plus particulièrement des réacteurs photo catalytiques au niveau du laboratoire, reste nouvelle.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés la préparation de nouveaux photo catalyseurs dans le but d'étendre la zone du spectre d'absorption de ce dernier vers le visible en utilisant également le soleil comme source lumineuse gratuite et moins économique pour l'étude de la réduction du chrome (VI) .

Cette mémoire est articulée en trois chapitres. Le premier chapitre présente une mise au point bibliographique sur les métaux lourds et leurs procédés d'élimination conventionnelles et avancées.

La photo catalyse hétérogène sera développée dans le chapitre II. Une étude de matériaux semi-conducteurs et leurs développements récents suivis par le principe de procédé d'oxydation étudié. Par suite, quelques paramètres influençant l'activation photo catalytiques.

Cette partie se terminera par les avantages et les inconvénients de la photo catalyse hétérogène et leurs domaines d'applications et les réacteurs photo catalytiques dans la technique d'oxydation mentionnée.

Au cours du chapitre III, nous décrirons la partie expérimentale sur la photo-réduction du chrome VI dans le but de développer des tests photo catalytiques sur le matériaux semi-conducteur synthétisé permettant d'évaluer sa efficacité sous irradiation artificielle(lampe visible) et naturelle(soleil).

Cette étude est complétée par une conclusion générale.

Chapitre I: Approche bibliographique sur les métaux lourds et leurs traitements

I.1. Introduction

Les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et autres, génèrent de grandes quantités de déchets sous forme liquide, solide et gazeuse. La plupart de ces déchets sont chargés de beaucoup de polluants et sont nuisibles à la santé humaine et à l'environnement [1].

Parmi les polluants les plus nuisibles, les métaux lourds : La pollution du milieu hydrique par les métaux toxiques, présente à l'heure actuelle un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Elle peut engendrer des risques sanitaires pour l'homme et son environnement, principalement pour les raisons suivantes:

- Ils ne sont pas biodégradables (dégradation par des organismes vivants).
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [2].

Plusieurs procédés de traitement chimiques ou même physiques sont en cours d'utilisation pour la réduction de ces polluants. Et chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires de traitement de l'eau a conduit à l'émergence de nouvelles technologies plus efficaces telles que les procédés d'oxydation avancée [3].

I.2. Généralités sur les métaux lourds

Selon la classification périodique des éléments, les métaux sont les éléments situés à droite de la ligne passant par le Bore, le Silicium, l'Arsenic et l'Astate, à l'exception de l'hydrogène. Ils ont en commun les propriétés suivantes:

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide.
- Électrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques.
- Bonne conductivité thermique et électrique [4].

I.2.1. Notion de métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme:

- Tout métal ayant une masse volumique supérieure à 5 g/cm³.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [5].

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques: métaux essentiels et métaux toxiques.

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du chrome (Cr), plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium(Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme «éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement.

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement [6].

I.2.2. Sources d'émission des métaux lourds

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines.

I.2.2.1. Sources naturelles

Les métaux lourds sont des éléments naturels qui peuvent avoir une présence dans les trois états de notre environnement, l'air, l'eau et les sols [7]. Principalement, ils proviennent de gisements où les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes, d'une part, sous forme d'oxydes et silicates, peu altérables dans un climat tempéré.

Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés dans les sols et sédiments. D'autre part, sous forme de sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement [8].

I.2.2.2. Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes.

En effet l'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds, elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.) [9].

I.2.3. Impact des métaux lourds sur l'environnement

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir plusieurs transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.). En effet cette évolution dépend fortement du milieu. Par exemple la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- La perméabilité, la porosité, le potentiel redox et la composition minéralogique du sol.
- Le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- L'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent [10].

I.2.3.1. Les rejets de métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes [11].

I.2.4. Toxicité des métaux lourds

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces métalliques [12]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, plusieurs métaux sont toxiques et d'autres sont considérés comme indispensables à la vie [10]. D'après le tableau I.1 on peut résumer la nécessité et la toxicité de certains métaux lourds comme suit:

Tableau I- 1 : Effets des principaux métaux lourds [13].

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur la foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Pb	Toxique
Zn	Toxiques pour les végétaux à fortes teneurs
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possibles cancérigène

I.2.5. Procédés conventionnels de traitement des eaux chargés en métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basses. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont :

I.2.5.1. Précipitation chimique

Cette méthode consiste à précipiter des métaux lourds (Zn, Cd, Cu, Ni,.....) dissous rencontrés principalement dans les effluents urbains au moyen des réactifs spécifiques. Elle conduit, suite à une réaction chimique, à la formation de complexes insolubles qui peuvent être ensuite éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration ou la décantation [14].

I.2.5.2. Echange d'ions

L'échange ionique consiste à remplacer les cations complexés d'une solution (cations métalliques) par la même quantité d'équivalents grammes d'autres ions libérés par le complexant. L'argile bentonite, la glauconite et des gels de silice conditionnés, entre autres, ont été évalués pour leurs propriétés d'échangeurs ioniques minéraux naturels et les zéolites puis les résines, pour ceux synthétiques. Cependant, ce traitement est limité par la présence des impuretés dissoutes et les matières organiques ainsi que les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [9].

I.2.5.3. Electrolyse

L'élimination des métaux est effectuée par dépôt du métal sur une cathode de réaction. L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes.

I.2.5.4. Adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [15].

I.2.5.5. Procédés de transfert membranaire

a) Osmose inverse

Elle consiste en un transfert de solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée par application d'une pression supérieure à la pression osmotique à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène [16].

b) Electrodialyse

Ce procédé est utilisée pour récupérer du l'Argent, le Nickel et le Cuivre dans des bains de traitement de surface. L'électrodialyse est une technique qui assure une extraction des ions suffisamment ionisés d'une solution. L'appareil qui l'effectue, un électrodialyseur, est composé de nombreux compartiments et de membranes alternativement anioniques et cationiques. Lors de l'action du champ électrique, la membrane anionique autorise le passage des anions et la membrane cationique laisse franchir les cations [17].

Tableau I- 2: Les avantages et les inconvénients des Procédés d'élimination des métaux lourds [18].

Procédés	Avantages	Inconvénients
Précipitation chimique	-Mise en œuvre relativement faible. -Efficacité pour la plupart des métaux des effluents industriels. -Economique.	-Production de boue importante -Coût énergétique élevé. -Efficacité moindre dans le cas des mélanges de métaux.
Echange d'ions	-Ne génère pas de boues. - Sélectivité et efficacité pour les métaux.	Prétraitements des effluents nécessaires. - Coût élevé.
Adsorption	-Bonne efficacité à faibles concentrations. -Economique.	-Coût relativement élevé, nécessité de régénérer l'adsorbant. -Forte influence du pH.
Procédés de transfert membranaire	-Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques.	-Risque de colmatage et coût élevé.

I.3. Les POA: Procédés d'Oxydation Avancés

I.3.1. Présentation des POA

Ces vingt dernières années de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA comme l'illustre la Figure I.1 [19].

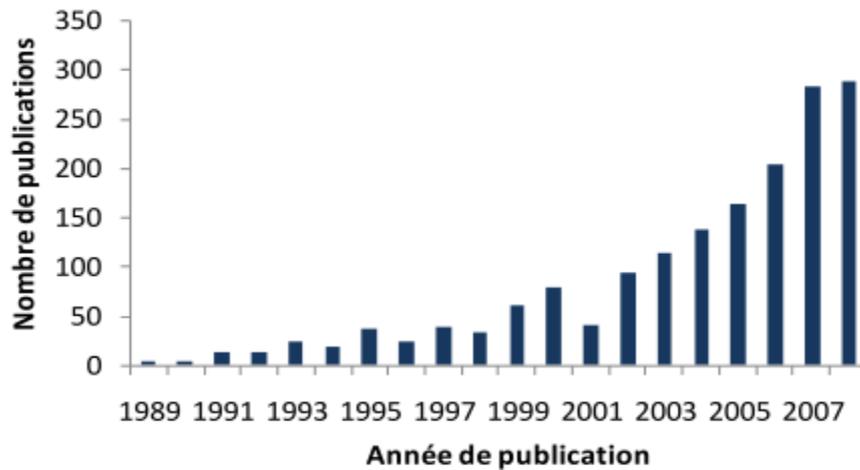


Figure I- 1: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été définis pour la première fois par Glaze et al [20], Ils sont des techniques ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour le but de la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent en priorité la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés d'épuration ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). Les POA peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques ou peuvent être utilisés pour la récupération de métaux nobles. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés (entre eux ou avec des méthodes conventionnelles) pour traiter des effluents gazeux ou aqueux [21]. De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques [22].

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale [23].

I.3.2. Principe

Toutes les POA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles OH^\bullet pour dégrader les polluants organiques et inorganiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants non sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés [24].

I.3.3. Principaux types d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être subdivisés en quatre groupes, la figure I.2 illustre les principaux types de POA.

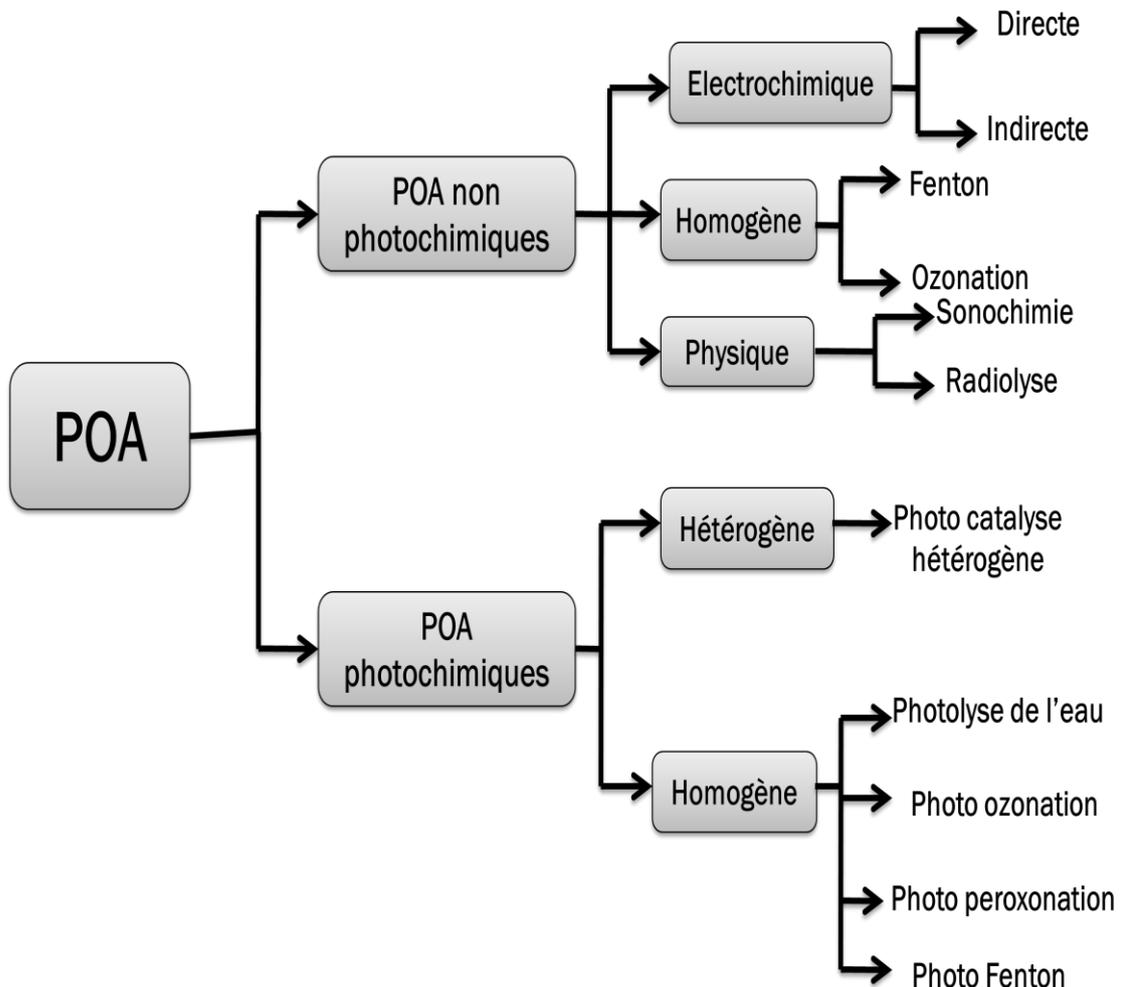


Figure I- 2: Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau.

