



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم : / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

THÈME

**Application d'un matériaux argileux dans l'élimination d'un
polluant minérale par photo catalyse hétérogène sous irradiation
de la lumière visible.**

Présenté par

- 1- FELLAHI Zohra Kaouther
- 2- HADROUG Nadjat

Soutenu le 05/06/2024 devant le jury composé de :

Présidente :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENYAMINA Imane	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENALIOUA Bahia	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur	MANSOUR Meriem	MCB	Université de Ain Timouchent

Année Universitaire 2023/20

REMERCIEMENTS

Nous remercions avant tout **DIEU** le tout puissant qui nous a donné la force et la santé, le courage et la volonté tout au long de notre travail pour qu'il soit une réussite méritée.

Nous remercions nos familles pour leur soutien amour et respect, plus particulièrement nos Pères et Mères.

Ces travaux de recherche ont été menés au **laboratoire de Recherche de valorisation des matériaux** de l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction du professeur **BENTOUAMI Abdelhadi** nous tenons 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.

Sincères remerciements et reconnaissance envers notre encadrante, Madame **BENALIOUA Bahia**, Maître de conférences « A », pour son dévouement, son expertise et sa patience tout au long de ce projet. Ses conseils éclairés, ses remarques constructives et sa disponibilité ont été d'une aide précieuse. Son soutien constant a joué un rôle déterminant dans la réussite de notre mémoire.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers Madame **MANSOUR Meriem** Maître de conférences « B » à l'Université de Ain Timouchent qui nous a apporté une aide précieuse dans la préparation du mémoire. Sa contribution a été inestimable, et nous sommes infiniment reconnaissants pour son soutien.

Nos vifs remerciements madame **BESSAHA Fatiha**, Maître de conférences « A » à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant d'être présidente.

Nos remerciements s'adressent aussi à Madame **BENYAMINA Imane** Maître de conférences « B » à l'école supérieur des sciences exact de Mostaganem pour avoir accepté d'être membres de jury de ce travail, et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons également à manifester notre gratitude à Madame **DAOUED Meriem** ingénieur de laboratoire de LVM à l'université de Mostaganem pour son aide sur le plan expérimental et son esprit d'équipe motivant.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Après un long parcours scolaire, fatigue et joie me voici aujourd'hui sur le seuil de mon diplôme Hamdoullilah !

Chaque bon début apporte et se termine par une joyeuse fin.

Je dédie ma réussite à celui qui m'a donné le plus beau prénom, qui a toujours souhaité qu'on soit mieux que lui : Papa ! Grâce à toi Papa "Mohamed" j'ai appris le sens du travail, de la responsabilité et de l'abdeqation.

Je voudrais tellement te remercier pour ton amour, ta générosité et ta compréhension ton soutien fût une lumière dans tout mon cursus scolaire.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Sans oublier, celle qui m'a soutenue aussi pour parachever mon honorable parcours. Elle a tout fait pour me faciliter toutes les tâches avec ses Douaas : Que Dieu la garde pour nous inshallah : Ma chère maman Fatma.

Sans oublier aussi celles et ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin.

Je citerai ma sœur Amina, mon frère Abdelkrim et à mon beau-frère que je considère d'ailleurs comme un grand frère : Mohamed Ali.

À mon binôme Nadjet avec qui j'ai partagé les bons et les durs moments tout au long de ce travail A toutes mes copines aussi qui ont partagé avec moi beaucoup d'émotions ! Je citerai Nafissa, Djawhar, Lina, Amina...

A tous ceux qui me sont chers

Avec toute mon affection

FELLAHA Zohra Kaouther

DEDICACES

A mes chers parents, Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

Depuis le tout début de ma vie, vous avez été mes premiers enseignants, m'inculquant des valeurs telles que la persévérance, la curiosité et le désir constant d'apprendre. Votre confiance en moi, votre encouragement constant et vos encouragements bienveillants ont été des facteurs clés de ma motivation et de ma détermination dans la réalisation de ce mémoire.

A mon seul frère Ismail, qui m'a été d'un soutien et d'un encouragement constants
Je dédie aussi ce mémoire à mes encadreurs et enseignants. Leur expertise, leurs conseils éclairés et leur accompagnement ont été précieux tout au long de la réalisation de mon mémoire. Leur passion pour la connaissance et leur engagement envers mes progrès académiques m'ont inspiré et motivé à repousser mes limites.

