



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق

Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous irradiation de la lumière visible et solaire

Présenté par

1-BENDENIA Malika

2-KHEDIM Abdennour

Soutenu le : 18/06/2023 devant le jury composé de :

Présidente : HENTIT Hafida Professeur Université de Mostaganem

Examinatrice : BENYAMINA Imane MCB Université de Mostaganem

Encadrant : BENALIOUA Bahia MCB Université de Mostaganem

Co encadrant : CHERIEF Mohamed Doctorant Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

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 sien de laboratoire de recherche de valorisation des matériaux de la faculté des sciences et de la technologie à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Sous la direction du professeur **BENTOUAMI Abdelhadi**. 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 ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont à mon encadreur Madame **BENALIOUA Bahia** Maitre de conférences « B » à l'université de Mostaganem qui à accepter 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.

Je tiens à remercier Madame **HENTIT Hafida** professeur au département de physique à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidente le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame **BENYAMINA IMANE** maitre de conférence « B » à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'être membres de jury de ce travail.

Je remercie également Monsieur **CHERIEF Mohamed** Doctorant 4^{ème} cycle au laboratoire de recherche de valorisation des matériaux comme Co-encadrant pour son grand aide sur le plan expérimentale et pour sa contribution importante lors de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements particuliers s'adressent à **M^{me} DAOUD Meriem** et tout le reste des membres du laboratoire.

Enfin, je remercie toute personne qui de près ou de loin à contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à

*A Ma chère maman et mon cher papa qui m'ont toujours encouragé,
soutenu et aidé à réaliser mes rêves.*

A mes frères YACINE ET YOUNES

A ma sœur MEN

A mes chers amis : FARAH,

REDA, CHERIF, AHMED ET

BISEL.

Et à tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail.

MALIKA

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

*A ma chère maman et mon cher papa qui m'ont toujours
encouragé, soutenu et aidé à réaliser mes rêves.*

A mes frères : SEFFEDDINE, ABDELMADJID

A mes sœurs : HADJER, BATOU

*A mes chers amis : ACHO, SIDOU, NASSIM,
AMINE, MOHAMED, SALIM, SELMA,
OUSSAMA, FAROUK, ABDEREBAK, DJAHID,
ABOUBAKRE, ZINOU, MOKHTAR, CHAOUKI,
KHALIL, HAMID, LIME, CHAHMEZ, MESS,
CHEIKH TOUATI KHALI*

Et à tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail.

ABDENOUR

TABLE DE MATIERE

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Notions sur la catalyse, les catalyseurs et les domaines d'application	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. La catalyse	4
I.3. Le catalyseur	4
I.3.1. Les propriétés et caractéristiques du catalyseur	4
I.3.1.1. L'activité	4
I.3.1.2. La sélectivité	4
I.3.1.3. La stabilité.....	4
I.3.1.4. Régénérabilité	5
I.3.1.5. Le prix	5
I.4. Classifications des réactions catalytiques	5
I.4.1. Catalyse homogène	5
I.4.1.1. Le principe	5
I.4.1.2. Mécanismes réactionnels	6
I.4.2. Catalyse hétérogène	6
I.4.2.1. Mécanismes réactionnels	6
I.4.3. Catalyse enzymatique	7
I.5. Classification selon la réaction activée	7
I.6. Les domaines d'application de la catalyse.....	8
I.6.1. La catalyse dans l'industrie.....	8
I.6.2. La catalyse et l'environnement	8
I.6.3. La catalyse dans la chimie minérale	9
I.7. Conclusion	9
Chapitre II : Généralités sur la photocatalyse hétérogène et les réacteurs photo catalytiques .	11
II.1. Introduction	11
II.2. Généralités et principe de la photocatalyse hétérogène	12
II.3. Domaines d'application de la photo catalyse	15
II.3.1. Application environnementale.....	16
II.3.1.1. Traitement de l'eau	16
a) <u>Polluants organiques</u>	16
b) <u>Polluants inorganiques</u>	16
II.3.1.2. Traitement de l'air	16
II.3.1.3. Traitement antibuée	16
II.3.1.4. Traitement autonettoyant	17

TABLE DE MATIERE

II.3.2. Applications énergétiques.....	17
II.3.2.1. Production d'hydrogène	17
a. A partir d'un alcool	17
b. A partir de l'eau (H ₂ O).....	17
II.3.2.2. La réduction de CO ₂	17
II.4. Les avantages et inconvénients de la photo catalyse	18
II.4. Réacteurs photo catalytique	18
II.4.1. Les différents types de réacteur photo catalytique	18
II.4.1. Réacteurs photo catalytiques avec lumière artificielle	19
II.4.1.1. Réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale).....	19
II.4.1.2 Les réacteurs à irradiation externe	19
II.4.1.3. Réacteurs Solaires.....	19
Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire	20
III.1. Introduction	20
Partie A : Matériels et méthodes	21
III.A.1. Matériels utilisés.....	21
III.A.1.1. Spectrophotomètre UV-Visible	21
III.A.1.2. Réacteur et source d'irradiation	21
A. Réacteur à lampe visible	21
B. Réacteur solaire	21
III.A.2. Réactifs et produits	21
III.A.2.1. Le polluant étudié : La Rhodamine B	21
III.A.2.2. Caractéristiques physico-chimiques de la rhodamine B :	22
III.A.2.3. Synthèse de matériau B_M_T2	22
III.A.2.3.1. Etude préliminaire	23
A) L'effet de masse de support B_M	23
B) L'effet de la température de traitement thermique de matériau	24
C) Le choix du polluant.....	24
III.A.3. Photo dégradation de la rhodamine B par le matériau synthétisé B_M_T2.....	24
III.A.3.1. Cinétique d'adsorption	24
III.A.3.2. Isotherme d'adsorption.....	24
III.A.3.3. Cinétique de la photo-dégradation	25
A. En absence du catalyseur : photolyse directe	25
B. En présence du catalyseur	25
III.A.3.4. Identification des espèces responsable à la photocatalyse	25
III.A.3.5. Etude de réutilisation de photo catalyseur.....	25

TABLE DE MATIERE

Partie B: Résultats et discussions	26
III.B.1. Etude préliminaire	26
III.B.1.1. L'effet de masse de support B_M.....	26
III.B.1.2. L'effet de la température de traitement thermique	27
III.B.1.3. Le choix du polluant	27
III.B.2. Photo dégradation de la rhodamine B par le matériau synthétisé B_M_T2	28
III.B.2.1. Cinétique d'adsorption	28
a) Détermination du temps d'équilibre.....	28
b) Modèles Cinétiques.....	29
III.B.2.2. Isotherme d'adsorption	31
a) Modèle de Langmuir	31
b) Modèle de Freundlich.....	31
III.B.2.3. Cinétique de la photo-dégradation de la rhodamine B	33
a) En absence du catalyseur: photolyse directe	33
b) En présence du catalyseur	33
c) Modélisation de la cinétique de photo-dégradation	34
III.B.3. Identification des espèces responsable à la photocatalyse.....	38
III.B.4 L'étude de la réutilisation du photo catalyseur.....	38
Conclusion Générale	40
Références bibliographiques	42

Introduction Générale

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

La photocatalyse hétérogène diffère de la catalyse en ce que le rayonnement solaire ou artificiel doit être appliqué à un catalyseur solide pour le rendre actif. La principale caractéristique des semi-conducteurs (photo catalyseurs) est de présenter des transitions d'énergie entre leur bande de valence (BV) et leur bande de conduction (BC) également appelées transitions de bande interdite. L'adsorption de photons d'énergie au moins égale à cet écart amène les électrons à occuper des orbitales vides dans la bande de conduction, créant des paires électron-trou. Les électrons et les trous ainsi formés vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur, générant des espèces radicalaires. Celle-ci sont gouvernées par des réactions redox.

Les photo catalyseurs actuels sont généralement actifs dans la région UV (qui représente 4% de la lumière du soleil) et ne sont donc pas assez efficaces pour une utilisation industrielle. C'est pourquoi diverses techniques et matériaux ont été essayés et testés pour améliorer l'efficacité des photo catalyseurs et ainsi augmenter la production d'hydrogène ou réduire le temps nécessaire à la purification des eaux usées.

L'objectif de cette étude est de synthétiser un nouveau matériau semi-conducteur dans le but d'améliorer ces propriétés photo catalyseur, élargissant sa gamme spectrale dans le spectre visible, diminuant sa propriété colloïdale pour faciliter sa séparation de la suspension par décantation, et lui permettant finalement d'être utilisé pour le traitement de l'eau des déchets industriels, les colorants font partie des polluants les plus dangereux utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Ces pigments, tels que ceux utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et médicaux, en particulier dans l'industrie textile, peuvent être

difficiles à décomposer par des méthodes conventionnelles en raison de leur structure moléculaire complexe.

Dans cette chronologie des idées, pour vérifier les propriétés photo catalytiques de ce matériau, nous nous sommes intéressés à l'élimination des polluants organiques, plus précisément la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène sous irradiation de la lumière visible et solaire.

Ce mémoire se divise en deux parties décrites comme suit :

- Une partie théorique dans laquelle nous présentons l'étude bibliographique effectuée. Cette partie est subdivisée en deux chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique sur la catalyse, les catalyseurs et leur domaine d'application. Le deuxième chapitre est consacré à des généralités de la photocatalyse hétérogène et les réacteurs photo catalytique.
- Une partie expérimentale dans laquelle nous exposons les résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation d'un polluant organique qui est la rhodamine B (RHB) avec le procédé de la photocatalyse hétérogène.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats.

Chapitre I : Notions sur la catalyse, les catalyseurs et les domaines d'application

I.1. Introduction

Aujourd'hui l'industrie s'intéresse à la technologie et aux procédés plus efficaces et respectueux de l'environnement. Le secteur de la chimie ne fait pas exception, avec la croissance du développement et la nécessité de l'optimisation du rendement, il fait recourt à la catalyse. La catalyse vient du mot grec katalysis qui veut dire l'action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIXème siècle [1].

La catalyse est une action d'une substance appelée catalyseur, qui est considérée comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation ; il doit se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique [2].

Le catalyseur remplace une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée [3].

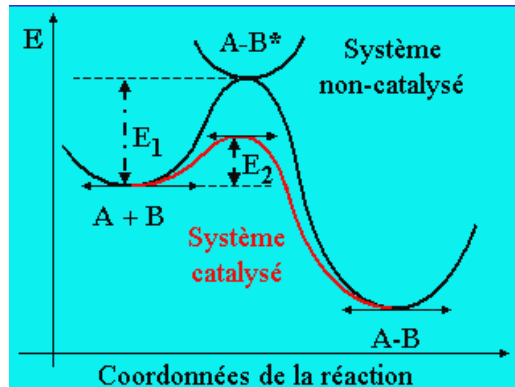


Figure. I 1 : Mesure de l'énergie d'activation d'un catalyseur.

Le système de la réaction I.1 est associé à une énergie d'activation E1



En présence d'une espèce catalytique C dans la même réaction, l'équation I.1 devient comme suit:



Cette réaction est effectuée avec une énergie d'activation $E2 < E1$ [1].