Tableau I- 3: Principaux types d'oxydation avancée [25].

Procédé	Commentaire
Radiolyse	Des espèces OH• et H• sont produites par un rayonnement de forte énergie exposé aux solutions à traiter, la rupture résulte de l'excitation électrochimique de la molécule d'eau ou de phénomène d'ionisation.
Sonolyse	Les OH• sont produits par l'application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20\text{KHz}$).
Oxydation électrochimique directe	Les OH• sont produits par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode.
Oxydation électrochimique indirecte	Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures par réduction de l'oxygène dissout.
Fenton	Les OH• sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques.
Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Les OH• sont produits par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène
Photolyse de l'eau (UV/H_2O)	L'eau absorbe la lumière ($\lambda < 190\text{nm}$) et l'air absorbe les photons en dessous de 200 nm.
Photo peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	L'irradiation à 254nm permet à la fois la photolyse de H_2O_2 et de l'ozone, H_2O_2 et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans l'eau.
Photo-Fenton	L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions par rapport à la réaction classique de Fenton, ceci s'explique par le recyclage de Fe(II) et par une production de radicaux plus efficaces.
Photolyse de l'ozone (UV/O_3)	L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm, sa photolyse en solution génère H_2O_2 , qui initialise sa décomposition en OH•.

I.3.3.4. Les POA photochimiques

De manière générale, la photochimie consiste en l'irradiation de la matière par une intensité lumineuse de longueur d'onde convenablement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader, induisant des photo transformations spécifiques vis-à-vis de ces derniers. Les procédés photochimiques sont fréquemment utilisés en traitement des eaux comme une barrière efficace contre les micropolluants [26]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo catalyse [27] La photo-catalyse est une photo dégradation en présence d'un catalyseur. Elle peut être homogène c'est-à-dire que les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, ou hétérogène, et dans ce cas, le catalyseur est solide. L'avantage de la photo catalyse est la génération des radicaux OH^\bullet à partir de la photolyse et du catalyseur [28].

Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont la photo catalyse hétérogène (TiO_2 , /UV), la photo catalyse homogène (photo-Fenton), la photo catalyse solaire, (O_3 /UV), (H_2O_2 /UV), ainsi que les procédés Fenton. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- La diversité de technologies utilisées.
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable.
- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques.
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils.

Chapitre II: La photo catalyse hétérogène et les sources lumineuses

II.1. Introduction

La photo catalyse hétérogène apparaît comme l'un des POA les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la réduction des effluents, Elle se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au solide généralement un semi-conducteur.

Les semi-conducteurs peuvent être utilisés comme photo catalyseurs dont l'efficacité vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée. Cependant, de nombreuses limites ont alors été relevées et certaines données restent manquantes quant à l'application de la photo catalyse à ce type de rejet dans le respect des différentes normes en vigueur. Pour répondre à cette problématique et promouvoir cette technologie, il convient de disposer d'un semi-conducteur capable d'absorber le rayonnement électromagnétique et de former avec le meilleur rendement possible [29].

Le développement des nouveaux matériaux semi conducteurs exploitant efficacement la région visible et l'amélioration des paramètres clés réagissant les réponses photo catalytiques sont importants pour l'utilisation photo catalytique hétérogène à des fins de dépollution de l'eau [30]. Cependant, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique dans l'eau est un atout. La photo catalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable lorsqu'on utilise le soleil comme source d'énergie renouvelable.

Parmi les divers champs d'investigations liés à la photo catalyse hétérogène, la conception de réacteurs photo catalytiques. La conception d'unités de traitement d'eau par photo catalyse nécessite en effet, et au préalable, le développement et la validation de modèle à l'échelle du laboratoire et semi-industrielle, permettant d'effectuer des opérations de dimensionnement et de changement d'échelle [31].

II.2. Généralités sur la photo catalyse hétérogène

II.2.1. Définitions

La catalyse est l'action d'une substance « le catalyseur » sur une réaction chimique thermodynamiquement possible afin d'accélérer sa vitesse, sans qu'il n'intervienne dans son équation bilan [32].

On différencie deux types de catalyse: la catalyse homogène pour laquelle catalyseur et réactifs forment une seule phase, et la catalyse hétérogène où catalyseur et réactifs forment des phases bien distinctes.

La photo catalyse implique la photo-excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée [33], et peut se définir comme «une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelée photo catalyseur qui absorbe un quanta de lumière».

II.2.2. Réaction photochimique

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre 600 et 170 kJ/mole [34].

II.2.3. Aspect cinétique de la photo catalyse

Le mécanisme réactionnel de la photo catalyse est caractérisé par processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. On peut décrire la cinétique de ce processus en étapes suivantes [35]:

1. Transfert externe des réactifs du fluide à la surface.
2. Diffusion interne des réactifs au sein du solide poreux.
3. Adsorption des réactifs sur un site actif.
4. Réaction chimique en phase adsorbée.
5. Désorption des produits de réaction.
6. Diffusion interne des produits au sein des pores.
7. Diffusion externe des produits dans le fluide.

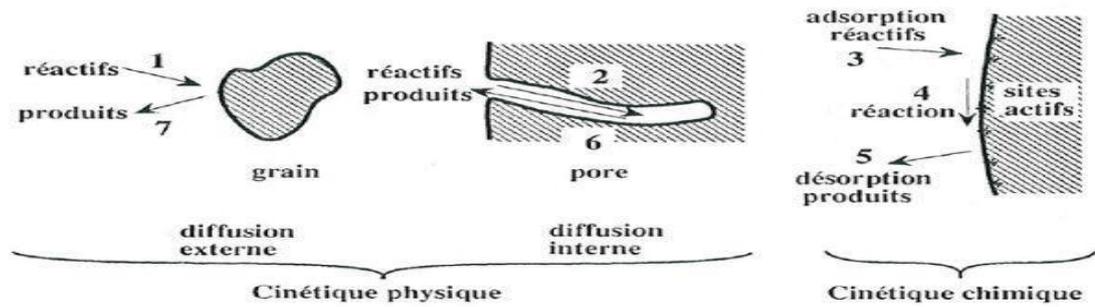


Figure II- 1: Étapes d'un procédé catalytique [36].

La cinétique globale du procédé est déterminée par l'ensemble de ces étapes : les étapes 1, 2, 6 et 7 sont liées aux transferts de matières et forment la composante physique de la cinétique globale, tandis que les étapes 3, 4 et 5 sont liées à l'adsorption et aux réactions et déterminent la cinétique chimique du processus.

II.2.4. Les photo catalyseurs: les matériaux semi-conducteurs

On retrouve chez les semi-conducteurs, les propriétés nécessaires au déroulement des procédés photo catalytiques. Pouvant être excités par les rayonnements lumineux d'énergie modérée, leur activité est également très peu affectée des longues périodes d'utilisation [37].

II.2.4.1. Définition d'un semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour fabriquer des composants électroniques [38]. Un matériau solide cristallisé se caractérise par sa structure de bande formée par les différents niveaux qu'occupe ou peut occuper un électron, et au sein de laquelle deux bandes d'énergies permises ont un rôle particulier: la bande d'énergie la plus élevée complètement remplie est la bande de valence (BV), dont les électrons contribuent à la cohésion du solide, et la bande de conduction (BC), qui est vide ou partiellement remplie d'électrons excités qui participent aux réactions de réduction. Le gap est la largeur ou l'énergie de la bande interdite qui sépare ces deux bandes. L'énergie de Gap est donc l'énergie minimale à fournir à un électron de la bande de valence pour atteindre celle de conduction. On distingue les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la position du niveau de Fermi vis-à-vis de ces deux bandes ce qui impacte directement leur résistivité [39]. Ces matériaux peuvent être classés selon la valeur de leur gap optique, étroit ou large:

❖ **Semi-conducteur avec un gap étroit ($0.5\text{eV} < E_g < 3\text{eV}$)**

Ce type de semi conducteurs contient des oxydes qui sont optiquement actifs dans la région visible. Un gap optique inférieur à 3eV allant jusqu'à 0.51eV. Cela permet aux semi-conducteurs d'absorber une grande partie de spectre solaire.

❖ **Semi-conducteurs avec un gap large ($3\text{eV} < E_g < 4\text{eV}$)**

Les semi-conducteurs à large bande gap sont de couleur blanche et sont optiquement actifs dans la région des U.V.

Un matériau est conducteur lorsque son niveau de Fermi (E_{Fermi}) se trouve dans la bande de conduction. Dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, le niveau de Fermi est localisé dans la bande interdite (gap). L'énergie nécessaire pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction détermine alors si le matériau est un semi-conducteur (gap faible, de l'ordre de quelques eV). Dans un semi-conducteur, la promotion d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction entraîne la création d'une lacune électronique ou trou (h^+), d'où la notion de paire électron/trou (e^-/h^+).

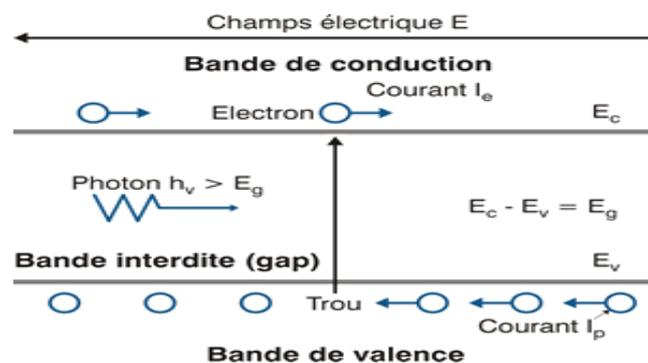


Figure II- 2: Propriétés d'un semi-conducteur [40].

II.2.5. Les avancées récentes relative aux matériaux photo catalytiques

Le devenir de la photo catalyse comme procédé efficace de traitement des effluents dans le cadre d'une politique de développement durable nécessite que la communauté scientifique et les industriels impliqués dans ce domaine relèvent un certain nombre de défis. Pour la recherche fondamentale, le premier défi est la mise au point de matériaux photo catalytiques de nouvelle génération permettant d'améliorer les performances des catalyseurs utilisés jusqu'à présent dans le proche UV (UVA), mais aussi et surtout de développer les catalyseurs du futur, actifs dans le visible. Parallèlement, un autre défi mené en partenariat avec les industriels sera de rendre ces matériaux intégrables dans des procédés industriels pour une commercialisation viable. Dans cet objectif, une nouvelle étape doit être franchie

avec la mise au point de nouvelles formulations de matériaux photo catalytiques plus efficaces [41].

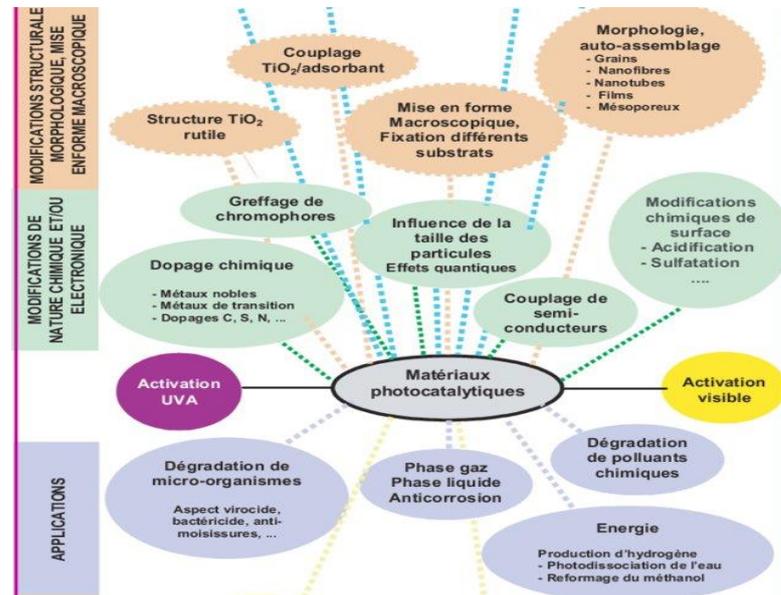


Figure II- 3: Une multitude de développements possibles pour les matériaux photo catalytiques [42].