À mon binôme Kaouther avec qui j'ai partagé les bons et les durs moments tout au long de ce travail

A tous les chers membres de ma famille,

A mon cher et proche amie fatima,

Je vous remercie pour votre présence et votre soutien durant cette étape importante de ma vie.

Avec amour et gratitude,

HADROUG, Nadjat

Contents

Introduction Générale	1
Chapitre I : Semi-conducteur et leur application dans la photo catalyse hétérogène.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition	4
I.2.1. La catalyse.....	4
I.2.2. Le catalyseur	4
I.2.3. Le rôle de la catalyse et du catalyseur	5
I.3. Les propriétés et caractéristiques du catalyseur	5
I.3.1. L'activité	5
I.3.2. La sélectivité	5
I.3.3. La stabilité	5
I.3.4. Régénérabilité.....	5
I.3.5. Le prix.....	6
I.4. Les types de la catalyse	6
I.4.1. Catalyse homogène.....	7
I.4.1.1. Le principe.....	7
I.4.1.2. Mécanismes réactionnels.....	7
I.4.2. Catalyse hétérogène	7
I.4.2.1. Mécanismes réactionnels.....	7
I.5. Classification selon la réaction activée.....	8
☉ Catalyse acide :	8
☉ Catalyse basique :	8
☉ Catalyse d'oxydo-réduction :	8
I.6. La photocatalyse hétérogène.....	9
I.6.1. Les semi-conducteurs à priorités photo-catalytique	10
I.6.2. Principe de la photo catalyse hétérogène	11
I.6.3. Domaine d'applications de la photo catalyse	12
I.6.3.1. Application environnementale	13
I.6.3.2. Application énergétique.....	14
I.7. Avantages de la photocatalyse.....	16
I.8. Conclusion	17
Références bibliographiques	18
Partie A	21
Matériels et méthodes	21

II.A.1. Introduction.....	21
II.A.2. Le polluant étudié : le chrome hexa valent	21
II.A.2.1. Propriétés physico-chimiques	22
II.A.2.2. Dosage du chrome	22
II.A.3. Réacteur et source d'irradiation	22
II.A.4. Synthèse du matériau.....	22
II.A.5. Etude préliminaire	23
II.A.5.1. L'effet de masse de l'argile sur le matériau	23
II.A.5.2. Le choix du polluant	23
III.A.6. Aspect cinétique de la Photo-réduction du chrome (VI).....	24
II.A.6.1. Cinétique d'adsorption.....	24
II.A.6.2. Isotherme d'adsorption	24
II.A.6.3. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI).....	24
a. En absence du catalyseur.....	24
b. En présence du catalyseur	25
II.A.6.4. Effet du pH de la solution	25
II.A.6.5. Etude de la réutilisation du matériau	25
Partie B : Résultats et discussions	26
II.B.1. Etude préliminaire	26
II.B.1.1. L'effet de masse de l'argile sur le matériau	26
II.B.1.2. Le choix du polluant	26
II.B.2. Aspect cinétique de la Photo-réduction du chrome (VI) par SA et SA-S1-P150.....	27
II.B.2.1. Cinétique d'adsorption.....	27
a) Détermination du temps d'équilibre	27
b) Modèles Cinétiques.....	28
II.B.2.2. Isotherme d'adsorption	30
a) Modèle de Langmuir	30
b) Modèle de Freundlich.....	31
II.B.2.3. Cinétique de la photo-réduction de chrome VI	32
a) En absence du catalyseur : photolyse directe	32
b) En présence du catalyseur	32
c) Modélisation de la cinétique de la photo-réduction.....	33
II.B.3. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr (VI).....	36
II.B.4. Etude de réutilisation du photo catalyseur	37
Conclusion Générale	39

Références bibliographiques	41
-----------------------------------	----

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. La protection des ressources en eau douce est une préoccupation majeure pour tous les pays du monde, que ce soit en raison de leur manque d'eau ou de leur pollution. La différence entre les besoins et la disponibilité de l'eau nécessite la création de nouvelles méthodes de transport et d'optimisation afin d'accroître la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau afin de garantir la consommation domestique et industrielle, de recycler les eaux usées de manière optimale et de réduire les rejets polluants dans l'environnement.