I.2. La catalyse

Le terme « catalyse » désigne un processus qui modifie la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. La notion de catalyse est intimement liée aux problèmes d'énergie. En effet, la catalyse a pour effet de diminuer l'apport énergétique nécessaire au déroulement d'une réaction chimique, et d'orienter les réactions chimiques pour les rendre sélectives [4].

Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse

I.3. Le catalyseur

On appelle un catalyseur toute substance qui augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Il permet donc d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du dispositif et n'a par conséquent aucun effet sur la constante d'équilibre [5].

I.3.1. Les propriétés et caractéristiques du catalyseur

D'une manière générale, le choix d'un catalyseur est basé sur les propriétés suivantes :

I.3.1.1. L'activité

Elle mesure la variation, positive ou négative, de la vitesse de la réaction provoquée par le catalyseur. La quantité de catalyseur ajoutée au système est généralement faible et le plus souvent sans rapport avec la stœchiométrie. Un catalyseur est alors très actif s'il est utilisé à très petites concentrations.

I.3.1.2. La sélectivité

Elle mesure la capacité d'un catalyseur à favoriser la réaction recherchée parmi les autres réaction possible, l'abaissement de l'énergie d'activation pourrait s'entraîner.

I.3.1.3. La stabilité

La stabilité est la durée pendant laquelle un catalyseur conserve ses propriétés catalytiques. Dans la réalité, son activité n'est pas constante. Les catalyseurs sont peu à peu modifiés par la réaction au mécanisme de laquelle ils participent. Ils perdent ainsi leur activité et parfois même de leur sélectivité. Cette perte peut également être provoquée par un empoisonnement du catalyseur par des substances qui bloquent les sites actifs, parfois de manière irréversible [6].

I.3.1.4. Régénérabilité

Tous les catalyseurs vieillissent, et doivent être traités pour récupérer une partie ou toutes leurs propriétés catalytiques lorsque leurs activités et leurs sélectivités diminuent. Les traitements les plus communs est la combustion du carbone, mais le récurage avec des gaz appropriés est aussi fréquemment utilisé pour éliminer des poisons réversibles. Quand le traitement n'inclut pas la combustion des dépôts carboniques, cela est souvent nommé le rajeunissement. Mais Il est important que le catalyseur conserve sa force mécanique lors des régénérations successives. La régénération thermique peut également être utilisée pour éliminer les dépôts formés sur un catalyseur hétérogène, ce qui réduit leur efficacité. Si la température de fusion est inférieure à la température de régénération.

I.3.1.5. Le prix

Du point de vue économique, le prix d'un catalyseur est un facteur très important, donc il faut avoir un catalyseur à durée de vie importante, régénérable et possédant une capacité à traiter le maximum de réactifs.

I.4. Classifications des réactions catalytiques

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :

- Catalyse homogène, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide) ;
- Catalyse hétérogène, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide) ;
- Catalyse enzymatique est un cas particulier où le catalyseur est une enzyme, mais elle entre aisément dans les deux catégories sus-citées.

La catalyse peut être aussi classée en fonction du mécanisme mis en jeu. Ainsi nous pouvons avoir :

- La catalyse acido-basique (générale ou spécifique) ;
- La catalyse d'oxydo-réduction ;
- La catalyse nucléophile ;
- La catalyse de transfert de phase.

I.4.1. Catalyse homogène

I.4.1.1. Le principe

En catalyse homogène les réactifs et le catalyseur se présentent sous la même phase. On retrouve beaucoup ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se

déroulent avec des réactifs mis en solution dans des solvants catalysés par des complexes eux aussi solubles.

I.4.1.2. Mécanismes réactionnels

Les mécanismes réactionnels de la catalyse homogène ne peuvent pas être simplement résumés. Cependant il existe dix étapes élémentaires pour les réactions impliquant des organométalliques, qui sont les catalyseurs dans le monde de la catalyse hétérogène. Ces dix étapes élémentaires ne forment en fait que 5 réactions puisqu'on peut avoir une réaction et sa réaction inverse ce qui définit donc deux étapes élémentaires. Toutes ces étapes élémentaires n'apparaissent pas toutes durant un mécanisme réactionnel, simplement certaines d'entre elles ont lieu dans ce qui est un cycle catalytique. Le cycle catalytique est la manière habituelle de présenter le mécanisme réactionnel. Certains mécanismes ne présentent que 3 étapes élémentaires quand d'autres en présentent 8 étapes.

Les étapes élémentaires se caractérisent par trois variables :

ΔVE : changement du nombre d'électron de valence de l'atome central (généralement un atome métallique) ;

ΔOS : changement de l'état d'oxydation de l'atome central ;

ΔCN : changement du nombre de coordination.

I.4.2. Catalyse hétérogène

I.4.2.1. Mécanismes réactionnels

La catalyse est dite hétérogène lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs. Les catalyseurs hétérogènes sont les plus utilisés dans l'industrie. La caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une capacité importante d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide. Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support avec une solution métallique, qui est généralement réduite sous courant d'hydrogène. On peut distinguer plusieurs étapes depuis le réactif jusqu'au produit désiré. Ces étapes sont schématisées dans la figure I.2 ci-dessous :

- ❖ Transfert externe des réactifs à travers la couche limite (interface fluide/solide) où il y a un gradient de concentration dans cette zone.
- ❖ Transfert interne des réactifs, c'est la diffusion dans les pores du grain catalytique
- ❖ Adsorption des réactifs sur les sites catalytique
- ❖ Réaction catalytique qui est une suite de réactions élémentaires sur les sites actifs

- ❖ Désorption des produits vers l'extérieur par les mêmes étapes en sens contraire (désorption, diffusion interne et externe) [7].

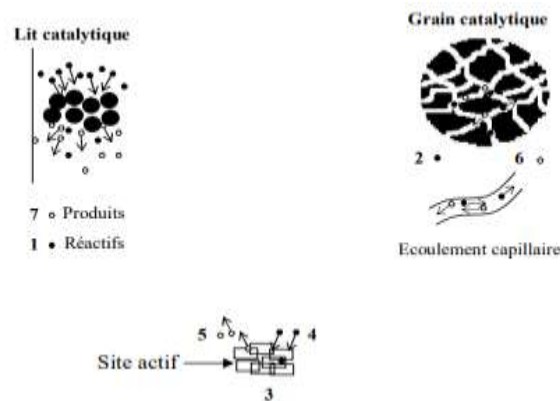


Figure.I 2 : Visualisation des étapes en catalyse hétérogène.

I.4.3. Catalyse enzymatique

Le domaine de la synthèse par catalyse enzymatique est encore florissant et prometteur. Les principaux avantages de cette méthode de synthèse sont l'absence de réactions parasites et la séparation simple des produits [8]. Les enzymes sont des protéines, elles sont très utilisées dans l'industrie agroalimentaire (conservation des aliments et des boissons, etc.), l'analyse médicale et la synthèse de médicaments [9]. Les étapes de mécanisme de la catalyse enzymatique sont schématisées dans la figure I.3 ci-dessous :

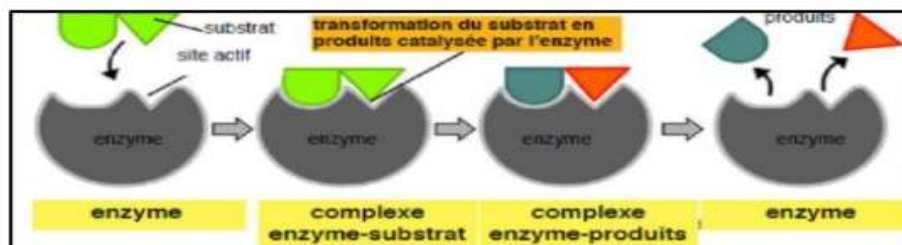


Figure.I 3 : mécanisme de catalyse enzymatique

I.5. Classification selon la réaction activée

a) Catalyse acide

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du catalyseur HA au substrat X [10].



Avec : HX^+ = produits ;

HA = catalyseur.

b) Catalyse basique

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du réactif XH vers le catalyseur considéré comme une base [10].



Avec : B = catalyseur ;

X^- = produits. Quant à la catalyse redox,

Son principe est basé sur le transport d'un électron de la phase réductrice vers la phase oxydante. Le transfert de plusieurs électrons est possible. Il est évident que la facilité de ce transfert sera liée à la différence du potentiel redox entre le catalyseur et les réactifs [11].

c) Catalyse d'oxydo-réduction

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons (le réducteur) à un composé pauvre en électrons (l'oxydant) est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant [12].

I.6. Les domaines d'application de la catalyse

I.6.1. La catalyse dans l'industrie

La catalyse est en développement à travers ses multiples applications. Elle est utilisée dans le domaine de la pétrochimie et la synthèse des grands intermédiaires chimiques, elle est devenue l'outil essentiel d'une chimie durable pour la production, avec un minimum de déchets de molécules, qui entrent dans tous nos produits de consommation.

La catalyse intervient dans tous les procédés de conversion des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) vers de nouveaux vecteurs d'énergie comme l'hydrogène ou le méthanol utilisables dans des piles à combustible pour la production d'électricité. Elle trouve un nouveau champ d'applications pour la production de biocarburants et de bioproduits à partir de ressources renouvelables [13], elles ont aussi de nombreuses applications industrielles, dans l'agroalimentaire, dans la pharmacie et l'automobile.

Ainsi, la catalyse est cruciale pour l'économie mondiale, elle nous permet de convertir les matières premières en produits chimiques et carburants précieux de manière économique et efficace [14].

I.6.2. La catalyse et l'environnement

Depuis la fin des années 1990, de nombreuses nations ont rendu obligatoire les moteurs à essence et/ou diesel pour faire face au nombre croissant de véhicules motorisés et pour réduire la pollution de l'air. Cependant, les véhicules sont plus nombreux et parcourent distances croissantes, et les catalyseurs ne traitent pas tous les polluants.

La catalyse joue un rôle majeur pour la protection de l'environnement. Elle permet de réduire la demande en énergie par l'optimisation des procédés et de minimiser la formation de déchets non valorisables. Elle est l'outil indispensable pour le traitement des gaz et particules toxiques émis dans l'atmosphère par les activités anthropogéniques et le traitement des

effluents toxiques tels que les composés organiques volatils et les oxydes d'azote. Elle participe de plus en plus à la dépollution et au recyclage des eaux industrielles, contribuant à la protection des milieux naturels.

Enfin, il semble que certains pots catalytiques vieillissent mal et puissent perdre une partie de leur contenu dans l'environnement. Outre que ces métaux sont précieux, ils peuvent polluer.