II.2.5.1. Les semi-conducteurs co-catalyseurs

La séparation électron-trou est une étape critique pour réaliser une photo catalyse efficace, vers laquelle l'utilisation de co-catalyseurs est devenue une stratégie. Les co-catalyseurs fait l'objet de plusieurs chercheurs dont le but est de former un matériau capable d'améliorer les propriétés photo catalytique telles que l'absorption de la lumière visible.

Le semi-conducteur doit également présenter une stabilité à long terme sous irradiation lumineuse. Pour être couplé à un co-catalyseur complexe métallique, le semi-conducteur doit avoir sa bande de conduction plus négative que le potentiel de réduction du complexe métallique, ce qui facilite le transfert d'électrons. La bande de conduction plus négative du semi-conducteur laisse également plus de place pour le choix de co-catalyseurs capables de réduire le CO₂ [43].

Dans le système hétérogène, un co-catalyseur piège les électrons pour améliorer la séparation des paires électron-trou photo-généré, augmentant ainsi l'activité photo catalytique et la sélectivité. L'irradiation UV/lumière visible excite simultanément l'oxyde de graphène et les semi-conducteurs et transfère les électrons. Ces électrons interagissent à travers la feuille d'oxyde de graphène avec les électrons (BC) créent un niveau donneur.

Par conséquent, les matériaux semi-conducteurs qui sont attachés aux feuilles d'oxyde de graphène agissent comme des absorbeurs d'électrons dans le mécanisme de réaction photocatalytique [44]. La méthode de co-catalyse a récemment été utilisée pour incorporer des semi-conducteurs avec des matériaux métalliques et non métalliques principalement de l'oxyde de graphène, qui a montré une bonne incorporation.

II.2.5.2. Les semi-conducteurs composites

Pour limiter la recombinaison des paires électrons/trous et élargir le spectre d'absorption d'un semi-conducteur, on utilise une hétérojonction entre deux ou plusieurs semi-conducteurs ayant une énergie de gap différente.

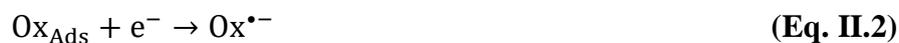
Les électrons cherchent à atteindre un état le moins énergétique possible, ils migrent dans le semi-conducteur pour réduire leur potentiel. Dans un composé binaire, les électrons de la bande de conduction cherchent à migrer vers le composé ayant un potentiel de la bande de conduction le plus bas. Les électrons de valence se déplacent vers le composé ayant la bande de valence la plus basse faisant migrer le trou vers le composé avec une bande de valence plus élevée. Cet effet permet de séparer la paire électron-trou [45].

II.2.6. Principe de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite (E_g). S'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), un électron peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction. Les électrons et les trous positifs peuvent se recombiner entre eux, soit migrer et se recombiner à la surface, ou bien migrer séparément jusqu'à celle-ci créant ainsi des paires électrons-trous:



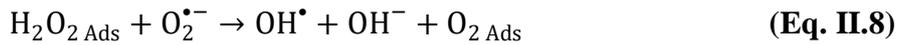
Ces paires électrons-trous peuvent réagir avec des substances adsorbées à la surface du SC, d'accepter ou de donner des électrons. Ainsi, les électrons pourront réduire un accepteur A_{Ads} et les trous positifs pourront oxyder un donneur D_{Ads} . Ce sont des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution en photo catalyse.



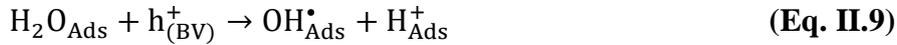
Les électrons sont de bons réducteurs (+0,5 à -1,5 V/ENH), ils réagissent avec des accepteurs d'électrons tels l'oxygène adsorbé pour formé l'anion superoxyde ($O_{2\text{ Ads}}^{\bullet-}$):



En présence de protons adsorbés, l'anion superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde ($HO_{2\text{ Ads}}^{\bullet}$) puis de peroxyde d'hydrogène ($H_2O_{2\text{ Ads}}$) qui peut se décomposer à la surface du catalyseur en radical hydroxyle (OH^{\bullet}) sous l'action des radiations ou par réactions avec ($O_{2\text{ Ads}}^{\bullet-}$):



Les trous h^+ sont des oxydants puissants (+1 à +3,5 V/ENH) ils réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau et les anions OH^- :



Le polluant adsorbé P à la surface du semi-conducteur réagissent avec les radicaux OH^{\bullet} , très oxydants, pour former des radicaux P^{\bullet} qui par oxydations successives donne de l'eau et du dioxyde de carbone:



A leur tour, les espèces générées ($O_{2\text{ Ads}}^{\bullet-}$, OH^{\bullet} , R^{\bullet}) sont très réactives et peuvent oxyder des composes adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à la minéralisation. En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, on assiste à une réaction de recombinaison des paires (e^-/h^+):

L'oxygène et la vapeur d'eau jouent un rôle très important dans la limitation du processus de recombinaison en consommant les trous positifs et les électrons issus de l'activation photonique du catalyseur [46].

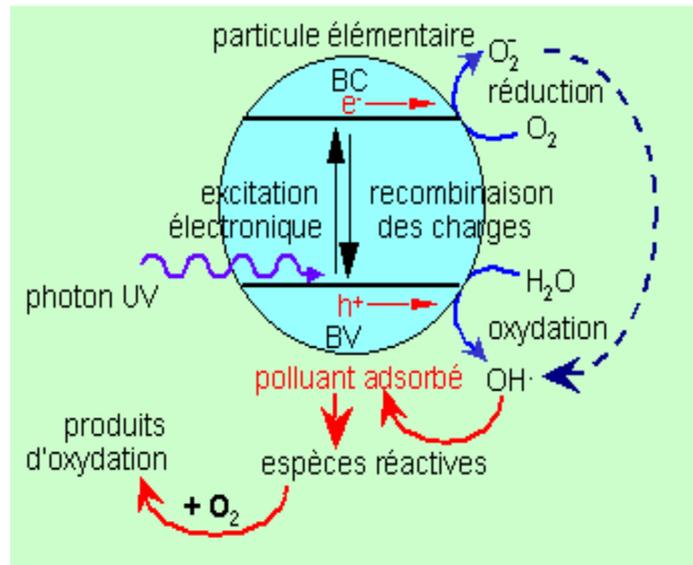


Figure II- 4: Principe général de la photo-catalyse sur un semi-conducteur [47].

II.3. Les sources lumineuses

Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source lumineuse:

- La distribution spectrale de la lumière émise par cette source.
- La puissance de cette source lumineuse.

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photo catalyse sont:

- La lumière solaire (naturelle).
- La lumière créée par des lampes (artificielles) [34].

II.3.1. La lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation:

➤ Lampes à arcs

L'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

➤ Lampes fluorescentes

L'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150W.

➤ Lampes incandescentes

L'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

➤ Les lasers

Ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photo-catalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

II.3.2. La lumière solaire

La lumière du soleil, également connue sous le nom de rayonnement solaire, désigne la lumière qui provient du Soleil et atteint la Terre. Cette lumière représente une partie du spectre électromagnétique qui comprend la lumière infrarouge, visible et ultraviolette. Environ la moitié du rayonnement se trouve dans la partie visible du spectre solaire, la plupart du reste est dans la section proche infrarouge, et une quantité relativement faible se situe dans le spectre ultraviolet. La lumière du soleil incidente sur la surface de la Terre a été filtrée à travers l'atmosphère, qui a absorbé une partie du rayonnement ultraviolet. Le rayonnement qui n'a pas été absorbé par l'atmosphère peut produire un bronzage ou un coup de soleil.

II.4. La photo catalyse hétérogène solaire: l'hélio photo catalyse

La photo catalyse hétérogène solaire a été développés dès les années 1990 [48]. L'objectif de ce procédé est de créer des photo-catalyseurs fonctionnels dans le domaine du proche visible afin d'intensifier l'utilisation de la ressource solaire. La photo catalyse hétérogène utilise la lumière solaire, c'est-à-dire les photons issus du rayonnement solaire. Ce procédé de traitement emploie une source d'énergie inépuisable et économique pour conduire à des réactions photochimiques.

La photo catalyse solaire est un procédé de traitement prometteur, mais présente encore certains inconvénients tels que la mise en forme du catalyseur ou la recombinaison importante des charges photo générées.

II.4.1. Propriétés du rayonnement solaire

Le rayonnement solaire global atteignant la surface de la terre est la somme de deux rayonnements, le diffus et le direct. Le spectre solaire s'étend de 280 à 3000 nm en longueurs d'onde. Il est divisé en trois domaines: l'ultraviolet (UV, 200-400 nm), le visible (VIS, 400-700 nm) et l'infra rouge (IR, 700-1000 000 nm). Ces rayonnements représentent respectivement 5 %, 40 % et 55 % du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre [49].

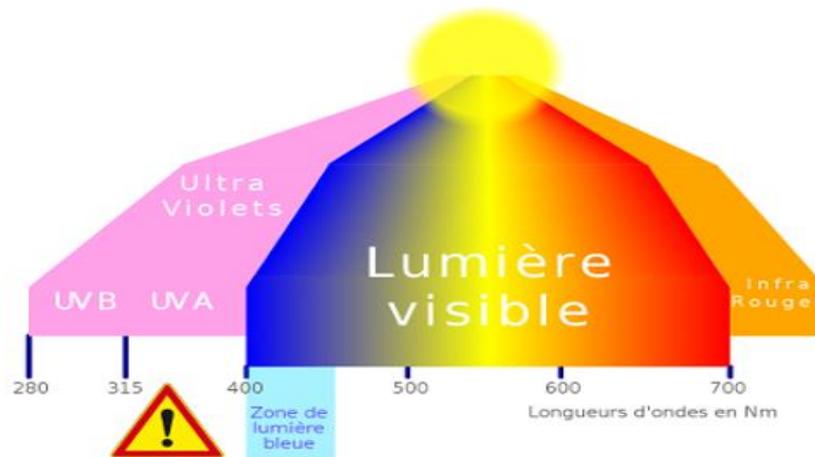


Figure II- 5: Propriétés du rayonnement solaire.

II.5. Influence des différents paramètres en photo catalyse hétérogène

La cinétique des réactions photo catalytiques sur un semi-conducteur est gouvernée par paramètres physiques principaux (pH de la solution, concentration initiale du polluant, intensité de la lumière, masse du catalyseur, température)

II.5.1. Influence de la masse de catalyseur

L'augmentation de la masse du catalyseur conduit à l'augmentation de la vitesse initiale de la réaction. En raison de l'influence de la surface spécifique du catalyseur sur la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat. Cependant, au dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur [50].

II.5.2. Influence de la concentration initiale des réactifs

La vitesse photo catalytique est proportionnelle à la concentration des réactifs, jusqu'à une certaine valeur puis elle devient indépendante. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs mène à une saturation de la surface du photo catalyseur [51].

II.5.3. Influence de la température

La chaleur n'a aucune influence sur le système photo catalytique, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. D'autre part, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20°C et 80°C: à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitant, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température [52].

II.5.4. Influence de flux lumineux

La vitesse initiale est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme que le processus photo catalytique est purement photo induit. D'autre part, au-delà d'une certaine valeur (25 mW cm^{-2}), les paires (e^-/h^+) photogénérées sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus [53]. Alors, aux fortes intensités lumineuses, il y a plus de photons par unité de temps et par unité de surface. Ainsi, les chances d'activation des photons sur la surface du catalyseur augmentent et donc le pouvoir photo catalytique est plus fort [54].

II.5.5. Influence de la longueur d'onde

La vitesse initiale de réaction est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement, et pour que le photo catalyseur soit efficace, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap [55].

II.5.6. Influence de pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant un impact sur le système photo catalytique, il affecte à la fois la charge de surface des particules du photo catalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à éliminer [56].