Les rejets des métaux lourds ont été particulièrement pris en compte parmi les nombreuses sources de pollution. Les métaux ne peuvent pas être réduits ou éliminés en raison de leur persistance, mais seulement transformés. Certains de ces métaux se métamorphosent en composés extrêmement stables, ce qui engendre des enjeux de santé publique majeurs. En raison de ses caractéristiques physico-chimiques, l'eau est souvent employée comme un moyen d'évacuation de ces produits, ce qui la rend ensuite polluée. De cette manière, les eaux douces et océaniques ont été transformées en zones exposées aux pollutions inorganiques.

La catalyse, est un sujet important dans le monde industriel, et joue un rôle crucial dans la recherche des méthodes de synthèse plus respectueuses de l'environnement et plus économiques en matière d'atomes et d'énergie. La catalyse hétérogène est devenue une variante de la catalyse. Un outil essentiel pour le développement de la chimie industrielle est rapidement devenu indispensable, au détriment de la catalyse homogène, qui est moins avantageuse sur le plan économique car les catalyseurs ne peuvent être récupérés ni réutilisés. Différentes techniques de catalyse ont été élaborées, que ce soit des méthodes classiques (physiques, chimiques et biologiques) ou modernes (procédés d'oxydation avancés). Parmi ces dernières décennies, la photo catalyse hétérogène a été très développée, notamment dans le domaine de la dépollution et plus récemment dans celui de la production d'énergie.

La photocatalyse hétérogène diffère de la catalyse en ce qu'elle nécessite l'application d'un rayonnement solaire ou artificiel à un catalyseur solide afin de le rendre actif. Les semi-conducteurs (photo catalyseurs) se présentent principalement par la présence de transitions d'énergie entre leur bande de valence (BV) et leur bande de conduction (BC), également connues sous le nom de transitions de bande interdite. La photo catalyse est une technique de

traitement assez efficace qui se positionne comme une alternative aux techniques classiques. En effet, elle a l'avantage d'être relativement peu coûteuse et basée sur la photo-excitation d'un catalyseur solide (semiconducteur) par le rayonnement solaire ou artificiel afin de produire des espèces radicalaires non sélectives. L'utilisation d'une source d'énergie solaire rentable et économique pour conduire à des réactions photochimiques constitue un enjeu majeur en vue d'une gestion autonome, de la non-présence d'une source de pollution extérieure et de la stratégie du développement durable. Cependant, les catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le ZnO et le TiO₂. Cependant, les catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le ZnO et le TiO₂, développent des rendements d'efficacité élevés mais sous la lumière UV ce qui limite l'usage de l'énergie solaire dont le développement d'un procédé industrialisable. Par ailleurs, ce dernier ne représente que 5%, soit 50 Wm⁻² du flux solaire total disponible reçu à la surface de la Terre dans les conditions d'ensoleillement les plus favorables. Or le rayonnement visible représentant près de 40 % de la ressource solaire engendrerait des gains importants au niveau des performances photocatalytiques des catalyseurs. Les études intensives sont donc consacrées au développement de nouveaux catalyseurs innovants, photosensibles, dans un domaine plus vaste, afin d'exploiter un grand nombre de photons provenant du domaine visible. La modification des catalyseurs constitue une solution réalisable.

L'objectif de cette étude est de synthétiser deux nouveaux matériaux (semi-conducteurs) à base des oxydes métalliques et d'argile 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.

Ce mémoire se divise en deux chapitres décrits comme suit :

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur la catalyse, les catalyseurs et leur domaine d'application.

Le deuxième chapitre présente les résultats d'application des matériaux préparés (SA et SA-S1-P150) sur la photo-réduction du chrome hexa valent dans le but de développer des tests photo catalytiques sur le matériau synthétisé permettant d'évaluer son efficacité sous irradiation de la lumière visible.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus dans cette étude et offre des perspectives pour améliorer la technique de la photocatalyse. Dans cette partie, on expose en particulier les solutions envisagées pour améliorer l'efficacité des catalyseurs dans le domaine du visible.

Chapitre I : Semi-conducteur et leur application dans la photo catalyse hétérogène

I.1. Introduction

La majorité des études en photo catalyse se concentrent sur la création de systèmes capables de fonctionner sous l'influence de la lumière visible ou solaire. Les recherches actuelles ont pour objectif principal d'améliorer le photo-catalyseur pour augmenter [1] :

- a- La stabilité du semi-conducteur sous irradiation ;
- b- L'efficacité du procédé ;
- c- La sélectivité du produit ;
- d- Régénérabilité ;
- e- Le prix.