Les pots catalysés ont permis de diminuer les émissions de 3 polluants monoxydes de carbone (CO, toxique), oxydes d'azote (précurseurs de l'ozone) ainsi que des hydrocarbures imbrûlés (polluants et parfois mutagènes et cancérogènes), et indirectement du plomb (en favorisant les carburants sans plomb) [15]

- Parmi les procédés les plus récents en utilisant la catalyse dans le traitement de l'eau et l'air, sont les procédés d'oxydation avancés POA. Ces POA apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

I.6.3. La catalyse dans la chimie minérale

L'industrie « minérale » a bénéficié du développement de la catalyse et en particulier la catalyse hétérogène pour augmenter sa productivité et son efficacité dans la fabrication de matières premières essentielles à notre société. L'industrie chimique dispose aujourd'hui de procédés catalytiques hétérogènes pour la fabrication d'ammoniac, d'acide nitrique, d'acide sulfurique qui trouve de nombreuses applications dans les industries pétrolières et des engrais [16].

I.7. Conclusion

La catalyse est un phénomène très vaste, car les mécanismes catalytiques relèvent de domaines très variés de la chimie. Outre les catalyses acides et basiques, fréquentes en chimie organique, on peut citer la catalyse organométallique, dans laquelle les réactifs sont rassemblés autour d'un métal de transition tel le fer, le platine, l'iridium, le rhodium, le palladium, etc. Ces métaux peuvent d'ailleurs intervenir dans le site actif de certaines enzymes.

La catalyse est un domaine de recherche extrêmement actif, encore renforcé par la raréfaction des ressources pétrolières et le renchérissement général des matières premières. L'un des objectifs les plus cruciaux en chimie est en effet de trouver des catalyseurs permettant non seulement d'augmenter la vitesse des réactions, mais également de favoriser les réactions intéressantes au détriment des réactions parasites.

Chapitre I : Généralités sur la catalyse, les catalyseurs et les domaines d'application

Les catalyseurs rivalisent de propriétés pour permettre la fabrication de très nombreux intermédiaires ou produits chimiques dans les meilleures conditions, ainsi que pour dépolluer les rejets d'usine ou les gaz d'échappement.

Chapitre II : Généralités sur la photocatalyse hétérogène et les réacteurs photo catalytiques

II.1. Introduction

La photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photo-catalytiques induits par l'adsorption de photons (énergie lumineuse) par un photo-catalyseur. Les photo-catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'adsorption des photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band de gap cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou (e^-/h^+) qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont OH^\bullet à fort pouvoir oxydant [17].

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 [18]

Trois types de matériaux existent dans la nature, l'isolant (comme le bois, le plastique), le conducteur (les métaux, le fer, le cuivre, l'aluminium, ...) et le semi-conducteur (le TiO_2 ; le SiO_2 , ...). Pour l'isolant, les deux bandes sont éloignées et l'énergie entre ces deux bandes est très élevée. En revanche, cette énergie est totalement nulle dans le cas des matériaux conducteurs. Par ailleurs, dans le cas des semi-conducteurs, l'énergie entre les deux bandes varie entre l'ultraviolet et le visible. La conduction est assurée par les électrons situés dans la bande de valence pour aller vers la bande de conduction. Cette conduction peut être expliquée dans les trois cas suivants :

- 1. Premier cas :** la bande de conduction est partiellement remplie. Le matériau contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, il est conducteur,
- 2. Deuxième cas :** la bande de conduction est vide et la bande interdite (gap) est grande. Le matériau ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le matériau est isolant.

3. **Troisième cas** : la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible. Une élévation de température ou excitation par une source lumineuse permet de faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le matériau possède donc les caractéristiques d'un semi-conducteur [19].

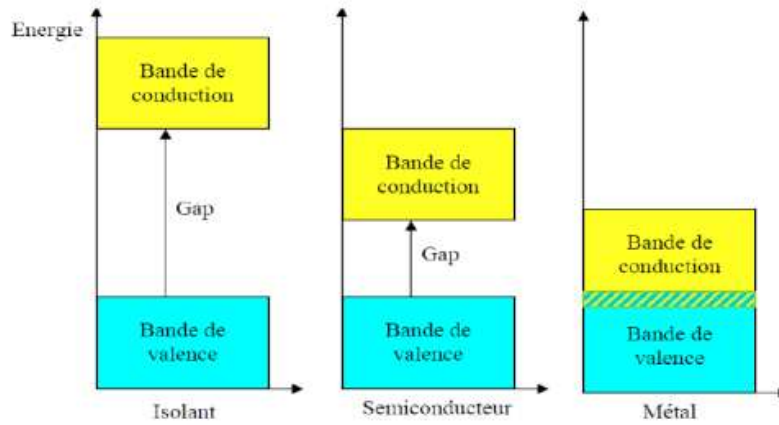


Figure II. 1 : Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

II.2. Généralités et principe de la photocatalyse hétérogène

Le photocatalyseur généralement utilisé est un semi-conducteur qui présente une bonne aptitude à l'adsorption et caractérisé par une bande interdite (B.I.) relativement faible. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation (II-1) [20] :

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \text{ (eV)} \quad \text{Eq.II.1}$$

Où :

E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante [20] :

$$I = I_0 \exp(\alpha L) \quad \text{Eq.II.2}$$

Où :

I est l'intensité absorbée et I_0 est l'intensité du faisceau incident, α , le coefficient d'extinction et L , la longueur de la zone traversée par le faisceau.

Parmi les photocatalyseurs testés, on trouve : TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc... [21] dont le dioxyde de titane TiO_2 est de loin le plus utilisé et le plus étudié soit sous forme de poudre, ou sous forme de couche mince [22-25]. Quelle que soit sa phase cristalline, les bandes de valence et de conduction dans le dioxyde de titane sont formées à partir de l'hybridation des niveaux O_{2p} et Ti_{3d} [26]. La figure II.2 présente les positions de

bandes de quelques semi-conducteurs et des potentiels standards des principaux couples redox.

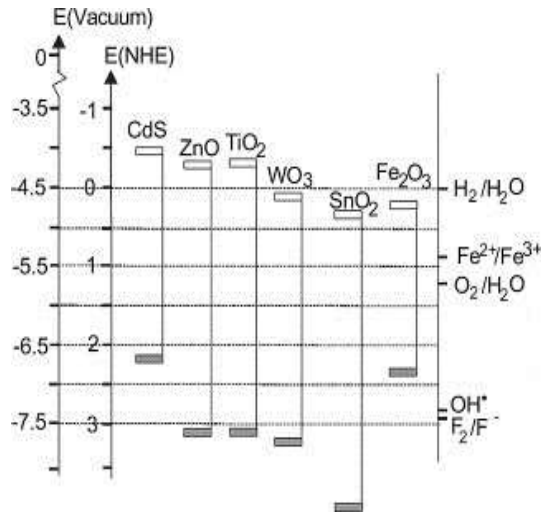
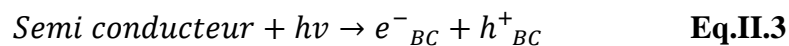


Figure II. 2 : Positions des bandes de valence et de conduction pour quelques semi-conducteurs par rapport à différents couples redox [26-28].

Les photo-catalyseurs les plus étudiés sont le dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de cadmium (CdS). Le TiO₂ reste néanmoins le plus actif avec l'oxyde de cérium [29]. Cependant, ce dernier pourrait être toxique car il traverse la paroi intestinale contrairement au TiO₂. D'autres oxydes ont été étudiés mais se sont révélés être moins actifs : In₂O₃ [30], SrTiO₃ [264], SnO₂ et WO₃ [31].

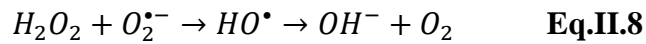
La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [32] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activée par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- Adsorption du réactif à la surface du photo catalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photo catalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e⁻ peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h⁺ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e⁻/h⁺).

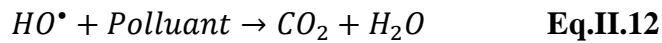
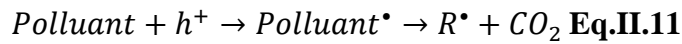
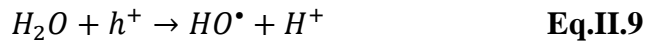


Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres.

Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants OH^{\bullet} qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 .
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

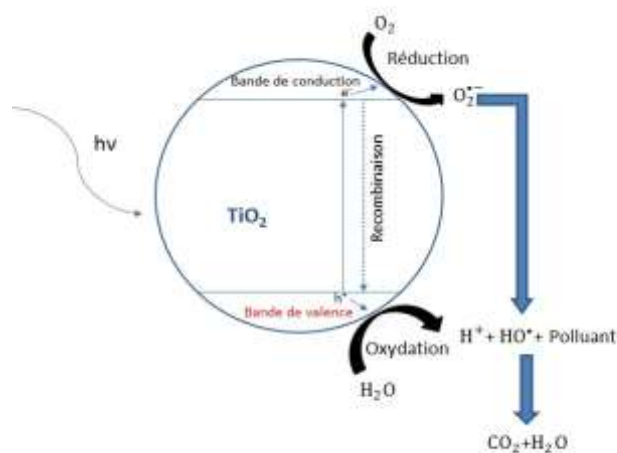
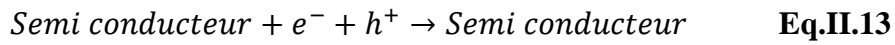


Figure II. 3 : Principe général de la photocatalyse hétérogène.

Chapitre II : Généralités sur la photocatalyse hétérogène et les réacteurs photocatalytiques

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est très courte. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison des charges peut se produire dans le volume du matériau ou à sa surface en engendrant de la chaleur selon la réaction II-13 [32].



Cette recombinaison de la paire e^-/h^+ peut être évitée par le piégeage des charges via des états électroniques associés à des irrégularités à la surface ou dans la masse du photocatalyseur qui peuvent apparaître lors de sa préparation. Pour que le piégeage soit effectif, sa vitesse doit être supérieure à la vitesse de recombinaison de la paire e^-/h^+ . Le niveau d'énergie de ces pièges diffère de celui du semi-conducteur : il se situe à l'intérieur de sa bande interdite [33].

II.3. Domaines d'application de la photocatalyse

La photocatalyse a un vaste champ d'application, elle est appliquée dans plusieurs domaines de recherche incluant des applications environnementales comme le traitement des eaux pour la dégradation de divers polluants comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants. Elle est aussi utilisée dans la purification de l'air, les revêtements auto nettoyants de surface (verre, bétons, ciments, etc.), et dans les applications énergétiques comme la production d'hydrogène, énergie solaire et photodissociation de l'eau, et la réduction de CO_2 [34].

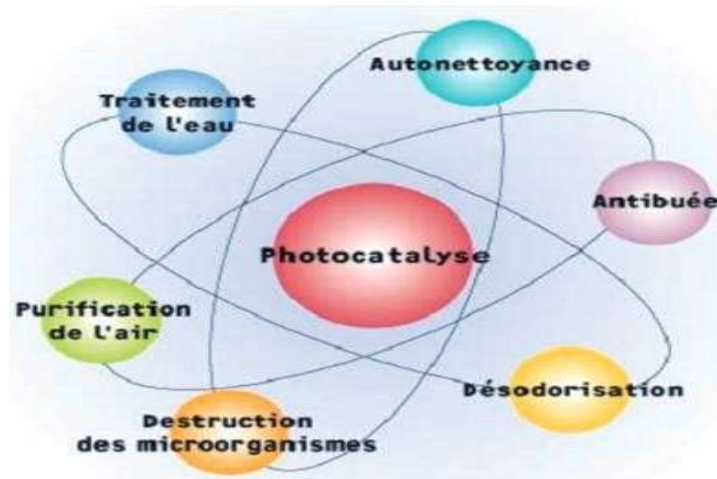


Figure II. 4: Domaine d'applications de la photocatalyse hétérogène.