II.6. Domaines d'application de la photo catalyse hétérogène

L'objet de ce paragraphe n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais simplement de donner une idée des nombreuses perspectives qu'offre ce procédé photo catalytique. Le champ d'action de la photo catalyse est très étendu et ses applications très nombreuses dans les applications grand public et industrielles. Citons notamment:

II.6.1. Application environnemental

II.6.1.1. Traitement de l'eau

La pollution de l'eau peut être provoquée par diverses sources de pollution, les rejets agricoles (des pesticides, des engrais), La dépollution de l'eau consiste soit à la photo-dégradation de polluants organiques ou à la photo-réduction des polluants inorganiques [57].

a) Polluants organiques

De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de polluant organique dans l'eau. La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. En général, la purification de l'eau résulte de l'oxydation totale et de la minéralisation en CO₂ et H₂O de la partie hydrocarbonée.

b) Polluants inorganiques

La dépollution inorganique consiste à la réduction du polluant minéral généralement les métaux qui se trouvent à un degré d'oxydation élevée forme sous laquelle ils sont très toxique (Cr(VI) par exemple). En effet, la photo-catalyse peut éliminer certains métaux lourds à et réduire d'autres en présence de photo-catalyseurs. A l'exemple de cette dernière on peut citer par la photo-réduction du Cr(VI) très toxique en Cr(III) beaucoup moins toxique [58].L'équation générale de photo-réduction des métaux est la suivante:



II.6.1.2. Traitement de l'air

Les surfaces photo-catalytiques ont le potentiel d'agir contre une variété de polluants d'air émanant des odeurs, des composés organiques volatils (COV), le formaldéhyde, l'ammoniac et des substances gazeuses acides (NO_x,SO_x). Une variété de techniques est disponible qui décomposent ces polluants [59].Ces techniques de l'épuration de l'air se décomposent en deux familles:

- a) Les épurateurs d'air utilisés en intérieur, mobiles (unité autonome), fixes (plafonnier, console murale) ou couplés au réseau de ventilation (Chauffage, Ventilation et Conditionnement de l'air).
- b) Des matériaux dits «photo-actifs» utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures de décoration, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes) [60].

II.6.1.3. Les traitements antibuée

Les propriétés superhydrophiles de certains photo catalyseurs illuminés ($E_{\lambda} > E_{gap}$) font que la buée ne se maintient pas à leur surface sous forme de gouttelettes, mais s'étale immédiatement sous forme de film transparent par modification de l'angle de contact [61].

II.6.1.4. Les matériaux autonettoyants

Cette application concerne principalement le verre, les ciments et les peintures. Dans cette optique, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur [62].

II.6.2. Application énergétique

II.6.2.1. Production d'Hydrogène

i. A partir d'un alcool

Par déshydratation, la réaction photo-catalytique sur un alcool pur aboutit à la formation d'hydrogène et de l'aldéhyde (ou la cétone) correspondant à l'alcool choisi. Suivant ce mécanisme [63] le reformage photo-catalytique de composés organiques tels que les alcools, est une autre méthode de production d'hydrogène. Ces réactions sont généralement constituées de plusieurs étapes successives aboutissant à la formation de CO_2 et H_2 , son mécanisme est constitué de trois étapes successives:

- ✚ Déshydrogénation du méthanol.
- ✚ Former l'acide formique et de l'hydrogène.
- ✚ La dissociation de l'acide formique en hydrogène et en dioxyde de carbone.

ii. A partir de l'eau (H_2O)

Connue par «Water splitting» la réaction thermodynamiquement impossible de production de H_2 à partir de H_2O peut être possible soit par un procédé électrochimique ou

soit par un procédé photo-catalytique. L'objectif de ce dernier est d'utiliser l'énergie solaire en présence d'un photo-catalyseur pour obtenir de l'hydrogène qui servira à la production de l'électricité via une pile à combustible, avec l'eau comme seul sous-produit [64].

II.6.2.2. La réduction de CO₂

La réduction par photo-catalyse du dioxyde de carbone, molécule thermodynamiquement inerte et très stable, a pour objectif de réduire sa quantité dans l'atmosphère tout en le valorisant par la synthèse de combustibles (solar fuel) ou d'autres molécules organiques d'intérêt. Ces réactions assimilées à une photosynthèse artificielle aboutissent à la production d'acide formique, de formaldéhyde, de méthanol, de méthane, mais aussi de monoxyde de carbone [65].

La photo catalyse hétérogène aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures comme : la limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical, application pharmaceutiques et biopharmaceutiques, la protection de l'environnement urbain ; notamment dans le domaine routier et des immeubles.

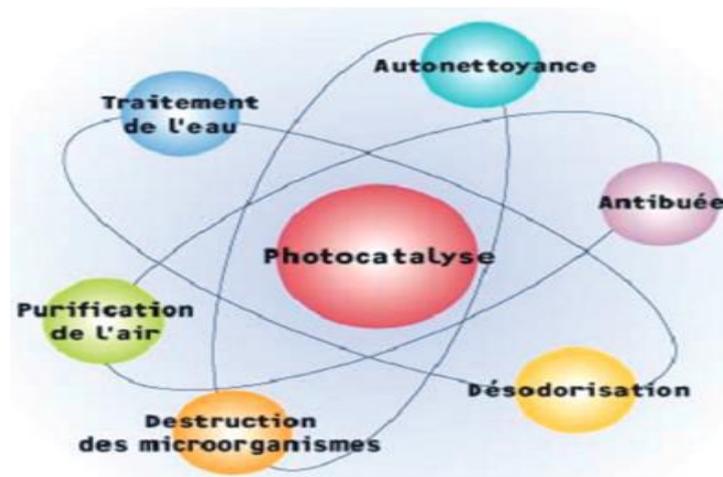


Figure II- 6: Principaux applications de la photo catalyse hétérogène [30].

II.7. Avantages et inconvénients de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse a beaucoup d'avantages et peu d'inconvénients par rapport aux autres procédés de traitements ceci est illustré dans le tableau suivant [66].

Tableau II- 1: Avantages et inconvénients de la photo catalyse.

Avantages	inconvénients
C'est une technologie destructive et non sélective.	Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension peuvent augmenter cout de traitement.
Minéralisation totale possible: formation de H ₂ O et CO ₂ et autres espèces.	Eventuelle formation de sous produit.
Elle fonctionne à température et pression ambiante.	
Elle est efficace pour des faibles concentrations en polluants.	
une faible consommation d'énergie.	

II.8. Réacteurs photo catalytiques

A ce jour, il n'y a pas encore de consensus général concernant le design des réacteurs photo catalytiques. En effet, il n'existe pas a priori de géométrie optimale pour un réacteur: celle-ci dépend de la nature du fluide à traiter (liquide ou gaz), des conditions de fonctionnement (débit, concentration), de la source d'irradiation (naturelle, artificielle), nature (géométrie et dimension) et de la forme où se trouve le catalyseur (fixé sur un support ou pulvérulent).

L'amélioration des réacteurs photo catalytiques est un domaine de recherche pluridisciplinaire [67]. Un réacteur photo catalytique efficace doit remplir trois conditions majeures:

- Une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives.
- Une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur.
- L'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de toutes les caractéristiques d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé par la lumière.

Les différents types de photo réacteurs sont regroupés en plusieurs catégories, citant:

II.8.1. Photo réacteurs avec lumière artificielle (les photo réacteurs de laboratoires)

Ce sont les réacteurs les plus utilisés au laboratoire, utilisant des réacteurs photo catalytiques avec des photons UV ou bien visible provenant des lampes. On distingue:

II.8.1.1. Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)

Il consiste sur la circulation d'une solution irradiée autour d'une source lumineuse. Les parois du réacteur sont généralement réfléchissantes ou recouvertes d'un média photo catalytique.

II.8.1.2. Les réacteurs à irradiation externe

Ils utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparentes possibles à la lumière. Afin de ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes.

II.8.2. Les photo réacteurs solaires (semi-industriels)

Les photo réacteurs solaire ou bien semi-industriels sont classées suivant le niveau de la concentration des photons obtenus à l'intérieur. Le rapport de concentration peut être défini entre le rapport de l'aire d'ouverture du collecteur qui absorbe les rayons solaires et l'aire totale du réacteur [68].

Partie A: Matériels et méthodes

III.A.1. Matériels utilisés

III.A.1.1. Spectrophotomètre UV-Visible

Dans cette étude, la spectrophotométrie a été utilisée dans le but de mesurer l'absorbance des films de photo catalyseurs supportés à l'aide d'un spectrophotomètre de type V.730 est compact avec des dimensions de seulement 441 (L) x 468 (P) x 216 (H) mm, technologie de double faisceau et une longueur d'onde maximal de 1100nm.

III.A.1.2. Réacteur et source d'irradiation

a) Réacteur à lampe visible

Le photo-réacteur utilisé est un réacteur agité, la source d'irradiation artificielle est une lampe visible 500 Watts de marque Tungshram disposées à la surface latérale du photo-réacteur. Un système de circulation d'eau est installé autour de cette lampe pour éviter l'échauffement d'agitateur et par la suite du milieu réactionnel.

b) Réacteur solaire

Le même réacteur agité utilisé dans le visible est illuminé cette fois avec l'énergie solaire. Les tests sont expérimentés durant le mois de Mai/juin, choisissant des jours en soleillés entre 10:00 h du matin jusqu'à 14:00 h de l'après midi.

III.A.2. Réactifs et produits

III.A.2.1. Le polluant étudié: le chrome hexa valent

Le chrome (VI) est utilisé dans différentes applications industrielles et présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chromate de calcium (CaCrO_4) , le trioxyde de chrome (CrO_3) , chromate de plomb (PbCrO_4) , le chromate de potassium (K_2CrO_4) , le bichromate de potassium $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, le chromate de sodium $(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$, le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4) .

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

⇒ Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexa valent du chrome est la plus problématique; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexa valent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigène sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [69]. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques [70].

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III) [69].

⇒ Chimie du chrome (VI)

L'isotope du chrome le plus abondant est le Cr. Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates), l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement.

Le chrome à l'état d'oxydation (+IV) Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexa valent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome [71]. Le tableau III.A.1 présente les diverses propriétés physiques du chrome hexa valent.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

Tableau III-A- 1: Divers propriétés physiques du chrome hexa valent [72].

Etat ordinaire	Solide
Nom technique	Chromates
Oxyde	Acide
Point de fusion	1 875°C
Point d'ébullition	2 671°C
Énergie de fusion	16,9 kJ.mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ.mol ⁻¹
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ . mol ⁻¹

III.A.2.2. Dosage du chrome

Le chrome peut être dosé par plusieurs méthodes selon la gamme de mesure et la précision souhaitée, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au diphénylcarbazine qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome.

En milieu fortement acide, le chrome (VI) réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine (DPC) (C₁₃H₁₄N₄O), pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazine et d'un ion chromeux Cr(II). La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible à de très faibles teneurs.

a) Choix de la longueur d'onde

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration 10,0 mg L⁻¹ en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible, Les résultats sont donnés dans la figure II-A-1 et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda=540$ nm, Cette valeur est identique à celle trouvée par Rodier, (1997).

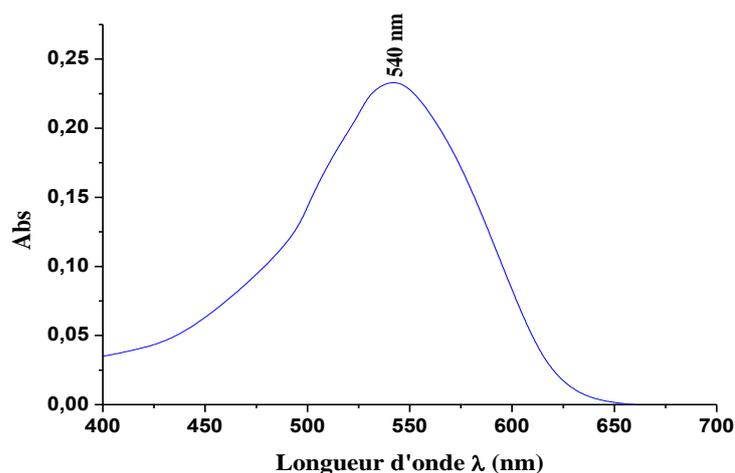


Figure III-A 1: Balayage spectral dans le domaine visible du complexe formé entre le Cr(VI) et le diphenylcarbazide.