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photo catalyse 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 induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photo-catalyseur [2].

Les photo-catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs qui absorbent les photons afin de favoriser la migration d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, qui est alors séparée énergétiquement par une bande interdite. Au sein du matériau, une paire appelée électron-trou se forme, ce qui entraîne des réactions d'oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, ce qui génère des espèces radicalaires telles que OH^\bullet avec un fort pouvoir oxydant [2].

Les catalyseurs, qui sont des matériaux semi-conducteurs, sont essentiels dans notre quotidien et jouent un rôle crucial. Actuellement, il est possible de trouver une solution aux problèmes environnementaux tels que le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique et la pollution de l'eau grâce aux semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour générer de l'énergie propre, les couches photo catalytiques pour traiter l'air et les eaux, ou encore pour réduire la pollution dans les eaux industrielles et les estuaires, dont l'impact environnemental est sans précédent. Une radiation de longueur d'onde λ (nm) est absorbée par un semi-conducteur, comme indiqué dans la relation [3].

$$\lambda = \frac{1240}{Eg (ev)} \quad \text{Eq. I.1}$$

Eg: l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante :

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

I: Intensité absorbée ;

I₀ : l'intensité de la lumière incidente ;

α: Le coefficient d'extinction ;

L: La longueur de la zone traversée par la lumière.

La présence du catalyseur entraîne une augmentation significative de la vitesse d'une réaction chimique sans sembler être impliquée dans cette réaction et sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de manière temporaire pendant le processus réactionnel, puis, du moins en principe, complètement régénérée. Cela signifie que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [4].

Par conséquent, un catalyseur favorise et oriente une réaction chimique en augmentant sélectivement la vitesse d'une réaction spécifique [5].

I.2. Définition

I.2.1. La catalyse

Le mot « catalyse » fait référence à un processus qui altère la cinétique chimique en réduisant la barrière énergétique à surmonter. La catalyse est étroitement associée aux problèmes d'énergie. Effectivement, la catalyse a pour conséquence de réduire l'apport d'énergie.

Il est essentiel pour assurer le bon déroulement d'une réaction chimique et guider les réactions chimiques afin de les rendre sélectives [6].

La quantité de catalyseur, généralement beaucoup plus faible que celle des réactifs, n'est pas utilisée et est retrouvée inchangée à la fin de la réaction. S'il peut être facilement séparé du milieu réactionnel, il pourra être utilisé à nouveau dans une nouvelle synthèse.

I.2.2. Le catalyseur

Selon Ostwald (1902), un catalyseur désigne toute substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans se manifester dans les produits finaux. La catalyse fait partie de la cinétique chimique qui, de manière plus générale, examine l'impact de tous les éléments physiques ou chimiques qui influencent les vitesses de réaction. La notion de catalyseur est intuitive et elle est devenue courante dans le langage courant pour désigner, par exemple, une

- Les produits sont désorbés vers l'extérieur en utilisant les mêmes étapes en sens inverse (désorption, diffusion interne et externe) [10].

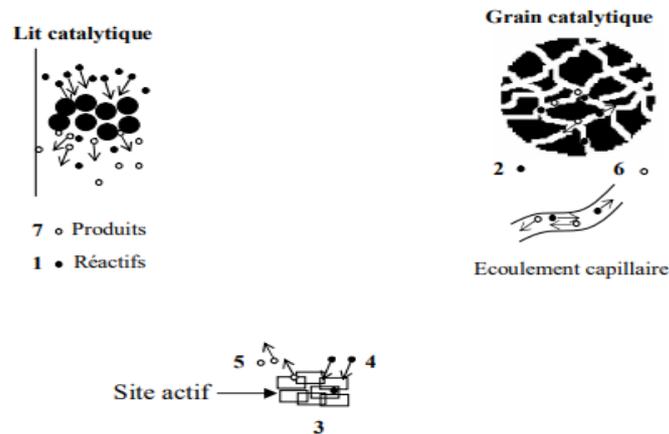


Figure I. 1: Visualisation des étapes en catalyse hétérogène.

I.5. Classification selon la réaction activée

☞ Catalyse acide :

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du catalyseur HA au substrat X [11].



Avec :

HX^+ = produits ;

HA = catalyseur.

☞ Catalyse basique :

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ du réactif XH vers le catalyseur considéré comme une base [11].



Avec :

B = catalyseur ;

X^- = produits.