II.3.1. Application environnementale

II.3.1.1. 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 [35].

a) Polluants organiques

De nombreuses recherches universitaires se sont concentrées sur la dégradation des polluants organiques dans l'eau. Il existe de nombreux types de polluants minéralisables, couvrant tous les produits de synthèse organique, solvants, pesticides, colorants, etc. En général, la purification de l'eau est due à une oxydation complète partielle et à une minéralisation de l'eau en CO₂ et H₂O de la partie hydrocarbonée.

b) Polluants inorganiques

La décontamination inorganique implique la réduction des contaminants minéraux généralement des formes hautement oxydées de métaux ou ils sont très toxiques (par exemple Cr (VI)). En effet, la photocatalyse permet d'éliminer certains métaux lourds et d'en réduire d'autres en présence de photo catalyseurs. Un exemple de ce dernier est la photo réduction du Cr (VI) très toxique en Cr (III) beaucoup moins toxique [36]. L'équation générale de photo réduction pour les métaux est la suivante :

II.3.1.2. Traitement de l'air

Les surfaces photo-catalytiques ont le potentiel d'agir contre une variété de polluants d'air émanent 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 [37]. 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, consol murale) ou couplés au réseau de ventilation (chauffage, ventilation et conditionnement de l'air).
- b)** Des matériaux dits (photo-actifs) utilisées pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures de décoration, carrelages, revêtement de plaques mais aussi bitumes) [38].

II.3.1.3. Traitement antibuée

Les propriétés super hydrophiles 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 [39].

II.3.1.4. Traitement autonettoyant

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 [40].

II.3.2. Applications énergétiques

II.3.2.1. Production d'hydrogène

a. 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 l'acétone) correspondant à l'alcool choisi. Suivant ce mécanisme [41] 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 ;
- ✚ Formation de l'acide formique et de l'hydrogène ;
- ✚ La dissociation de l'acide formique en hydrogène et en dioxyde de carbone.

b. 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 [42].

II.3.2.2. La réduction de CO_2

La réduction par photocatalyse 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 (solaire fuel) ou d'autres molécules organiques d'intérêt. Ces réactions assimilées à une photosynthèse artificielle aboutissent à la production d'acide formique, formaldéhyde, méthanol, du méthane, mais aussi de monoxyde de carbone [43].

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.

II.4. Les avantages et inconvénients de la photo catalyse

Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse hétérogène sont résumés dans le tableau II.1[44].

Tableau. II. 1 : les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">o Une technologie destructive et non sélective ;o Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;o Fonctionne à température ambiante et pression ambiante ;o Catalyseur utilisé est non toxique, actif différentes formes physiques, bon marché.	<ul style="list-style-type: none">o Limitation par le transfert de masse ;o Récupération nécessaire du photo catalyseur après réaction ;o Colmatage des filtres ;o Durée de vie de la lampe limitée ;o Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation.

II.4. Réacteurs photo catalytique

Le réacteur est un appareil permet d'effectuer les réactions photo catalytique, dans laquelle le photo catalyseur peut être employé en suspension dans l'effluent à traiter ou en déposées sur des plaques de support catalytique [45] pour la mise en contact du polluant avec le catalyseur et l'activation de ce dernier par l'irradiation à l'aide d'une source lumineuse.

II.4.1. Les différents types de réacteur photo catalytique

L'amélioration des réacteurs photo catalytiques est un domaine de recherche pluridisciplinaire [46]. 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.

II.4.1. Réacteurs photo catalytiques avec lumière artificielle

Ces réacteurs sont plus utilisés dans les laboratoires, utilisant des réacteurs photo catalytique avec des photons provenant des lampes UV ou bien visible. On peut distinguer :

II.4.1.1. Réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)

Les photo réacteurs annulaires sont les réacteurs les plus simples à mettre en œuvre. Il s'agit d'un réservoir agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau ou supportés sur les parois généralement réfléchissantes du réacteur [47]. Ils possèdent une ou des lampes plongeantes à l'intérieur du réacteur. La solution irradiée circule autour de la source lumineuse [48].

II.4.1.2 Les réacteurs à irradiation externe

Ils utilisent six lampes UV situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparent possible à la lumière et ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes.

II.4.1.3. Réacteurs Solaires

Le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse. Les photo réacteurs solaire sont classés suivant le niveau de la concentration des photons obtenus à l'intérieur [49]. C'est pour cette raison différents types de réacteurs solaires ont été développés.

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

III.1. Introduction

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. La photocatalyse hétérogène apparaît comme un nouveau procédé pour l'élimination de la pollution en particulier la pollution organique. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques entre autres les colorants. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions de température ambiante et pression atmosphérique.

L'adsorption des polluants sur la surface d'un photo catalyseur, est un processus aussi important dans le processus de la photo catalyse hétérogène. En effet, l'adsorption du polluant sur la surface d'un photo catalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très importante pour le déroulement de la réaction photo catalytique. Selon certains auteurs [50-52], l'adsorption est au préalable indispensable à la photo dégradation.

Dans ce chapitre on va étudier la dégradation d'un colorant cationique « Rhodamine B » par la photo catalyse hétérogène sous irradiation de la lumière visible et solaire par un matériau supporté.

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 surnageants après filtration par centrifugation 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 est une lampe visible 500 Watts de marque Tungsham 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, choisissant des jours en soleillés entre 10 :00 h du matin jusqu'à 12 :00 h.

III.A.2. Réactifs et produits

III.A.2.1. Le polluant étudié : La Rhodamine B

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

La Rhodamine B est un colorant nocif cela conduit à une irritation des voies respiratoires et de la peau en cas d'ingestion. Elle peut provoquer de graves dommages en touchant les yeux [53]. En outre, elle peut être génotoxique, neurotoxique et cancérigène.

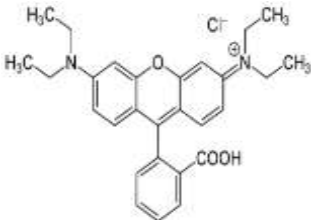
Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis. La rhodamine B doit être manipulée avec prudence et porter des gants car elle est toxique [54].

III.A.2.2. Caractéristiques physico-chimiques de la rhodamine B :

Les propriétés physicochimiques de la Rh-B sont résumées dans le tableau III.A.1 :

Tableau. III. A. 1: Propriétés physico-chimiques de rhodamine B

Structure	
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl) -6-diéthylamino-3-xanthénylidène] -diéthylammonium
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	$479,01 \pm 0,028$ g/mol
T° fusion	210-211°C décompositions
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³
λ (nm)	553nm

La figure III.A.1 illustre le spectre de balayage entre 400 et 800 nm d'une solution aqueuse de rhodamine B obtenu à pH naturel. Le spectre exhibe le maximum d'absorption dans le visible exactement à 553 nm.

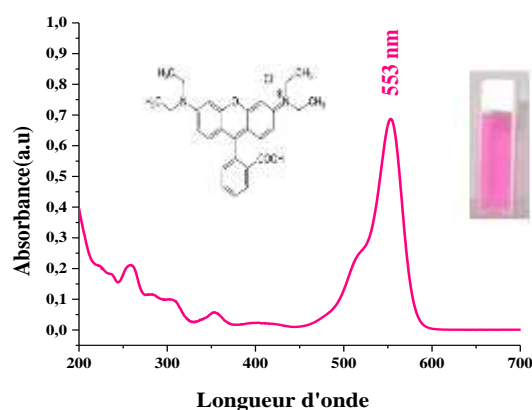


Figure. III.A. 1 : Structure et spectre UV-vis de Rhodamine B à 4 mg/L

III.A.2.3. Synthèse de matériau B_M_T2

La synthèse de matériau B_M_T2 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

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

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 450°C pendant deux heures. Le matériau B_M_450°C a été ajouté à une autre solution de tétrachlorure de titane qui a été dissoute dans un volume d'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_T2. Schéma 1 illustre le processus général de la synthèse de notre matériau. La synthèse a été faite avec différentes masse des oxydes métalliques (100, 200, 300), et différentes températures de calcinations.

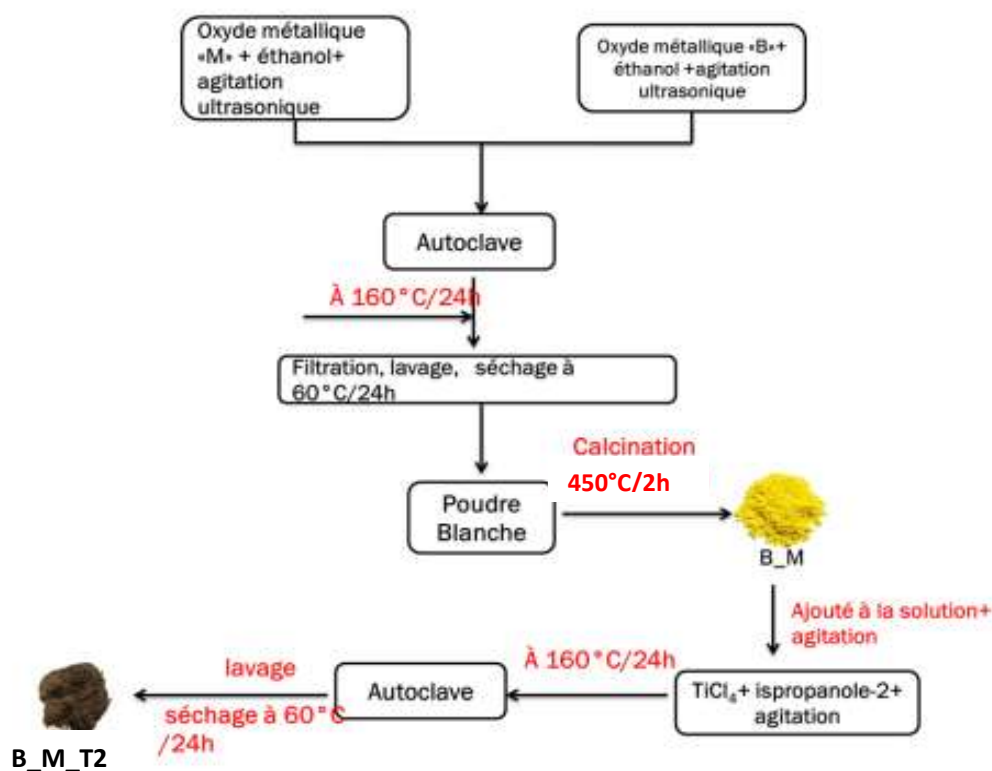


Schéma 1 : le processus général de la synthèse de matériaux.