III.A.2.3. Synthèse de matériau B_M_T

La synthèse de matériau B_M_T a été faite par dissolution de deux oxydes métalliques différents avec des taux différents. Une solution contenant une masse d'un oxyde «B» dissoute dans l'éthanol par effet ultrasonique a été mélangée avec une autre solution contenant une masse d'un autre oxyde métallique «M» dissoute dans une solution de l'éthanol. Le mélange a été mis dans l'autoclave et par la suite dans l'étuve à 160°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu est séparé par filtration, lavé plusieurs fois puis séché à 60°C toute une nuit, ce matériau est noté B_M. Ce dernier a été subit à un traitement thermique à 550°C pendant deux heures. Le matériau B_M_550°C a été ajouté à une autre solution de tétrachlorure de titane qui a été dissoute dans un volume de isopropanol-2. Le mélange final a été mis dans un autoclave en suite dans l'étuve à 160°C pendant une nuit. Le matériau obtenu est filtré, lavé plusieurs fois puis séché à 60°C toute une nuit, ce matériau est noté dans la suite de ce travail B_M_T. Schéma 1 illustre le processus général de la synthèse de notre matériau.

La synthèse a été faite avec différentes masses des oxydes métalliques (100, 200, 300), et différentes températures de calcinations.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

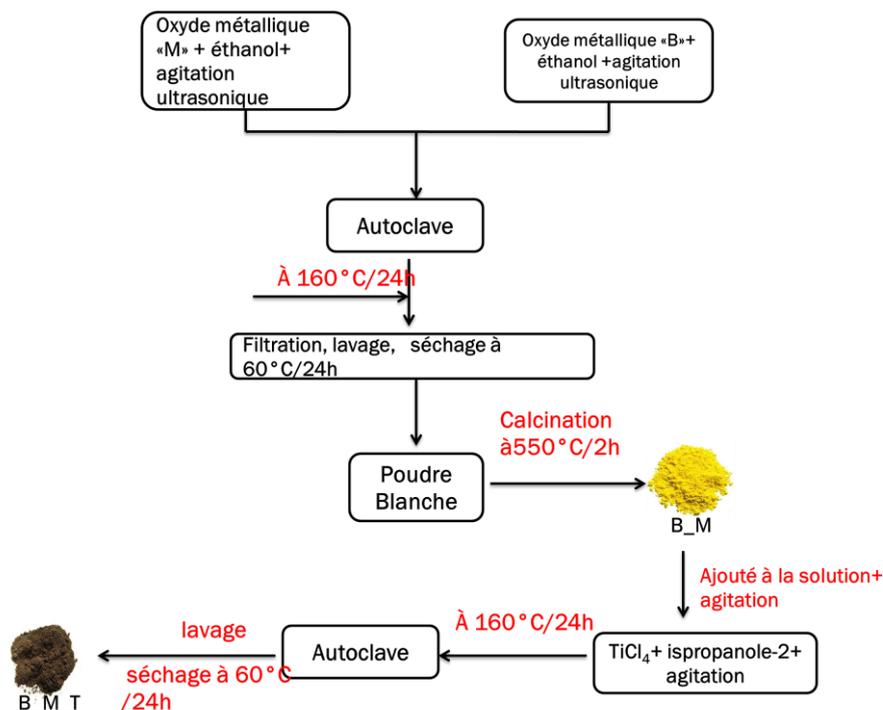


Schéma 1: le processus général de la synthèse de matériaux.

III.A.2.3.1. Optimisation des paramètres de synthèse

a. L'effet de masse de support B_M

A fin de déterminer l'effet de masse de support B_M sur l'efficacité photo catalytique, le matériau a été préparé à différentes masses de B_M sur TiO₂ (100, 200, 300mg) pour obtenir le B_M_T, L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de chrome hexa valent à 15 mg/L à pH naturel (pH=5). Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, le mélange a été irradié pendant 120 min par la lumière (visible et solaire). Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant analysé à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis, le taux de photo-réduction est calculé par la relation :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.III. A.1})$$

b. L'effet de la température de traitement thermique du matériau

Le test consiste à déterminer la température optimale de calcination de matériau pour une meilleure activité photo-catalytique. Le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle à différentes températures (0,200, 300 et 400°C) pendant 2 heures. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau et 100mL de solution de chrome (VI) comme précédemment.

III.A.3. Photo-réduction de chrome (VI) par le matériau synthétisé B_M_T

III.A.3.1.Cinétique d'adsorption

En photo catalyse, l'adsorption est une étape initiale qui précède la réduction photo catalytique des composés inorganiques en solution aqueuse. Il s'agit d'un transfert de masse de la phase liquide ou gaz vers un solide et qui provoque une diminution plus ou moins importante de la concentration du composé en solution.

Dont le but d'étudier la cinétique d'adsorption de chrome (VI) par le B_M_T, 100 mL d'une solution de 25 mg/L en chromates et 0,1 g de matériau ont été mis sous agitation à l'abri de la lumière à pH naturel (pH=6,02) et à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 90min puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en Cr(VI) dans les surnageant, après complexation au diphénylcarbazine, sont analysées à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

III.A.3.2.Isotherme d'adsorption

L'efficacité photo catalytique dépend de plusieurs paramètres parmi eux, la surface de photo catalyseur et ses propriétés de sorption. Chaque matériau possède sa propre capacité d'adsorption vis-à-vis de soluté.

Dans la perspective d'évaluer la quantité adsorbée sur le catalyseur, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant un mélange de solution de Cr(VI) à différentes concentrations initiales. Les solutions sont agitées pendant le temps optimum, puis centrifugées. La concentration résiduelle en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

III.A.3.3. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)

a. En absence du catalyseur: photolyse directe

L'effet de l'absence de photo-catalyseur a été réalisé sous irradiation de la lumière visible et solaire. Cette étude a été effectuée dans un bécher de 250 mL contenant 100 mL de solution de Cr(VI) à 5 mg/L en absence du catalyseur à pH acide et à température ambiante. Des prélèvements environ 5 ml sont effectués à des temps réguliers pendant 120 min, centrifugés et les concentrations résiduelles en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

b. En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) en présence du catalyseur sous les deux irradiations visible et solaire avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différente concentration en Cr(VI) comprise entre 15 et 40 mg/L à un pH naturel (pH=6,02) et à température ambiante.

Un échantillon est d'abord, prélevé de chaque concentration, pour confirmer la valeur de sa concentration initial ($t=-30\text{min}$), ensuite, la solution est laissée sous agitation à l'abri de la lumière, en contact de matériau, pendant 30 minutes jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Après cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé ($t=0\text{min}$). Le suivi de la réduction photo-catalytique de Cr(VI) sous les deux irradiations est réalisé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers jusqu'à 120 min. Après centrifugation des échantillons prélevés, les concentrations résiduelles en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

III. A.3.4. Effet du pH de la solution

L'effet du pH de la solution sur la cinétique de photo-réduction du Cr(VI) a été réalisé sous la lampe visible dans un milieu acide (pH=3), et dans un milieu basique (pH=9) pour une concentration de Cr(VI) de 15mg/L, en maintenant le rapport solide/solution de 1 g/l. Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant des solutions diluées à 0,1 M de HCl ou NaOH.

III. A.3.5. Etude de la réutilisation du matériau

Les expériences de réutilisation de photo catalyseur dans la photo-réduction de Cr(VI) ont été effectuées avec une concentration initiale en Cr (VI) de 15mg/L, à un pH de 6.02, et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Après irradiation de 120min de la lumière visible,

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

le photo-catalyseur séparé par centrifugation, séché à 60°C pendant une nuit, puis il a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 15 mg/L (pH=6.02) de Cr(VI) dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de quatre fois.

Partie B: Résultats et discussions

III.B.1. Optimisation des paramètres de synthèse

III.B.1.1. L'effet de masse de support B_M/TiO₂

L'efficacité de l'activité photo catalytique des matériaux préparés en fonction de support de B_M sur le TiO₂ est tracée sous forme d'histogramme dans la figure III-B-2. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau dont la masse du support B_M_550°C dans de TiO₂ est de 200mg. En effet, des taux de photo réduction de 62,15, 95,97, 99,98, et 87,93% ont été obtenus avec B_M_550°C, B_M_100/TiO₂, B_M_200/TiO₂, et B_M_300/TiO₂ respectivement.

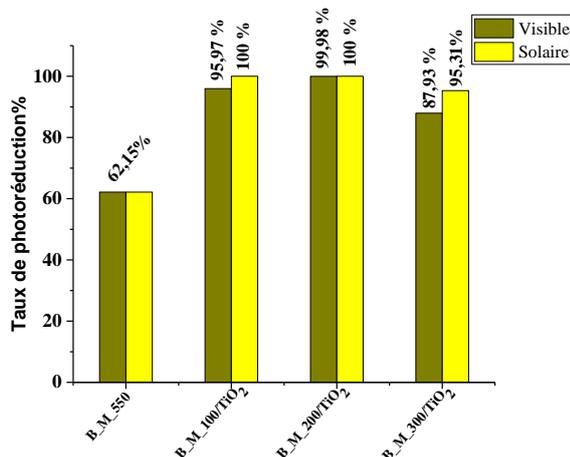


Figure III-B 1: Effet de masse de support sur le taux de la photo-réduction de Cr (VI) à 15 mg/L.

D'après les résultats de l'optimisation de masse de support B_M_550°C, la suite de l'étude de l'application sous irradiation de la lumière visible et solaire a été réalisée avec le matériau B_M_200/TiO₂ qui est noté B_M_T.

III.B.1.2. L'effet de la température de traitement thermique

L'efficacité photo-catalytique de B_M_T sous irradiation de la lumière visible et solaire en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'histogramme dans la figure III-B-2. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité est meilleur avec le matériau B_M_T non calciné (NC) par rapport à celui calciné à différentes températures.

En revanche, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la température de calcination, ainsi qu'une légère diminution a été observé dans l'irradiation de la lumière visible par rapport à celle du solaire. En effet, des taux de photo réduction du Cr (VI) de 98,34; 90,54; 58,25; et 26,74%, et des taux de 100; 98,18; 62,45; et 42,62% pour le visible et le solaire à différentes températures respectivement.

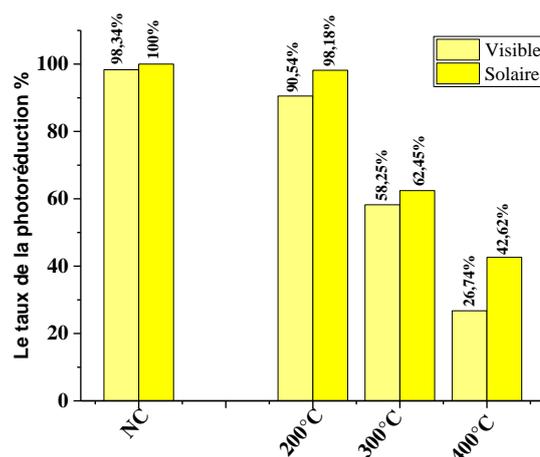


Figure III-B 2: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-réduction du Cr (VI) 15 mg/L sous irradiation de la lumière visible et solaire.

A cet effet, la suite de l'étude de l'application a été réalisée par le matériau B_M_T non calciné.

III.B.2. Cinétique d'adsorption

III.B.2.1. Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de Cr (VI) par le matériau B_M_T, sont tracés sous forme de graphe, et sont présentés dans la figure III-B-3. A partir de tracé, il en ressort que l'adsorption de Cr (VI) est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Cette rapidité est probablement due aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides.

De plus, la capacité d'adsorptions du matériau vis-à-vis le Cr (VI) est de 15,09 mg/g et ce pour une concentration initiale de 25 mg/L. Cette valeur est importante par rapport aux autres sorbants [73]. Ceci peut être dû à la différence entre les surfaces des matériaux.

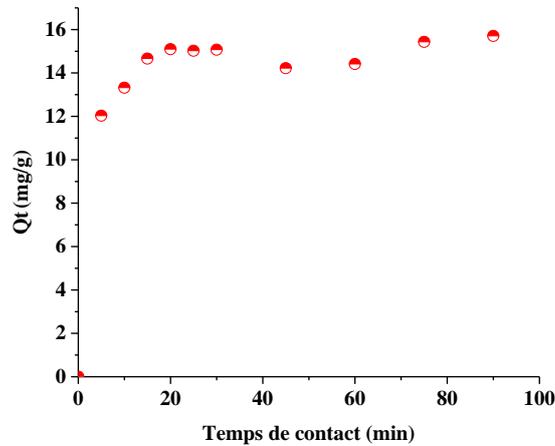


Figure III-B 3: Cinétique d'adsorption de Cr (VI) par B_M_T.