☞ Catalyse d'oxydo-réduction :

Le principal phénomène de cette catalyse réside dans 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, puis du catalyseur à l'oxydant [12].

I.6. La photocatalyse hétérogène

Selon l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photo-catalyse est le domaine de la catalyse qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. En général, le concept de photocatalyse peut être défini par les réactions chimiques appelées photo-catalytiques qui se produisent lorsque des photons (énergie lumineuse) sont absorbés par un photo-catalyseur [13].

Les photo-catalyseurs sont des substances semi-conductrices qui absorbent des photons afin de faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, où ils sont séparés énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. Au cours de cette promotion, un électron passe de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) en créant des paires électron-trou (e^-/h^+), ce qui entraîne des réactions d'oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, ce qui génère des espèces radicalaires telles que OH^\bullet qui ont un fort pouvoir oxydant. Le tableau I.1 présente la liste des semi-conducteurs les utilisés dans la photocatalyse hétérogène.

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité peut fluctuer en fonction des conditions dans lesquelles il se trouve, ce qui signifie qu'il est intermédiaire entre un métal et un isolant. A $T = 0 \text{ K}$, il agit comme un isolant, mais à mesure que la température augmente, il conduit de l'électricité. À la différence des métaux, sa conductivité augmente avec la température [14]. Les semi-conducteurs peuvent être classés en trois catégories, selon leurs propriétés électriques et à l'aide de leurs bandes électroniques, soit : les conducteurs (les métaux, le fer, le cuivre, l'aluminium, ...), les isolants (comme le bois, le plastique), et entre eux se trouve les semi-conducteurs (le TiO_2 ; le SiO_2 , ...).

- **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 ;
- **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 ;
- **Troisième cas :** la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible. Une augmentation 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.

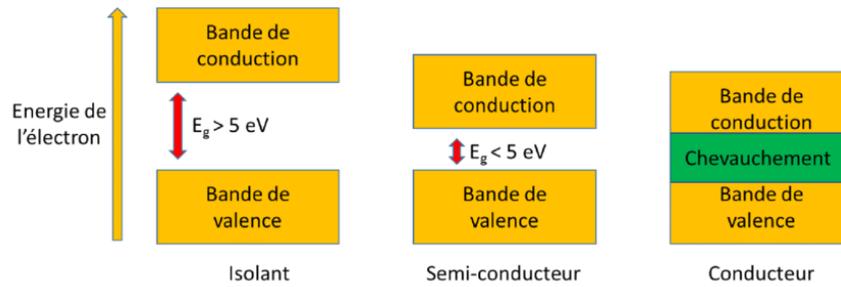


Figure I. 2 : : Structure des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

Tableau I. 1: Liste des semi-conducteurs utilisés en photo catalyse

Semi-conducteur	Bande de valence E_{BV} (eV)	Bande de conduction E_{BC} (eV)	Largeur de la bande interdite E_g (eV)	Bande gap Longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496

I.6.1. Les semi-conducteurs à priorités photo-catalytique

Les semi-conducteurs comme le TiO₂, ZnO, CdS et le SnO₂ ont démontrés leurs capacités à catalyser la lumière et sont considérés comme les meilleurs photo catalyseurs, notamment en raison de leur stabilité et de leur non-toxicité. Selon les applications souhaitées, la variété de la longueur d'onde d'irradiation revêt une grande importance. Cependant, la corrosion demeure le principal désavantage à éviter [15].

La plupart des semi-conducteurs utilisés pour les propriétés photo-catalytiques sont constitués d'oxydes métalliques. Les potentiels des bandes d'énergies entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) de différents semi-conducteurs sont illustrés dans le schéma de la figure I.3, qui représente les potentiels redox des couples H₂O/OH[•] et O₂/HO₂[•] à pH 0 ainsi que des couples O₂/H₂O, OH⁻/OH[•] et OH⁻ /H₂ à pH 7. Les bandes

d'énergies de TiO_2 et ZnO sont classées parmi les semi-conducteurs les plus efficaces pour générer plus de radicaux OH^\bullet [16].