III.A.2.3.1. Etude préliminaire

A) L'effet de masse de support B_M

Afin de déterminer l'effet de masse de support B_M sur l'efficacité photo catalytique, le matériau a été préparé à différents rapport massique 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 rhodamine B à 30 mg/L à pH naturel. Le mélange a

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre 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 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis. Le taux de photo-décoloration est calculé par la différence entre la concentration initiale et finale.

B) L'effet de la température de traitement thermique de 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, 350, 450, et 500°C) pendant 2 heures. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau comme précédemment.

C) Le choix du polluant

Dont le but de choisir le polluants, des tests ont été fait avec trois polluant différents : la rhodamine B, le chrome hexa valent, et un produit pharmaceutique « Ibuprofène ». L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de matériau dans 100 ml d'une solution de différents polluants (rhodamine B, le chrome hexa valent, et Ibuprofène) à 30 mg/L à pH naturel comme précédemment.

III.A.3. Photo dégradation de la rhodamine B par le matériau synthétisé B_M_T2

III.A.3.1. Cinétique d'adsorption

Dans des réactions catalytiques hétérogènes il est admis que ces réactions se produisent à la surface du catalyseur. Afin de vérifier le phénomène d'adsorption dans le mécanisme d'élimination de la rhodamine B par le matériau B_M_T2 au niveau de laboratoire, une solution de 30 mg/L de colorant a été mise sous agitation à l'abri de la lumière pendant deux heures à pH naturel et à température ambiante avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageant après centrifugation sont analysées à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV vis HACH DR4000.

III.A.3.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel avec un rapport solide/solution égal à 1 g/L en présence du matériau B_M_T2. La concentration en colorant rhodamine B a été variée de 35 à 60 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 min à l'abri de la lumière, la solution a été séparées par centrifugation et la concentration résiduelle du colorant dans les surnageant est analysées comme précédemment.

III.A.3.3. Cinétique de la photo-dégradation

A. En absence du catalyseur : photolyse directe

Dans le but de vérifier la stabilité de la rhodamine B vis-à-vis des radiations de la lumière visible, une étude de photo-décoloration a été réalisée en absence de matériau. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250 ml avec 100 ml de Rh B à 35 mg/L à pH naturel et à température ambiante a été mis sous irradiation de la lumière visible de 500 W. Des prélèvements d'environ 7 ml sont effectués pendant deux heures et analysés à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR4000.

B. En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-dégradation de rhodamine B en présence B_M_T2 avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différentes concentrations en colorant entre 35 et 60 mg/L à un pH naturel et à température ambiante. Une adsorption à l'obscurité pendant 30 min doit être réalisée. Une fois le temps d'équilibre est atteint, la lampe est allumée. Des prélèvements à temps régulier sont effectués, la décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance à 553 nm des surnageant après centrifugation des échantillons à 3500 tr/min pendant 10 minutes en présence de catalyseur.

III.A.3.4. Identification des espèces responsable à la photocatalyse

A fin de déterminer les espèces qui sont responsable à la photo dégradation. Une étude a été faite dont le but de savoir qui d'entre ces quatre espèces est responsable de la dégradation de la rhodamine B est ce qu'il s'agit des e^- , h^+ , OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$. pour cela on prépare des solutions (rhodamine B + eau distillée) a 35mg/l dans une fiole de 100 ml puis les mettre dans un bécher de 250 ml avec un rapport solide/solution 1mg/ml on ajoute à chaque fois 1 ml d'un inhibiteur qui vas inhiber l'activité d'une espace chimique. L'EDTA arrête l'activité des h^+ , l'acide ascorbique pour les $O_2^{\bullet-}$, le tertio-butanol pour les OH^\bullet , et les nitrates d'argent ($AgNO_3$) pour les e^- . Puis le mélange subit une agitation à l'ombre pendant 30 min suivi d'une irradiation pendant 60 min par la lumière visible provenant d'une lampe de 500 watts. Après le matériau subit une séparation par une centrifugeuse pendant 10 min, les surnageants ont été analysés à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis Jasco V-730.

III.A.3.5. Etude de réutilisation de photo catalyseur

Les expériences de réutilisation de B_M_T2 dans la photo décoloration de la Rhodamine B ont été effectuées avec une concentration initiale de Rhodamine B de 35 mg/L, avec un rapport solide/solution de 1 mg/ml. Après décoloration presque totale obtenue après 90 min sous irradiation de la lumière visible, le photo catalyseur séparé par centrifugation,

lavé une seul fois par l'eau distillée, séché à 80°C pendant une journée, et sans qu'il soit broyé, a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 35 mg/L de Rhodamine B dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de cinq fois (on pouvait faire plus de réutilisation mais vu les pertes de masse du photo catalyseur il nous restait très peu pour continuer).

Partie B : Résultats et discussions

III.B.1. Etude préliminaire

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

L'efficacité de l'activité photo catalytique des matériaux préparés en fonction de rapport de B/M sur le TiO₂ est tracée sous forme d'histogramme dans la figure III-B-1. 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_450°C dans le TiO₂ est de 200 mg. En effet, des taux de photo dégradation de 32,35, 87,92, 99,97, et 54,93% sous la lumière visible et des taux de 33,44, 90,32, 100, et 58,65% sous le solaire ont été obtenus avec B_M_450°C, B_M_100/TiO₂, B_M_200/TiO₂, et B_M_300/TiO₂ respectivement avec la lumière visible et solaire.

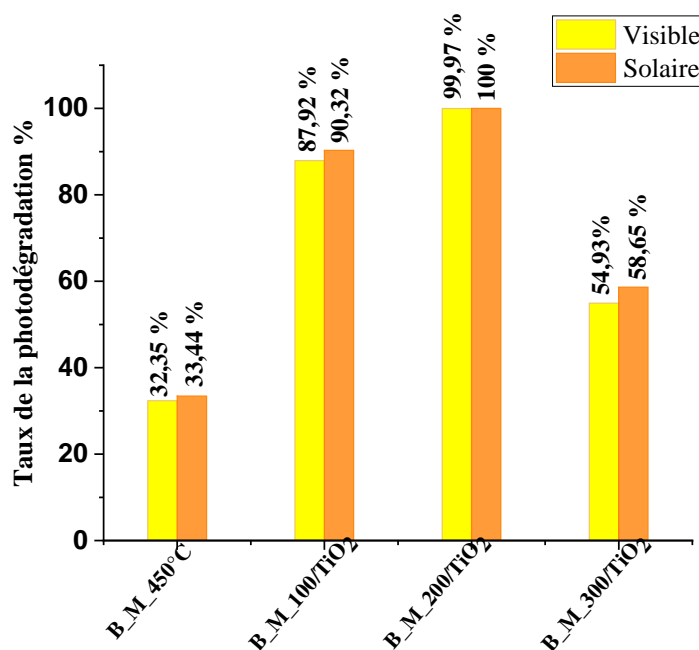


Figure. III. B. 1: Effet de masse de support sur le taux de la photo-dégradation de la rhodamine B à 30 mg/L.

D'après les résultats de l'optimisation de masse de support B_M_450°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 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 meilleure avec le matériau B_M_T calciné à 450°C par rapport à celui non et calciné aux autres températures.

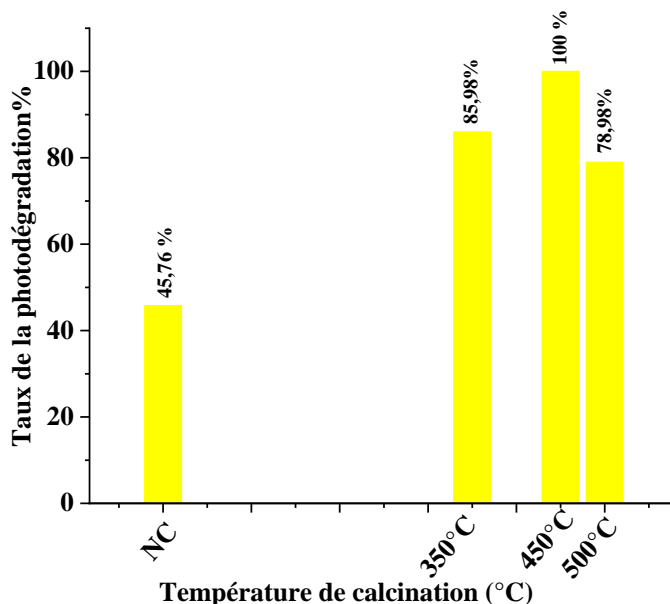


Figure. III. B. 2: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-dégradation de rhodamine B à 30 mg/L sous irradiation de la lumière visible.

En revanche, l'efficacité augmente avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 450°C au-delà de cette température l'efficacité diminue. En effet, des taux de photo dégradation de rhodamine B est de 45,76 ; 85,98 ; 100 ; et 78,98%, pour la lumière visible à différentes températures respectivement. 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 calciné à 450°C qui est noté B_M_T2.

III.B.1.3. Le choix du polluant

L'efficacité photo catalytique de B_M_T2 sous irradiation de la lumière visible et solaire en fonction des trois polluants choisis (rhodamine B, Cr VI, et ibuprofène) est tracé sous forme d'histogramme dans la figure III.B.3. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité est meilleure avec la rhodamine B par rapport à celle du Cr VI, et ibuprofène. En effet, des taux de photo dégradation de 98,15, 30,67, et 15,78 % sous irradiation de la lumière

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

visible et des taux de 100, 33,98, et 22,54 % sous le solaire ont été obtenu avec la rhodamine B, le Cr VI, et ibuprofène respectivement.

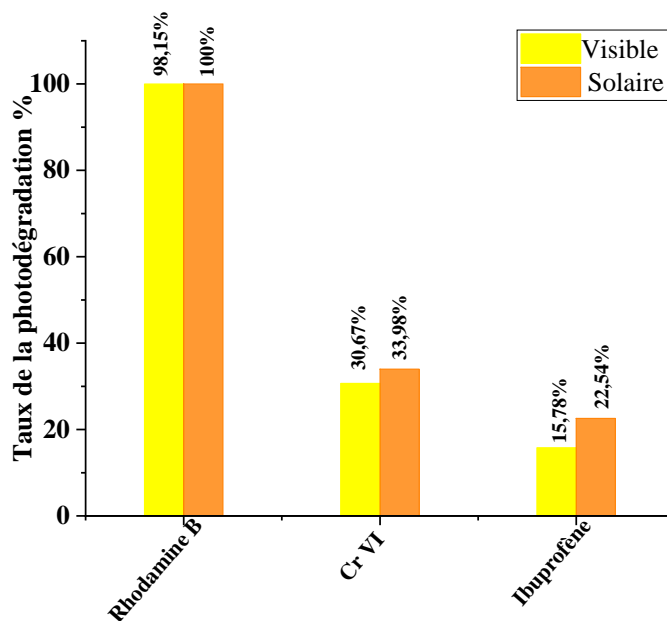


Figure. III. B. 3 : Taux de la photo dégradation en fonction des polluants à 30 mg/l sous la lumière visible et solaire.