III.B.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques d'adsorption, ces derniers sont en générale des lois de cinétiques du premier ou du second ordre.

⇒ Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren est de la forme suivante:

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq.III. B. 1})$$

En intégrant l'équation III-B-1 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'équation:

$$\log_{10}(Q_e - Q_t) = \log_{10}Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq.III. B. 2})$$

Avec:

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté 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, t (min) le temps de contact.

⇒ Modèle cinétique du pseudo second-ordre

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

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

$$\frac{dq}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. B. 2})$$

Après intégration de l'équation (Eq. B. 2) on obtient une forme linéaire d'équation suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq. B. 3})$$

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

$K_e(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ la constante de vitesse apparente du second ordre; t (min) le temps de contact [62].

Les tracés des résultats d'adsorption de le Cr (VI) selon les deux modèles par B_M_T sont présentés dans les Figures III- B- 4.

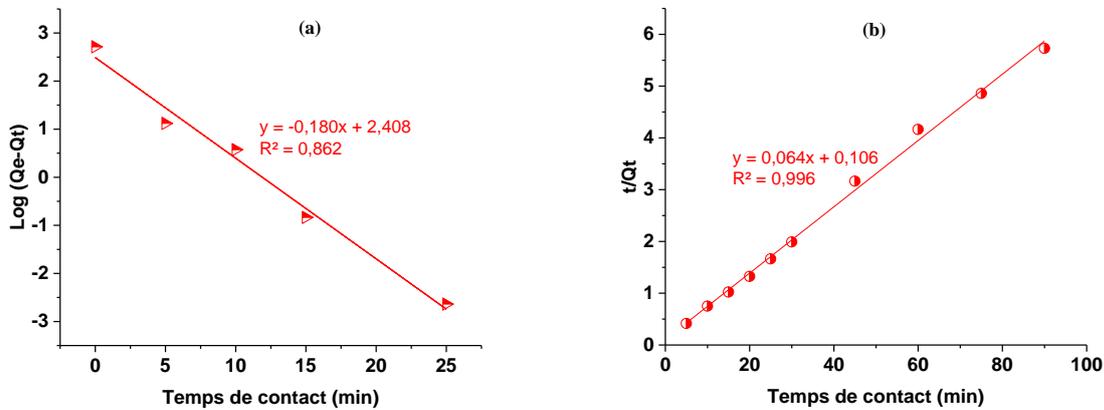


Figure III-B 4: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et pseudo-second ordre (b) à l'adsorption de Cr (VI) par B_M_T.

Les paramètres cinétiques des deux modèles déterminés à partir des tracés sont regroupés dans le tableau III-B-1. A partir des valeurs de coefficient de corrélation (R^2), les résultats de la cinétique d'adsorption sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les valeurs de R^2 du pseudo-second ordre sont supérieures à 0,98, de plus, la valeur de la quantité maximal adsorbée théoriquement est proche à celles de l'expérimentale.

Tableau III-B- 1: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de Cr (VI) par B_M_T.

Matériaux	Q_e (exp) mg/g	Pseudo-Premier ordre			Pseudo-Second ordre		
		K_1 (min^{-1})	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2	K_2 (mg/g.min)	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2
B_M_T	15,09	0,4145	255,85	0,8620	0,0386	15,26	0,9960

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

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

III.B.3. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est régie par des modèles mathématiques 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'adsorbat et à température constante représente l'isotherme d'adsorption.

La figure III-B-4 représente les résultats de l'isothermes d'adsorptions de Cr (VI) par le B_M_T, il en ressort que le tracé suivent une isotherme de type I. A ce type d'isotherme plusieurs modèles d'adsorption peuvent être appliqués pour déterminer les paramètres d'adsorption en particulier la capacité d'adsorption du matériau utilisé. Parmi ces modèles, deux d'entre eux sont les plus utilisés, le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

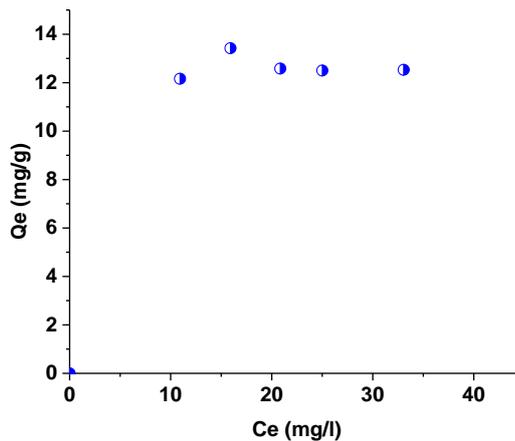


Figure III-B 5: Isotherme d'adsorption de Cr (VI) par le B_M_T.

➤ **Modèle de Langmuir**

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C}{(1 + b \cdot C)} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{C \cdot Q_m \cdot b} \quad (\text{Eq. III. B. 5})$$

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

Avec:

Q_m : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg g^{-1}), C : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/l).

b : constante d'énergie (L mg^{-1}).

En portant C_e/Q_e en fonction de C_e , une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/bQ_m$ est obtenue (Figure III-B-6 (a)), à partir du tracé de cette droite, les deux paramètres du modèle Q_m et b ont été déterminés.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et b , ont un sens physique. La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide, certains auteurs considèrent la constante b comme un coefficient de distribution du soluté entre le solide et la solution, et la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [74] : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

➤ **Modèle de Freundlich**

Permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par les équations suivantes:

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. III. B. 6})$$

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique:

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. III. B. 7})$$

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement [72].

En traçant $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K)$ est obtenue (Figure III-B-6 (b)).

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

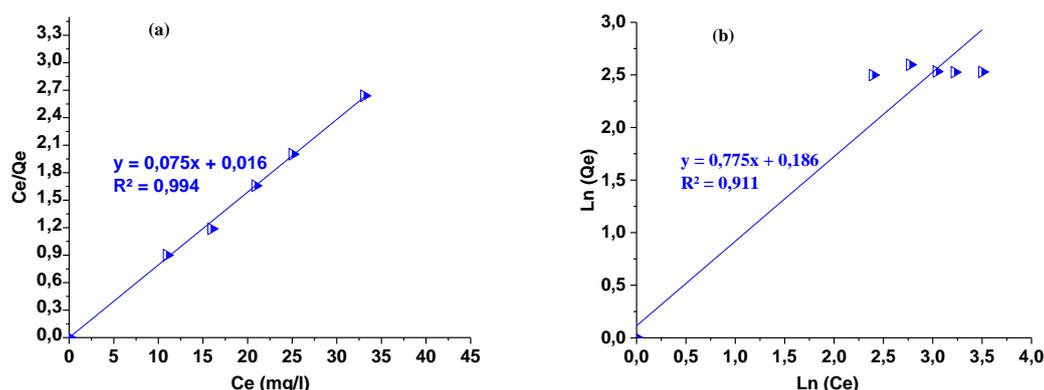


Figure III-B 6: Représentation des résultats d'adsorption de Cr (VI) par B_M_T selon le modèle de Langmuir (a) et Freundlich (b).

A partir des tracés linéaires, les paramètres des deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau III-B-2.

Tableau III-B- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de Cr (VI) par le B_M_T.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
B_M_T	1,2903	1,2044	0,9110	4,6882	13,33	0,9940

Les constatations faites à partir des graphes de la figure III-B-6 (a) et (b) révèlent que les résultats d'élimination de Cr(VI) par le B_M_T sont 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 ($R^2 > 0,98$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich. Il en ressort également du tableau III-B-6 que la capacité d'adsorption de B_M_T vis-à-vis le Cr (VI) est supérieure ce qui nous indique que le matériau possède une affinité de sorption vis-à-vis le chrome (VI).

III.B.4. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)

a) En absence du catalyseur: photolyse directe

La cinétique de la photo-réduction de Cr (VI) par photolyse direct dans le visible et le solaire pendant 120 minutes est présentée dans la figure III-B-7. Il apparaît à partir du graphe de cette figure que le Cr (VI) résiste bien aux irradiations de la lumière visible et solaire.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

En effet, un taux de photo-réduction de 18% et 23,10% a été obtenu après 90 minutes d'irradiation du visible et solaire respectivement. Ce faible taux de réduction est resté inchangé même après 120 minutes d'irradiation.

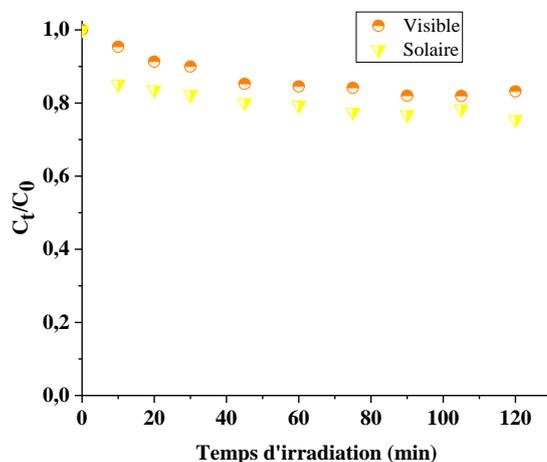


Figure III-B 7: Cinétique de la photo-réduction de Cr (VI) en absence du matériau:

($C_{i(\text{Cr(VI)})}=5\text{mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$, sous irradiation visible et solaire).

b) En présence du catalyseur

La cinétique de la photo-réduction de chrome (VI) par l'irradiation à la lumière visible et solaire pendant 120 minutes en présence de B_M_T est présentée dans la figure III-B-8. Il apparaît à partir du graphe que la concentration de Cr(VI) diminue probablement par réduction en Cr(III) sous l'irradiation de la lumière solaire par rapport à celle du visible. Le temps nécessaire pour sa réduction varie selon la concentration initiale. Notons que la photo-réduction de chrome (VI) par le B_M_T est plus rapide que celle observée pour d'autres matériaux à titre exemple le Bi-Zn-TiO₂ [19] et Bi-TiO₂-LV qui ont donné un temps réduction de 120min avec une concentration de 10 mg/l et en présence d'un agent réducteur.

Les observations tirées des graphes de la figure III-B-9 (a) et (b) sont: pour une concentration de 15 mg/L en Cr(VI), un taux de photo-réduction de 100% est obtenu avec la lumière solaire alors qu'avec la lumière visible ce taux est de 96,15% après 50 minutes d'irradiation ce taux n'a pas vraiment augmenté même après 120 minutes d'irradiation.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

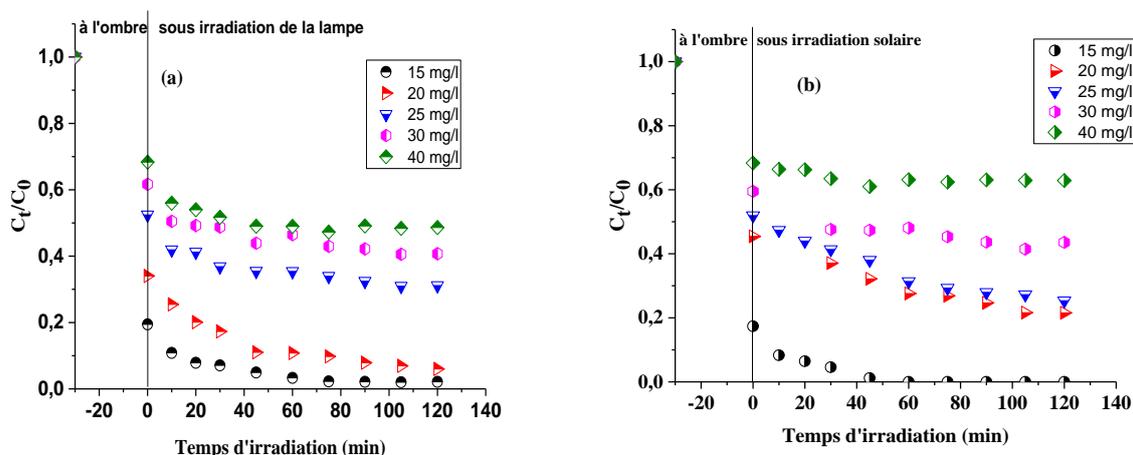


Figure III-B 8: Cinétique de réduction photo-catalytique de Cr (VI) en présence de B_M_T à différentes concentrations sous irradiation du visible (a) et solaire (b).