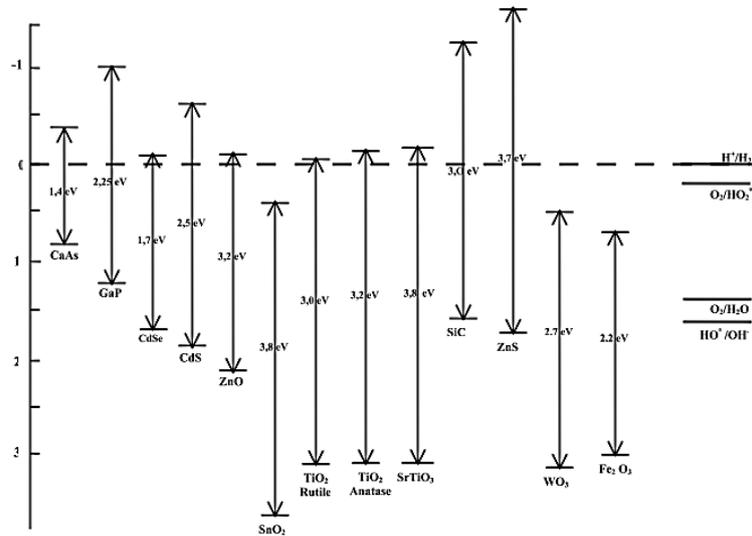
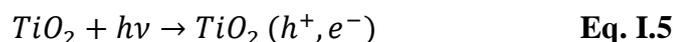


Figure I. 3: Energies entre les bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs.

I.6.2. Principe de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$). On l'appelle la catalyse d'une réaction photochimique et implique une interface solide/gaz ou solide/liquide [17]. Le processus photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide vers la surface du photo catalyseur, y compris dans la porosité du photo catalyseur ;
 2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du catalyseur ;
 3. Réaction en phase adsorbée (étape où se déroule la réaction photo catalytique) ;
 4. Désorption des produits ;
 5. Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.
- ✓ Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe une énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) (Eq.I.5).

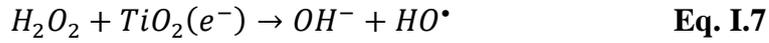


- ✓ Les électrons de la bande de conduction réagissent avec l'oxygène dissous par des réactions de réduction pour former le radical superoxyde O_2^- (Eq.I.6) [18],

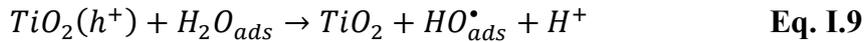
L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteuse d'électrons dans la réaction de transfert [2].



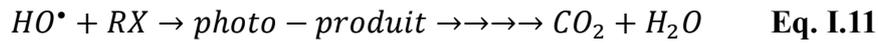
- ✓ La photo catalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH^\bullet :



- ✓ Les trous positifs (h^+) réagissent avec H_2O ou OH^- adsorbés, pour donner ainsi un radical HO^\bullet [19, 20], suivant les réactions Équations I.9 – I.10,



- ✓ Les radicaux hydroxyles formés, participent également à la dégradation des polluants comme (RX) [21] et RH [22].



- ✓ Une grande partie des paires électron-trous se recombine, ce qui diminue le l'efficacité photo catalytique du catalyseur [21].

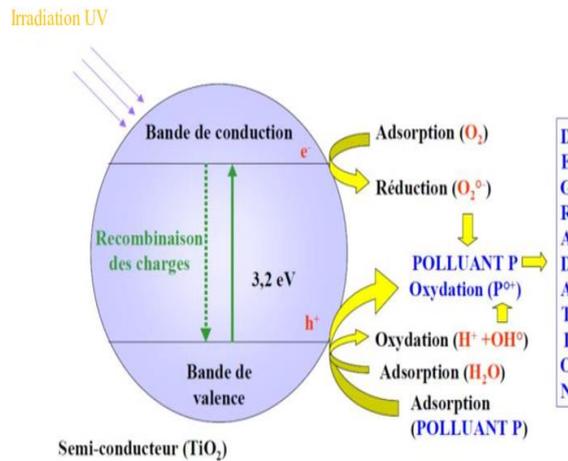


Figure I. 4 : Principe général de la photocatalyse hétérogène.

I.6.3. Domaine d'applications de la photo catalyse

Plusieurs domaines de recherche utilisent la photo catalyse hétérogène, notamment dans le traitement des eaux pour la dégradation de différents polluants tels que les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants. Outre la purification des eaux, la photo catalyse hétérogène est employée dans divers domaines tels que la purification de l'air, la fabrication de revêtements auto-nettoyant de surface (verre, bétons, ciments, etc.), ainsi que

dans des applications énergétiques telles que la production d'hydrogène, l'énergie solaire et la photodissociation de l'eau, ainsi que la réduction du CO₂ [23].