III.B.2. Photo dégradation de la rhodamine B par le matériau synthétisé B_M_T2

III.B.2.1. Cinétique d'adsorption

a) Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de Rh B par le matériau B_M_T2, sont tracés sous forme de graphe, et sont présentés dans la figure III.B.4. A partir de tracé, il en ressort que l'adsorption de la Rh B 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 colorant est de 22,32 mg/g et ce pour une concentration initiale en colorant de 30 mg/L. Cette valeur est importante par rapport aux autres sorbants [55, 56]. Ceci peut être dû à la différence entre les surfaces des matériaux.

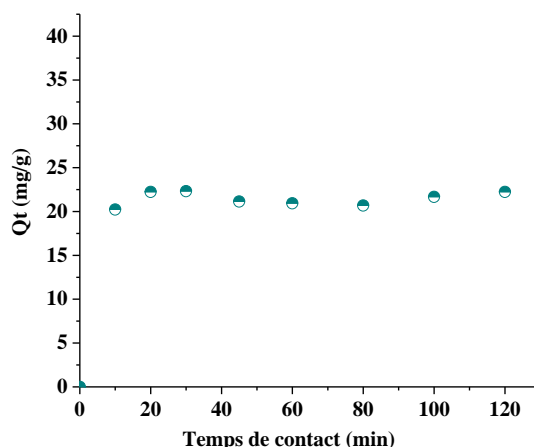


Figure. III. B. 4 : Cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par le matériau B_M_T2 à 30 mg/l.

b) Modèles Cinétiques

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

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second ordre. Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [57] 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 III-B-2 :

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

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

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

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [58, 59] peut être exprimé par l'équation suivante :

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

Après intégration de l'équation III-B-3 on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

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

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

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

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

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

Les tracés des résultats d'adsorption de Rhodamine B par le matériau selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-B-5 (a) et (b).

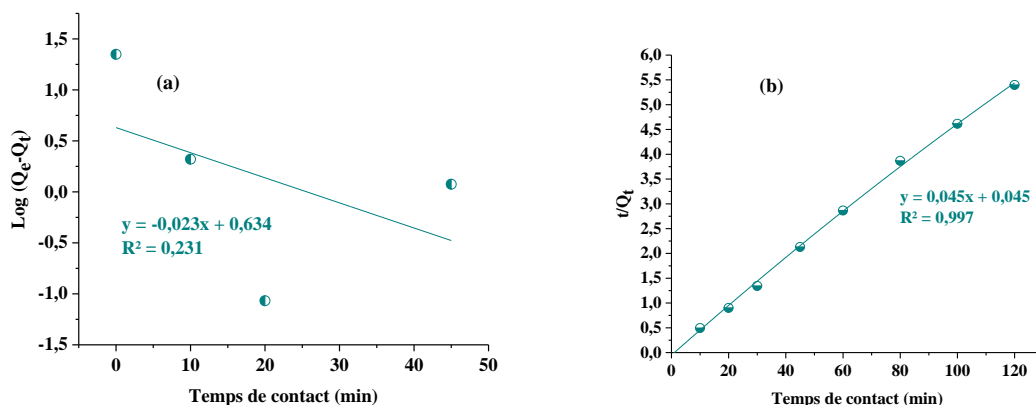


Figure. III. B. 5 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (a) et pseudo second ordre (b) à l'adsorption de la rhodamine B par le B_M_T2.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés des figures III.B.5 (a) et (b) sont regroupés dans le tableau III. B .1. Selon les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second-ordre qu'avec le pseudo-premier ordre.

En effet, le coefficient de corrélation R^2 du pseudo second ordre est supérieur à 0,99, alors qu'il est médiocre dans le cas du pseudo premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique déterminée par le modèle pseudo-second ordre sont très proches à des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont largement différentes.

Tableau III. B. 1: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la RH-B par B-M-T2.

Matériau	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Premier ordre			Second ordre		
		k_1 (min^{-1})	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$)	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2
B_M_T2	22,32	0,0529	4,3052	0,231	1	22,22	0,997

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

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

III.B.2.2. Isotherme d'adsorption

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

a) Modèle de Langmuir

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

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

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

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

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

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

b) Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. III. B.7}$$

X/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide ;

C_e : concentration la substance à l'équilibre;

K et n : constante à une température donnée.

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

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

Les résultats d'adsorption de rhodamine B par le matériau B-M-T2 sont tracés dans la figure III-B-6, il en ressort que les tracés suivent une isotherme du type 1 C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats. L'isotherme linéarisée selon les deux modèles sont présentées dans les figures III-B-7 (a) et b.

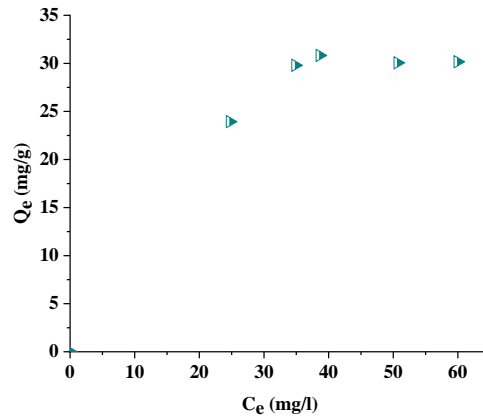


Figure. III. B. 6: Isotherme d'adsorption de la rhodamine B par le B_M_T2.

Les résultats de l'isotherme d'adsorption de la rhodamine B par le B-M-T2 présentés dans la figure suivante ont une forme de type I, c'est pourquoi deux modèles d'adsorption ont été appliqué, le modèle Freundlich et celui de Langmuir.

Les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III. B. 2.

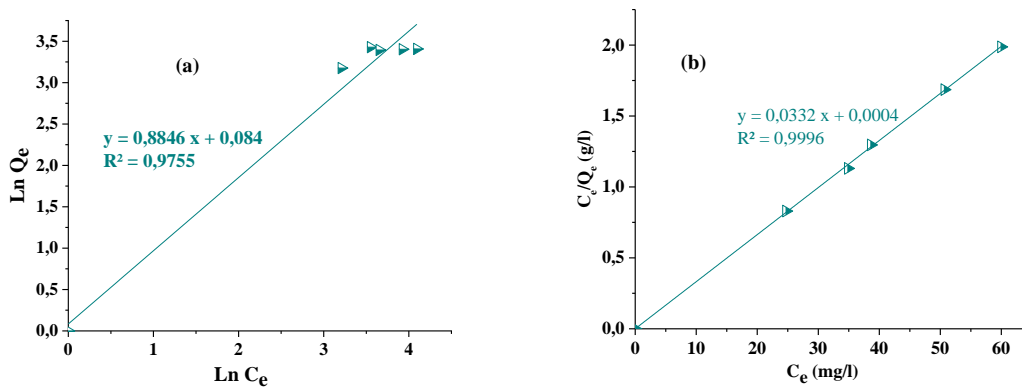


Figure. III. B. 7 : Représentation des résultats d'adsorption de la Rhodamine B par le B_M_T2 selon le modèle de Freundlich (a) et Langmuir (b).

Tableau III. B. 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la Rhodamine B par B_M_T2.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	N	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
B_M_T2	1,1304	1,0876	0,975	83	30,12	0,999

Les constatations faites à partir des graphes de la figure III.B.7 (a) et (b) révèlent que les résultats d'élimination du polluant par le B_M_T2 est en adéquation avec les deux modèle Langmuir Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir et de Freundlich sont supérieures à 0,96.

III.B.2.3. Cinétique de la photo-dégradation de la rhodamine B

a) En absence du catalyseur : photolyse directe

Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier la possibilité de dégrader la Rhodamine B sous l'irradiation directe en absence de matériau (catalyseur B_M_T2). Pour cet effet, 100 ml d'une solution de 20 mg/L en colorant dans un bécher de 250 ml à pH naturel et une température ambiante est irradiée par une lampe visible (500 W) sous une agitation magnétique. La lampe est élevée de 17 cm du niveau du volume de la solution. La courbe de la figure III-B-8 représente la cinétique de photo dégradation de rhodamine B par photolyse directe pendant 2 heures. On constate que la cinétique de photolyse directe du colorant est très lente, il apparait à partir du graphe de cette figure que la Rhodamine B résiste bien aux irradiations de la lumière visible. On peut dire que le taux de décoloration est environ 8.78% pour la Rh-B pendant 2 heures d'irradiation. Il n'y a donc pas de dégradation significative de polluant par photolyse directe, ils ne peuvent pas être dégradé directement par photolyse on doit introduire une substance dite catalyseur.

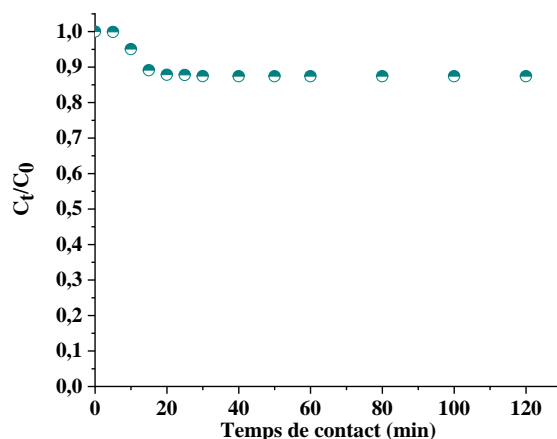


Figure. III. B. 8: Cinétique de la photo dégradation de la Rhodamine B en absence du matériau : (C_i (Rh B)= 20 mg/L, $V = 100$ ml, sous la lampe visible).

b) En présence du catalyseur

L'étude de cinétique de la photo-dégradation de la Rh B en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en Rh B de 25 à 60 mg/L à pH naturel. Les résultats obtenus en présence de B_M_T2 sont présentés dans la figure III-B-9. Les courbes tracées montrent que pour chaque concentration du colorant, la photo-décoloration est plus rapide et meilleure avec B_M_T2. En effet et à titre d'exemple pour une concentration de 35mg/L en rhodamine B, le temps de photo-dégradation avec B_M_T2 est de 45 minutes en comparant avec BiOI/Bi₂O₃/MgO [60], et Bi₂O₃@TiO₂-400

[55] qui ont été déjà étudié, et qui ont donnés un temps de photo-dégradation de 110 et 60 minutes et avec une concentration de 10mg/L pour les deux matériaux respectivement.

Les observations tirées des graphes de la figure III-B-9 (a) et (b) sont : pour une concentration de 35 mg/L en Rh B, un taux de photo-dégradation de 100% est obtenu avec la lumière solaire alors qu'avec la lumière visible ce taux est de 98,15% après 45 minutes d'irradiation ce taux reste inchangeable même après 120 minutes d'irradiation.