La comparaison de l'efficacité de la photo réduction de Cr (VI) est récapitulée sous forme d'histogramme dans la figure III-B-9.

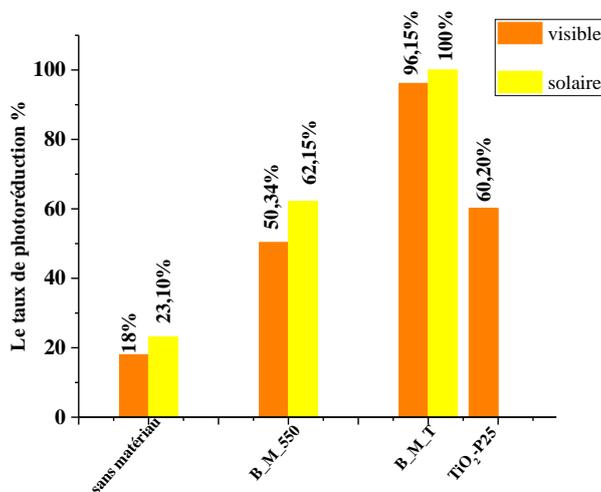


Figure III-B 9: Récapitulatif des résultats de photo-réduction de Cr(VI) par différents matériaux ($[Cr(VI)] = 15 \text{ mg/L}$, rapport solide/liquide=1 g/L, pH=6,02; temps d'irradiation sous lampes visible et le solaire =120 min).

c) Modélisation de la cinétique de photo-réduction

Selon plusieurs travaux La cinétique photo-catalytique réduction de la plupart des composés inorganiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (\text{Eq.III.B.8})$$

D'où, K_{app} (min^{-1}) Constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation III-B-8 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_{i,cor}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (\text{Eq.III.B.9})$$

Les résultats de la photo-réduction par B_M_T sont tracés selon le modèle linéarisé du pseudo-premier-ordre dans la figure III-B-10.

Pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur k_{app} a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée.

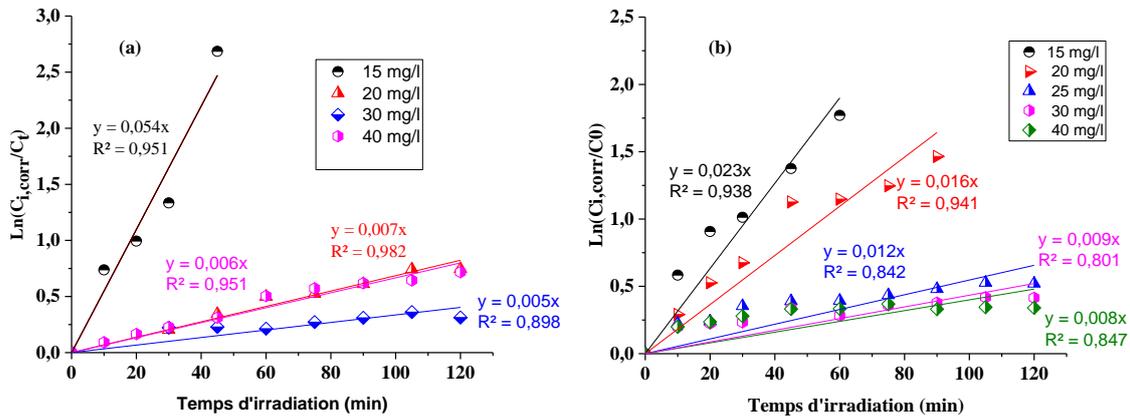


Figure III-B 10: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de Cr(VI) par B_M_T sous irradiation solaire (a) et visible (b).

Les résultats de la cinétique de la photo-réduction par le matériau B_M_T sous irradiation de la lumière solaire (a) et visible (b) à différentes concentrations initiales ont été tracés dans la forme linéarisée du modèle premier ordre et sont présentés dans la figure III-B-10. L'adéquation des résultats tracés avec le modèle linéarisé est vérifiée par les valeurs des coefficients de corrélation R^2 . Ainsi, à partir des équations des droites tracées, les valeurs de la constante cinétique apparente k_{app} , celles de la vitesse initiale r_0 et celles de R^2 sont regroupées dans le tableau III-B-3.

Il en ressort du tableau III-B-3 que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cr(VI) avec des valeurs de coefficient de corrélations (R^2) compris entre 0,801 et 0,982 pour les deux irradiations dans l'intervalle de concentration initial entre 15 et 40 mg/L.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

Tableau III-B- 3: Les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériau sur la photo-réduction de Cr(VI).

Matériaux	[Cr(VI)] _i (mg/L)	[Cr(VI)] _{i,cor} (mg/L)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
B_M_T Visible	15	2,9327	0,023	0,06739	0,938
	20	6,9276	0,016	0,11072	0,941
	25	13,8557	0,012	0,16644	0,842
	30	18,0137	0,009	0,16209	0,801
	40	27,0700	0,008	0,21656	0,847
B_M_T Solaire	15	2,6169	0,009	0,0234	0,951
	20	8,7652	0,006	0,0525	0,982
	30	13,4519	0,003	0,0552	0,892
	40	18,4338	0,002	0,0557	0,951

[Cr(VI)]_i: Concentration initiale en Cr(VI).

[Cr(VI)]_{i,cor}: Concentration initiale corrigée en Cr(VI).

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de la réduction photo-catalytique de la solution de chrome (VI) pour le B_M_T est représenté sur la figure III-B-11. Les courbes de la figure indiquent que, la vitesse initiale de réduction augmente avec l'augmentation de la concentration de solution de chrome (VI).

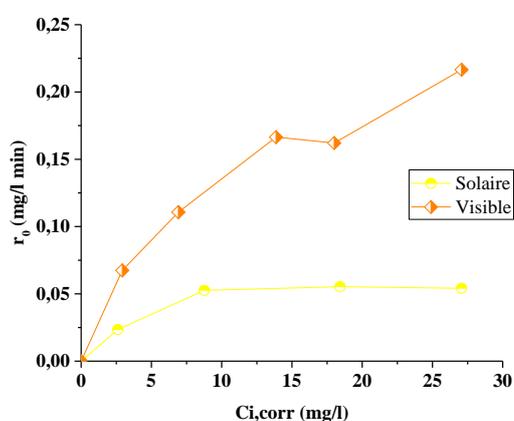


Figure III-B 11: Profil de la vitesse initiale de la réduction photo-catalytique de Cr(VI) par B_M_T en fonction de sa concentration initiale corrigée.

L'adéquation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood a été vérifiée par le tracé de l'inverse de la vitesse initial $1/r_0$ en fonction de l'inverse de la concentration initiale $1/C_0$ (figure III-B-12). Les graphes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/r_0$ et $1/C_0$ avec le matériau B_M_T dans les deux cas (visible, et solaire) avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,989 et 0,967 respectivement. Les pentes de ces droites correspondent à

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

$1/(K_{L-H}K_{ads})$ et les ordonnées à l'origine à $1/K_{L-H}$. ont été déterminés et leurs valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau III-B-4.

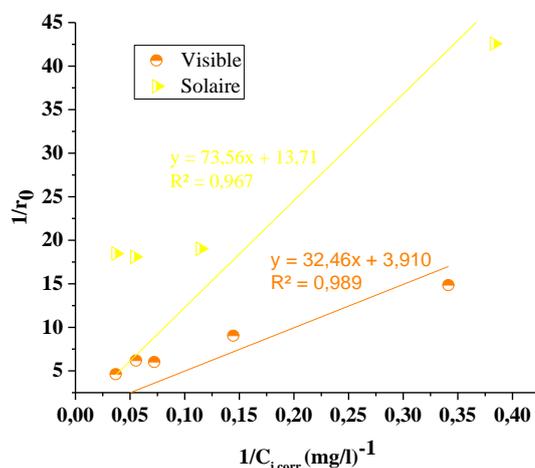


Figure III-B 12: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de chrome (VI) par B_M_T sous irradiation visible et solaire.

Tableau III-B- 4: Constantes du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour le B_M_T.

Matériaux	$K_{L-H} \text{ (mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$K_{ads} \text{ (l mg}^{-1})$	R^2
B_M_T visible	0,2557	126,91	0,989
B_M_T Solaire	0,0729	1008,2	0,967
W-ZnO_450 (thèse doctorat)	0,218	0,874	0,998

Les valeurs de K_{L-H} sont $0,0729 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour le solaire et $0,2557 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour le visible par B_M_T. En comparant ces constantes cinétiques, il en ressort que la vitesse de la photo-réduction de Cr(VI) par B_M_T dans le visible est trois fois plus rapide que celle dans le solaire, en comparant avec d'autres matériaux qui ont été déjà appliqués dans d'autres travaux de doctorat comme par exemple W-ZnO_450 [75].

III.B.5. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)

Les résultats de la photo-réduction du Cr(VI) sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont reportés dans la figure III-B-13. D'après cette figure, il est évident que le

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de réduction du Cr(VI). Le taux de réduction du Cr(VI) est maximum (100%) pour un pH acide (pH=3), après 60 min d'irradiation, cependant, ce taux diminue durant la même période à pH=6,02 (97,41%), et diminue légèrement à pH neutre (pH=9) (94,56%). Ce résultat peut être expliqué probablement par deux raisons:

1. Le potentiel standard de réduction de Cr(VI) au Cr(III) varie de 1,32 V à pH 0 jusqu'à 0,38 V à pH 7[19].
2. La charge de la surface du photo-catalyseur change en fonction du pH, elle est probablement chargée positivement à pH acide ce qui peut expliquer l'attraction électrostatique entre les ions chromates et la surface de B_M_T.

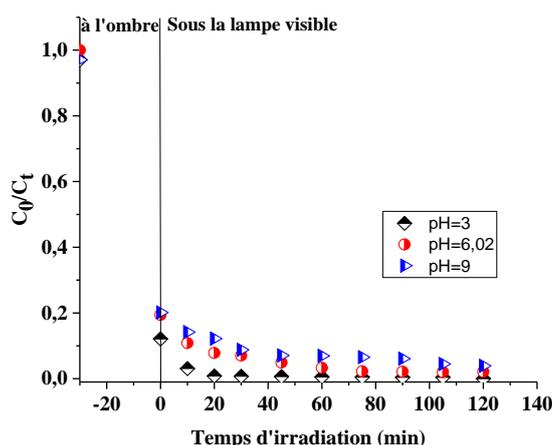


Figure III-B 13: Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par le B_M_T sous irradiation de la lampe visible.

III.B.6. Etude de réutilisation du photo-catalyseur

La stabilité du photo-catalyseur a été vérifiée par l'efficacité photo catalytique en fonction du nombre de réutilisation sur la réduction du chrome (VI) dans les mêmes conditions pendant 120 min pour chaque utilisation. À partir de la troisième utilisation (**figure III.B.14**), le matériau commence à perdre légèrement de son efficacité. En effet, des taux de 98,34, 97,41, 83,54, 72,66% respectivement.

Chapitre III: photo-réduction du chrome (VI) sous la lumière visible et solaire par un matériau composite.

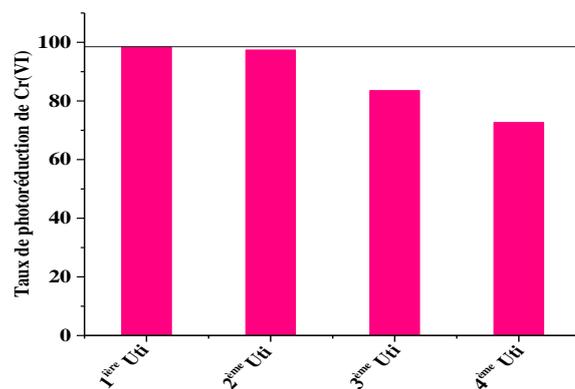


Figure III-B 14: Réutilisation et stabilité de B_M_T.