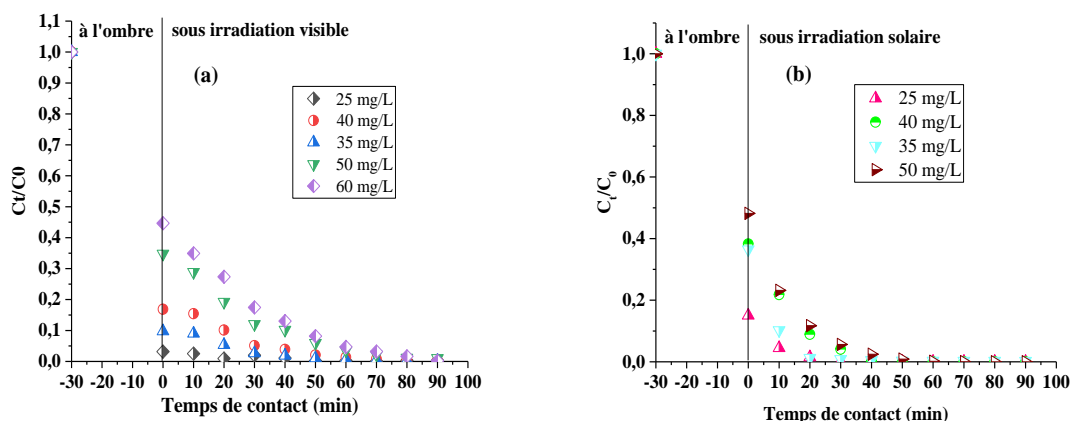


Figure. III. B. 9: Cinétique de dégradation photo-catalytique de Rh B en présence de B_M_T2 à différentes concentrations sous irradiation du visible (a) et solaire (b).

c) Modélisation de la cinétique de photo-dégradation

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

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad \text{Eq. III. B.9}$$

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

L'intégration de l'équation III-B-9 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_{i,cor}$ à $t=0$).

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

Les résultats de la photo-dégradation par B_M_T2 sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans les figures III-B-10 respectivement.

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

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

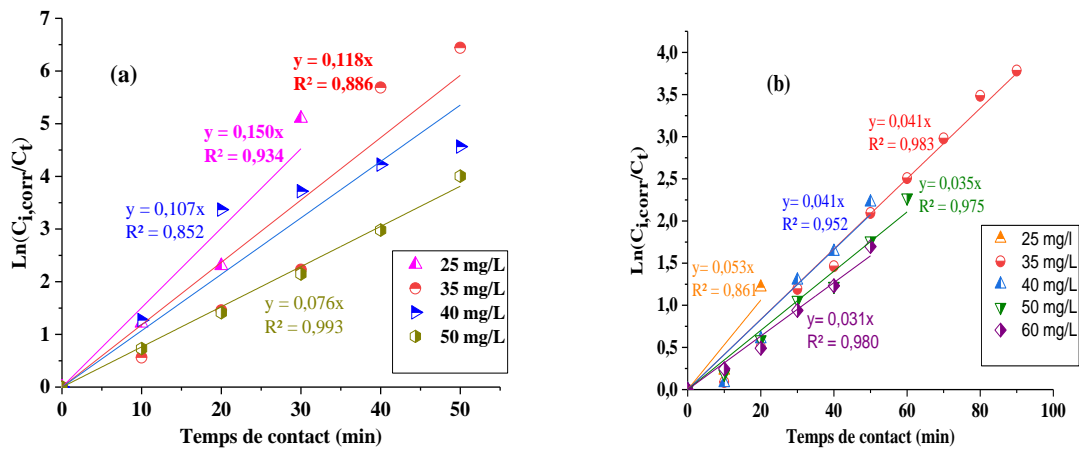


Figure. III. B. 10 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de Rh B par B_M_T2 sous irradiation solaire (a) et visible (b).

Les résultats de la cinétique de la photo-dégradation par le matériau B_M_T2 sous irradiation de la lumière solaire (a) et visible (b) à différentes concentrations initiales ont été tracés dans la forme linéarisée du modèle de pseudo 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.

Tableau III. B. 3 : L'effet de la concentration initiale de la Rhodamine B de matériau sur la cinétique de la photo décoloration sous irradiation visible et solaire.

Matériaux	$[RhB]_i$ (mg/L)	$[RhB]_{i,cor}$ (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	r_0 ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
B_M_T2 Visible	25	1,7824	0,0531	0,094	0,861
	35	6,04893	0,0417	0,252	0,983
	40	6,777525	0,0415	0,281	0,952
	50	17,640675	0,0351	0,619	0,975
B_M_T2 Solaire	25	3,529602	0,15	0,529	0,934
	35	12,261675	0,118	1,446	0,886
	40	14,584425	0,107	1,560	0,852
	50	24,42555	0,076	1,856	0,993

Il en ressort du tableau III-B- 3 que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Rh B avec des valeurs de coefficient de corrélations (R^2) compris entre 0,816 et 0,993 pour les deux irradiations dans l'intervalle de concentration initial entre 25 et 50 mg/L.

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

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

$$V_0 = K_{app}C_{i,co} = \frac{(K_{L-H}K_{ads}C_{i,corr})}{1+K_{ads}C_{i,corr}} \quad \text{Eq. III. B.11}$$

Avec :

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

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

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

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

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

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photo-catalytique de solution de la Rhodamine B par le matériau est tracé sous forme de graphe sur la figure III-B-11, L'allure de la courbe tracée de la Rh-B suit belle et bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood, cette allure ressemble à l'isotherme de type I.

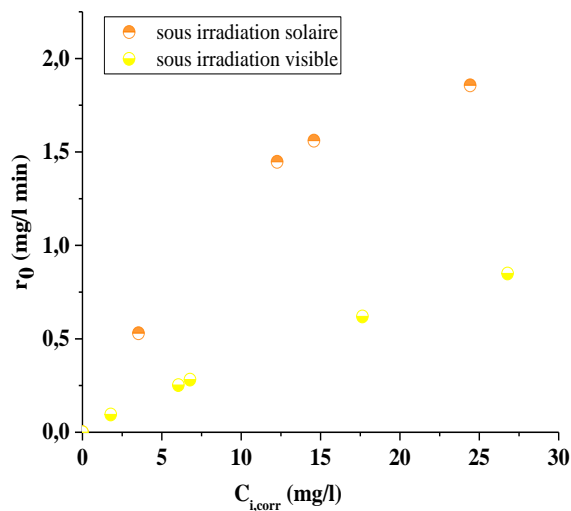


Figure. III. B. 11 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de décoloration photo catalytique de Rhodamine B par le B_M_T2 sous irradiation visible et solaire.

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

La linéarisation de l'équation III-12 donne l'équation III-13 indiquant la relation entre $1/V_0$ et $1/C_{i,corr.}$:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{KL-H} + \frac{1}{KL-H.K_{ads}.C_{i,cor}} \quad \text{Eq. III. B.12}$$

L'application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/V_0 = f(1/C_{i, cor})$ représenté sur la figure III-B-12.

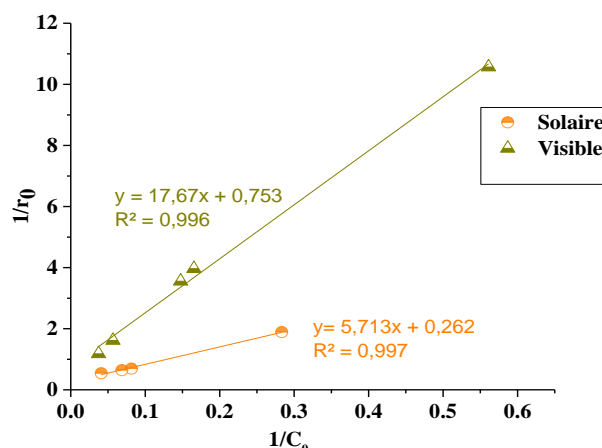


Figure. III. B. 12 : Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photo dégradation de la Rhodamine B par le B_M_T2 sous la lampe visible et solaire.

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-B-4.

Tableau III. B. 4 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo décoloration de la Rhodamine B sous l'irradiation visible et solaire.

Matériaux	k_{LH} (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K_{ads} (L mg ⁻¹)	R^2
B_M_T2 sous irradiation visible	1,32749237	13,3175907	0,996
B_M_T2 sous irradiation solaire	3,81679389	2,020806	0,997

A partir de ce tableau on constate que la valeur de K_{L-H} est nettement supérieure à celle de K_{ads} . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, Lin et al, [61] supposent que cette augmentation de K_{L-H} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [62,63], la réaction de photo-dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

III.B.3. Identification des espèces responsable à la photocatalyse

Les radicaux superoxydes, OH^* , les trous et les électrons photo-générés sont des espèces actives qui contribuent d'une manière mutuelle ou individuelle dans la dégradation photo-catalytique des polluants organiques. L'ajout des scavengers (inhibiteurs d'espèces actives) a été proposé pour identifier les espèces actives responsables de la dégradation. La figure III-B-13 montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photo-catalytique par B_M_T2 sous la lumière visible, Une décoloration complète obtenue après 40 min sans aucun scavengers. L'addition de Na_2EDTA (en tant que piègeur des trous) diminue le taux de décoloration en effet après 40 min d'irradiation seulement 71% ont été obtenus. De plus, le même taux de décoloration était atteint durant le même temps d'irradiation en présence de $K_2Cr_2O_7$ (comme piègeur des e^-). En outre, l'acide ascorbique (comme scavengers de superoxyde) provoque une petite diminution de taux de photo décoloration en comparant à celui du cas sans scavengers. Cependant, une décoloration totale a été obtenue en 20 min lorsque le tertibutanol (comme piègeur des OH^*) était utilisé, ceci est due probablement à une forte adsorption du colorant sur le matériau. Ce résultat indique que h^+ est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée et minimale des $O_2^{\bullet-}$ et e^- respectivement.

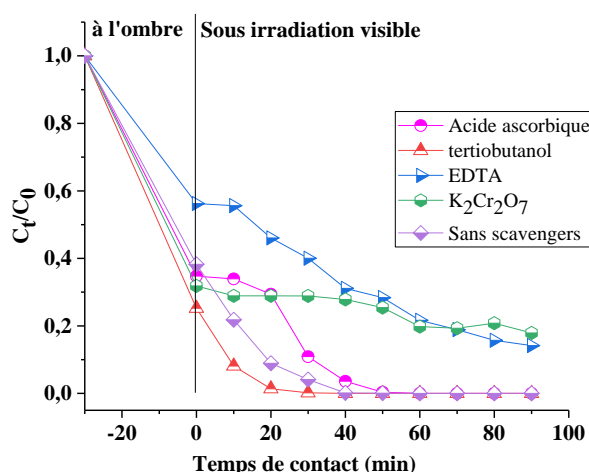


Figure. III. B. 13: effet des scavengers sur la dégradation de la RH-b à 35mg/l.

III.B.4 L'étude de la réutilisation du photo catalyseur

La stabilité de B_M_T2 comme photo catalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après quatre cycles (Figure III-B-14). Le photo catalyseur présente une bonne efficacité photo catalytique, et stable même après quatre utilisations. En effet, le taux de la

Chapitre III : Contribution à l'élimination d'un polluant organique par un matériau supporté sous la lumière visible et solaire

photo décoloration est de 98,15 ; 97,88, 97,65 ; et 98,58 % après 90 minutes d'irradiation dans quatre cycles.

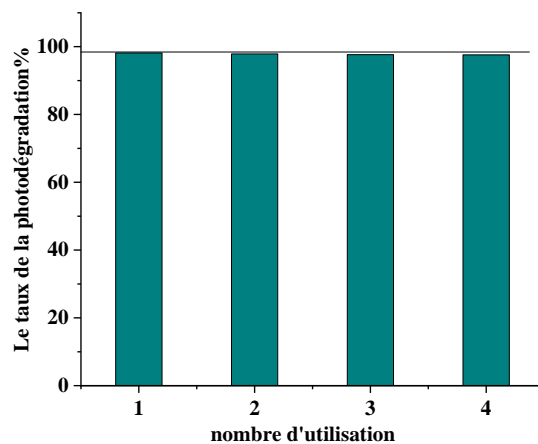


Figure. III. B. 14: Etude de la stabilité de B_M_T2 dans la dégradation photo-catalytique de Rh B après quatre utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 35$ mg/L, rapport solide/solution = 1g/L).

Conclusion Générale

Ce mémoire rassemble un travail réalisé au sein de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem est inscrit dans une thématique très importante qui utilise le procédé photocatalyse hétérogène qui s'avère être une technique d'émergence pour la résolution des problèmes énergétique ainsi que l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, agriculture, rejets, plastique, produits de consommation, ...).

La photocatalyse hétérogène utilise des catalyseurs photosensibles au soleil ou au rayonnement artificiel comme source d'irradiation pour la photo activation. Actuellement l'efficacité du procédé est principalement limitée par les performances du catalyseur. Ces derniers utilisent soit le rayonnement ultraviolet, qui ne représenté que 5% du spectre solaire, soit le rayonnement visible, qui produit avec des rendements relativement faibles. Pour lever ces obstacles, deux axes de recherche ont été développés. La première partie concerne l'amélioration des performances des catalyseurs pour utiliser une gamme spectrale plus large. Le second est d'augmenter le taux d'utilisation du rayonnement disponible.

Le but de cette étude est de synthétiser un nouveau semi-conducteur ayant une activité photo catalytique dans le domaine spectral du visible. Le photo catalyseur a été appliqué dans la dégradation de rhodamine B qui est un colorant cationique.

Les résultats de l'étude de l'effet de masse de support B_M_T2 (100, 200, 300 mg) sur la photo dégradation montrent une meilleure décoloration photo catalytique obtenue avec la masse de support de 200 mg

Les résultats de l'effet de la température de calcination (0, 350, 450, et 500 °C) ont montré que l'efficacité photo-catalytique est meilleur avec le B_M_T2 calciné à 450°C Autrement dit l'efficacité augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de rhodamine B par le matériau B_M_T2 a révélé une cinétique d'adsorption rapide.

En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec B_M_T2. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis la rhodamine B d'environ 22,32 mg/g obtenue avec B_M_T2.

Dans l'étude photo catalytique, les résultats ont montré l'inefficacité de la lampe visible et du soleil en absence du matériau sur la photolyse du polluant étudié. Alors que la présence du matériau révèle la photo décoloration car il est très actif dans les deux irradiations avec une efficacité de 100 % et 98.15% dans le solaire et le visible respectivement, comme il présente une bonne et longue stabilité après trois utilisations sous la lumière visible.

L'étude de l'identification des espèces actives dans la photo-dégradation de Rhodamine B a démontré que le trou « h^+ » est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration photo catalytique du colorant avec une contribution modérée et minime de « $O_2^{\bullet-}$ » et e^- .

La stabilité photo catalytique de B_M_T sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après trois cycles. Le photo-catalyseur présente une très petite diminution du taux de décoloration, en effet un taux de décoloration de 98,58 % est atteint après trois utilisations.

Références bibliographiques

- [1] R, Tristan. Chimie 2^{ème} année : Un accompagnement au quotidien. Italie : De Boeck Supérieur, 2014, 1136.
- [2] C. Védrine. Méthode expérimentales de caractérisation des catalyseurs industriels. Revue de Physique Appliquée, (1981), 16 (7),373-386.
- [3] Y, Riadi. Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2013, 338.
- [4] G. A. Somarjai, M.-P. Delplanck – Chimie des surfaces et catalyse, Edi-science International, 1995.
- [5] J. C. Védrine, méthode expérimentale de caractérisation des catalyseurs industriels. Revue de Physique Appliquée, 16, (1981), 373-386.
- [6] Y. Waseda, A. Muramatsu, “Morphology Control of Materials and Nanoparticles”, Japan, (2004), 137.
- [7] A. bouhank, étude théorique en régime transitoire et isotherme des performances d'une particule catalytique bifonctionnelle avec résistance externe au transfert, mémoire magister en Génie chimique, 2009, université Farhat Abbas, Sétif.
- [8] F, Allain. Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel. Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 2014.
- [9] J. Barrault, Catalyse hétérogène et chimie fine, l'actualité chimique, 2002, 2-8
- [10] M Latroche, Etude de la photo-dégradation photo-catalytique d'un polluant organique par un matériau composite, mémoire de master en Génie chimique, université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2022.
- [11] I. Benyamina Contribution à L'élimination d'un polluants organiques à partir d'une solution aqueuse par la photocatalyse hétérogène, thèse de doctorat, université de Mostaganem, (2020).
, université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, mémoire de master académique (2017).
- [12] A, Loai. Fabrication et test d'un catalyseur d'acide sulfonique approprié pour la réaction de production des biocarburants. Afrique science, 11, (2015), 349-358
- [13] P, Gallezot. La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable, actualité chimique, 2011, 353-354.

[14] N, H, Luma. Tandem Reactions Using Multi-task Catalysts. Thèse de doctorat : Université de bordeaux 1, 2011, 115.

[15] M. Furman : Conception et fabrication par stéréo-lithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photo-catalytique pour la dépollution de l'air thèse de doctorat, (2006).

[16] J. Barbier et al, Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III, Elsevier, France, 1993, 718.

[17] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Balis : Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires Revue des sciences de l'eau (2018).

[18] Z. Beldjilali, Etude de la photo-réduction d'un métal lourd sous la lumière visible et solaire par un nouveau semi-conducteur, master en génie des procédés, université de Mostaganem, 2022.

[19] M. Mansouri, Synthèse et caractérisation d'un support inorganique et son utilisation environnementale, thèse de doctorat, Université d'Oran (2013).

[20] H. Anders, G. Michael, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems" Chem. Rev. 95 (1995), 49-68.

[21] C. Karunakaran, P. Anilkumar, "Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion", J. Molecular Catal. A: Chem., 265, (2007), 153-158.

[22] F. Sunada, A. Heller, "Effects of Water, Salt Water, a Silicone Overcoating of the TiO₂ Photocatalyst on the Rates and Products of Photocatalytic Oxidation of Liquid 3-Octanol and 3-Octanone", Environ. Sci. Technol. 32, (1998), 282-286.

[23] C. Shifu, "Photocatalytic degradation of organic pesticide containing phosphorus by TiO₂ supported on fiber glass", Environ Sci. 17 (1996), 33-37.

[24] A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipse, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aït Ichou, "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification", Appl. Catal. B: Environ. 7 (1995), 49-63.

[25] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, "Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂ photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide", J. Catal., 177, (1998), 240-246.

[26] S.D. Mo et W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", Phys. Rev. B. 51, (1995), 13023-13032.

- [27] N. Serpone, "Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis" *Solar Energy Mater Solar Cells.*, 38 (1995), 369-379.
- [28] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414 (2001), 44-338.
- [29] J. M. Hermann, M. N. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *J. Photochem.* 22 (1983) 333-343.
- [30] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.
- [31] J. M. Warman, M. P. de Haas, P. Pichat, N. Serpone, Effect of isopropyl alcohol on the surface localization and recombination of conduction-band Electrons in Degussa P25 TiO₂. A pulse-a- radiolysis time resolved Microwave Conductivity Study, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8858-8861.
- [32] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catal. Today* 53 (1999), 115-129.
- [33] H. Gerischer, D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, "In Photocatalytic Treatment of water and air", Eds., Elsevier: Amsterdam. (1993), 1-17.
- [34] Nakata, T. Ochiai, T. Murakami et A. Fujishima, photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 84, (2012), 103- 111.
- [35] H. F. M. Haoua, synthèse et caractérisations d'un semi-conducteur dopé : application photo catalytique sous le soleil, mémoire de master, université de Mostaganem, 2020.
- [36] H. Yoneyama, Y. Yamashita, H. Tamura, heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts, *Nature*, 282, (1979), 817-818.
- [37] S. Imane, étude de revêtements photo catalytiques 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.
- [38] M. Meriem, synthèse et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de bismuth : application à l'adsorption et la photo catalyse, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2020.
- [39] K. Shimura, H. Yoshida, heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *energy and environmental science*, 4, (2011), 2467-2481.
- [40] J. M. Herrmann, from catalysis by metals to bifunctional photocatalysis topics in catalysis, 393, (2006), 3-10.

[41] T. Kawai, T. Sakata, photocatalytic hydrogen-production from liquid methanol and water, *journal of the chemical society-chemical communications*, 15, (1980), 694-695.

[42] R. Julien, production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2013.

[43] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, photo electrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *nature*, 277, (1979), 637-638.

[44] N. M. Mahoodi, L. Arami, N. Y. Limaee, 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*, 112, (2005), 191-196.

[45] G. Charli « Conception et caractérisation de microréacteurs photo catalytiques », Thèse de Doctorat L'INPL, Université Nancy-France, (2011).

[46] R. Masson, matériaux photo catalytiques structurés à base de mousse alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l'air, thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2012

[47] C. Derradji, « Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique », Thèse de doctorat, Université Farhat Abas- Sétif, (2013).

[48] R. Huchon, « Activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (MEDIAS) Application à la conception d'un photo réacteur pilote », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).

[49] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Appl. Catal. B-Environ.* 51 (2004) 183–194.

[50] X. Yin, F. Xin, F. Zhang, S. Wang, G. Zhang, Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of 4BS Azo Dye Over TiO₂ in Slurry, *Environ. Eng. Sci.* 23 (2006) 1000-1008.

[51] M. A. Hasnat, A. Siddiquey, A. Nuruddin, Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and anionic dye, *Dyes Pigments*, 66 (2005) 185-188.

[52] R. Goudjil, A. Didi, étude comparative de la dégradation de la Rhodamine B par différents semi-conducteurs, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, mémoire de master académique (2020).

[53] H. Djebbari, étude cinétique de l'adsorption des colorants (bleu méthylène, rhodamine B) sur les gypses locaux, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, mémoire de master académique (2011).

[54] F. Abdelkader, I. Belkheroub, étude de la décoloration par la photocatalyse hétérogène de la rhodamine B sous les rayons visibles, Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem mémoire de master académique (2017)

[55] B. Seleb, étude d'élimination d'une pollution colorante par photo-catalyse hétérogène, mémoire de master académique (2016).

[56] C. Comninellis, A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 23-28.

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

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

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

[60] B. Benalioua, I. Benyamina, M. Mansour, K. Mensri, A. Bentouami, B. Boury, Synthesis of a new multi-heterojunction photocatalyst BiOI/Bi₂O₃ /MgO and its photocatalytic efficiency in the degradation of Rhodamine B under visible light, *Desalination and Water Treatment*, 281 (2023) 265–275.

[61] H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.

[62] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. Factors influencing efficiencies of TiO₂- sensitised photodegradation. Part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with darkadsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.

[63] J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993)