Concluision générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif de l'étude de l'élimination d'un métal lourd présent dans l'eau par un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme une nouvelle technique développée. La photo catalyse hétérogène s'avère l'une des alternatives les plus prometteuses pour la réduction des métaux lourds grâce à son utilisation des semi-conducteurs comme photo catalyseurs. Ainsi, cette recherche a comporté deux volets. Le premier s'est axé sur la préparation du matériau semi-conducteur B_M_T afin de développer des semi-conducteurs applicables dans le domaine visible et le deuxième sur l'application du matériau synthétisé dans la photo-réduction de chrome (VI) le métal lourd choisi comme polluant largement employées dans l'industrie chimique, et les laboratoires. En utilisant deux types d'irradiations (artificielle et naturelle) . Les résultats obtenus montrent que le procédé d'oxydation avancée permettent de réduire efficacement le Cr (VI), ils ont prouvés que :

- ✓ La réduction photo catalytique de chrome (VI) est corrélée à l'adsorption de ce polluant sur le catalyseur, la cinétique d'adsorption de Cr (VI) par le B_M_T est de pseudo-second ordre et le temps d'équilibre d'adsorption est de 30 minutes.
- ✓ Dans l'étude photo catalytique, les résultats ont montré l'inefficacité de la lampe visible et de soleil en absence de matériau sur la photolyse de polluant étudié. Alors que la présence de matériaux composite révèle la photo-réduction car il est très actif dans les deux irradiations avec une efficacité de 100 % et 96.13% dans le solaire et le visible respectivement, comme il présentait une bonne et longue stabilité après trois utilisations sous la lumière visible.
- ✓ Le processus de réduction suit une cinétique apparente d'ordre 1.
- ✓ La photo-réduction dépend de la concentration initiale en Cr(VI). La vitesse initiale de réduction photo catalytique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant
- ✓ Le pH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure à des valeurs de pH acide.
- ✓ La photo catalyse hétérogène avec les technologies solaires bénéficie de nombreux atouts : le soleil fait intervenir une source d'énergie inépuisable, gratuite et non polluante.

Références bibliographiques

- [1] B. I. Chihab eddine, B. M. Bachir, élimination des métaux lourds des effluents industriels par des zéolites de types FAU, mémoire de master, université Kasdi-Merbah Ouargla, 2019.
- [2] F. Edeline, traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau, n° 565. 5^{ème} éd, CEDEDOC, 1993.
- [3] M. Dina, étude des méthodes de synthèse et les caractéristiques des matériaux utilisés en photo catalyse, mémoire de master, université. MSB Jijel, 2020.
- [4] P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot, récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, éditeur lavoisier, ouvrage, 1997.
- [5] S. Traore, mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation: le cadmium, le cuivre et le plomb, thèse d'état, faculté de médecine de pharmacie et d'odontostomatologie de BAMAKO, 2007.
- [6] D. Huynh, impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique, thèse de doctorat, université de Paris Est- France, 2009.
- [7] M. G. Miquel, les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé, rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France,2001.
- [8] F. Belaib, étude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption, application à la silice et à certains matériaux naturels, thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine, 2006.
- [9] N. Narimane, étude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée : analyse cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, faculté des sciences exactes Sidi Bel-Abbès, 2018.
- [10] M.L. Berrow, J.C. Burridge, distribution and effects of metal compounds on plants in metals and their compounds in the Environment, éd.E.Merian, p.399-410, 1997.

- [11] K.Lampera, caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs périurbains, thèse de doctorat, ingénierie de l'environnement, école centrale de Nantes (ECN), 2009.
- [12] E.Malayeri, décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes, thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Nancy, 1995.
- [13] J.Ui, S. Kitamura, mercury in the adriatic, marine pollution, bulletin, p. 56-58, 1971.
- [14] A.Tatangelo, optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces, thèse de doctorat, école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [15] B. Nisrin, évaluation de l'activité insecticide et antibactérienne des plantes aromatiques et médicinales Marocaines : extraction de métabolites secondaires des champignons endophytiques isolés de plantes marocaines et activité anticancéreuse, thèse de doctorat, université V.AGDAL, 2013.
- [16] J. Yoon G. Amy, J. Chung, J. Sohn et Y. Yoon, removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes, *Chemosphere*, Vol.77(2). p. 228-35, 2009.
- [17] S. A. Mousavi Rad, S. A. Mirbagheri et T. Mohammadi, using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution, world academy of science, engineering and technolog, international journal of chemical and molecular engineering, vol:3, n°:9, 2009.
- [18] D.Yassine, étude des éléments traces métalliques persistants dans des boues des stations d'épuration à boues actives, mémoire de master, école nationale d'hydraulique-Arbaoui Abdellah, 2014.

- [19] B.Bahia, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo-catalyse, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2015.
- [20] W.Glaze, J.Kang, D.H.Chapin, the chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, ozone science et engineering, 335-352, 1987.
- [21] L.Amani, B.Leila, contribution à l'étude de l'adsorption et la photodégradation solaire de deux colorants cationiques, mémoire de master, université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel, 2021.
- [22] B.Hassina, B.Ghania, étude de la dégradation photo catalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO_2 /zéolithe, mémoire de master, université A.Mira,Bejaia, 2013.
- [23] T.Souhaila, études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir", sciences de la terre, université Paris-Est, 2011.
- [24] R.Andreozzi, V.Caprio, A.Insolaet ,R. Marotta, advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, catal today 53, 51-59, 1999.
- [25] M-C.Nadia, G.Crini, eux industriels contaminés, réglementation paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants, presses universitaires de Franche-Comté, 2017.
- [26] 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.
- [27] Y.Sun , J.Piganatello, J.Evidence ,for a surface dual hole radical mechanism in the TiO_2 photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, environmental sciences et technology, 29, 2065-2072, 1995.
- [28] Ch.Ahlem, photo dégradation catalytique d'un produit pharmaceutique en présence d'une dolomie modifiée, mémoire de master, université de Mostaganem, 2021.

- [29] E.Abdelkader, élaboration et caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à jonctions hétérogènes de type p-n : application à la photo catalyse pour la dépollution, thèse de doctorat, USTO.MB, 2014.
- [30] H.A.Haddour Sihem, utilisation de photo catalyseurs de type pérovskite La FeO₃ pour la dégradation photo catalytique des résidus pharmaceutiques : application pour la dégradation de l'ibuprofène, mémoire de master, université A. MIRA Bejaia, 2020.
- [31] G.P.Atheba, traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé, thèse de doctorat, université Paul Verlaine Metz, 2009.
- [32] M.Guisnet, C.Naccache, catalyse hétérogène, techniques de l'ingénieur, J 1250 vol2, 2004.
- [33] N.Serpone, V.Emeline, suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, international journal of photoenergy, 93-131, 2002.
- [34] W.Remache, dégradation photochimique de dérivés phénoliques chlorés sur des supports inorganique chromophores en solution aqueuse, thèse de magister, université Mentouri-Constantine ,2011.
- [35] S. Chergui – Bouafia ,R. Alloune, procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: principe et applications, revue des énergies renouvelables ICRES-07 Tlemcen,163 – 170, 2007.
- [36] G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Foucault, O. Zahraa, cinétique et catalyse, tec&doc la voisier, 1996.
- [37] M.L.Herrera Cohen, oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photo catalyse hétérogène, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2004.
- [38] A.Atyaoui, élaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nano tubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [39] P.Arnaud, chimie physique, 5^{ème} édition, 2001.

- [40] B. Boutra, contribution de la photo catalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieux aqueux, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2019.
- [41] D.F.Ollis, E.Pelizzetti, N.Serpone, photocatalyzed destruction of water contaminants, *environmental sciences et technology* ,25, p. 1523, 1991.
- [42] R.Paul, l'actualité chimique, n° 308-309, mai-juin 2007.
- [43] Wu et al, molecular doping enabled scalable blading of efficient hole-transport-layer-free perovskite solar cells, 2018.
- [44] Ali et al., pathogenesis-related proteins and peptides as promising tools for engineering plants with multiple stress tolerance, 2018.
- [45] R.Marschall, semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *advanced functional materials*, 24.2421-2440, 2014.
- [46] V.Guillaume, procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photo catalytique : application aux COVs, thèse de doctorat, Nancy-Université,2008.
- [47] S.C.Ameta, R.Ameta , J.Vardía, Z.Ali , photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76, 281-287, 1991.
- [48] S. Malato, P.Fernandez-Ibanez, M.I.Maldonado, J.Blanco, W.Gernjak, decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *catalysis today* ,147. 1–59, 2009.
- [49] A.Rosset, synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photo catalyse solaire, thèse de doctorat, université de Perpignan, 2017.
- [50] J.M.Herrman ,environmental photocatalysis: perspectives for China. *journal of science China chemistry*, vol 53, p 1831- 1843, 2010.
- [51] S.cacchi, G.Bouchy, M.Foucaut.J, F.Zahraa, cinétique et catalyse technique & documentation, coll. génie des procédés de l'école de Nancy, 2^{ème} éd, 2011.

- [52] J.Simon, C.Dauby, B.Nonet, évaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), journal Scientifique des ISILF, n°22, 2008.
- [53] J.Acero., J.Benitez., M.Gonzalez., R.Benitez., kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems, Ind. journal of eng. chem. res, vol 41, 2002.
- [54] K.Ioannis Konstantinou, A.Triantafyllos Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review, applied catalysis environmental 4. 1–14, 2004.
- [55] B.Ohtani, preparing articles on photocatalysis - beyond the illusions, misconceptions, and speculation, chemistry letters, vol 37, 2008.
- [56] A.Piscopo, Didier Robert, Jean Victor Weber, influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I: effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, université de Metz, IUT, 2001.
- [57] H.F.M.Haoua, synthèse et caractérisations d'un semi-conducteur dopé : application photocatalytique sous le soleil, mémoire de master, université de Mostaganem, 2020.
- [58] H.Yoneyama, Y.Yamashita, H.Tamura, heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts, Nature, 282.817-818, 1979.
- [59] S.Imane, étude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, thèse de doctorat, université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2014.
- [60] M.Meriem, synthèse et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de bismuth : application à l'adsorption et la photocatalyse, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2020.
- [61] K. Shimura, H.Yoshida, heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, energy & environmental science, 4 2467-2481, 2011.
- [62] J.M.Herrmann, from catalysis by metals to bifunctional photocatalysis topics in catalysis, 393 3-10, 2006.

- [63] T.Kawai, T.Sakata, photocatalytic hydrogen-production from liquid methanol and water, journal of the chemical society-chemical communications, 15, 694-695, 1980.
- [64] R.Julien, production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible; thèse de doctorat, université de Grenoble, 2013.
- [65] T.Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, nature, 277,637-638, 1979.
- [66] N.M.Mahoodi., L.Arami, N.Y.Limae, N.S.Tabrizi, decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, journal of chemical engineering, vol 112, 2005.
- [67] R.Masson, matériaux photocatalytiques structurés à base de mousse salvéolairesde β-SiC : applications au traitement de l'air, thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2012.
- [68] R.Huchon, activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports «médiats »: application à la conception d'un photo réacteur pilote, thèse de doctorat, université de Lyon I, pp 235, 2006.
- [69] M.Aramo, M.Nameni, M.R.Alavi Moghadam, adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran, international journal of environmental science and technology, 2008.
- [70] X.Pang, K.Gao, A.Alex Volinsky , microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings, Cambridge university , pp. 3531 - 3537, 2011.
- [71] M.T.Ikhllass, étude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat, université de Tunis El-Manar, 2012.
- [72] D.Amer, B.Basma, étude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée, mémoire de master, université A. Mira-Bejaia, 2017.
- [73] B.Aicha, B.Benguerrecha, étude comparative entre Bi-TiO₂-LV et TiO₂-P25 dans l'élimination photocatalytique de chrome hexavalent, mémoire de master, université de Mostaganem, 2018.

[74] P.C.Hiemenz, principales of colloid and surface chemistry, éd.Marcel Dekker, New York, 353-419, 1986.

[75] B.Imane, contribution à l'élimination d'un polluant organique a partir d'une solution aqueuse par la photo catalyse hétérogène, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2020.