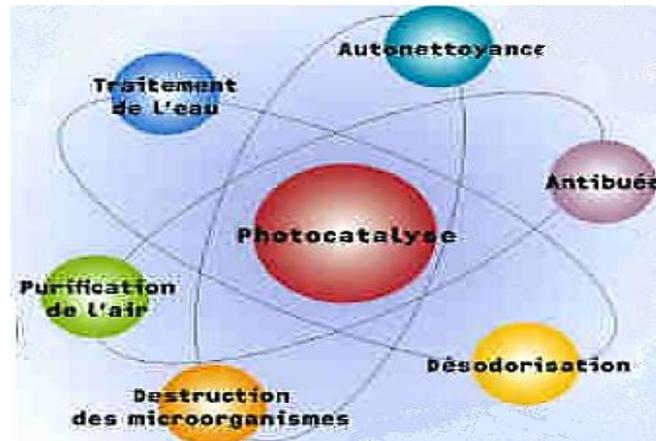


Figure I. 5: Domaine d'applications de la photo catalyse hétérogène.

I.6.3.1. Application environnementale

❖ Traitement de l'eau

L'eau peut être polluée par différentes sources de pollution, telles que les rejets agricoles (comme les pesticides et les engrais). La dépollution de l'eau implique soit la dégradation par la lumière des polluants organiques, soit la réduction par la lumière des polluants inorganiques [24].

✓ **Polluants organiques**

Plusieurs études ont porté sur la dégradation des substances polluantes organiques présentes dans l'eau. De nombreux polluants minéralisables existent, incluant tous les produits de synthèse organique, les solvants, les pesticides, les colorants, et bien d'autres encore. La purification de l'eau est généralement réalisée par une oxydation partielle complète et une minéralisation de l'eau en CO₂ et H₂O de la partie hydrocarbonée.

✓ **Polluants inorganiques**

Il s'agit de la présence des espèces minérales solubles dans l'eau comme les nitrates, et des métaux lourds comme le mercure, le cadmium, le nickel, le zinc, le cuivre, et d'autres à des concentrations élevées susceptibles de causer des dommages environnementales et sanitaires à l'homme.

❖ Traitement de l'air

Les surfaces photo-catalytiques peuvent être utilisées pour lutter contre différents polluants d'air tels que les odeurs, les composés organiques volatils (COV), le formaldéhyde, l'ammoniac et les gaz acides (NO_x, SO_x). Il existe différentes méthodes

disponibles pour décomposer ces polluants. Ces méthodes d'épuration de l'air peuvent être classées en deux familles :

- Les épurateurs d'air utilisés en intérieur, mobiles (unité autonome), fixes (plafonnier, console murale) ou couplés au réseau de ventilation (Chauffage, Ventilation et Conditionnement de l'air) ;
- Des matériaux dits « photo-actifs » utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures de décoration, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes) [25].

❖ Traitement antibuée

Les propriétés super hydrophiles de certains photo catalyseurs illuminés 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 [26].

❖ Traitement autonettoyant :

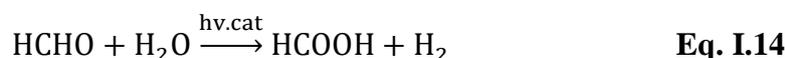
Cette application concerne principalement le verre, les ciments et les peintures. Dans cette optique, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur [27].

1.6.3.2. Application énergétique

❖ Production d'Hydrogène à partir d'un alcool

La réaction photo catalytique sur un alcool pur aboutit à la formation d'hydrogène et de l'aldéhyde (ou la cétone) correspondant à l'alcool choisi par une réaction de déshydratation [28]. Le reformage des composés organiques par les réactions photo-catalytique 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 CO₂ et H₂, selon les réactions suivantes :

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



❖ Production de l'hydrogène à partir de l'eau (H₂O)

Ce procédé connu par « Water splitting », thermodynamiquement il est impossible de produire de l'hydrogène à partir de H₂O, mais il est possible soit par un procédé électrochimique ou 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 combustible, avec l'eau comme seul sous-produit [29]. La photo-électrolyse est une technique de dissociation de la molécule d'eau qui est assurée par rayonnement solaire. Elle peut être réalisée par une cellule photo-électrode couplée associant une photoanode permettant l'oxydation de l'eau en oxygène et d'une photocathode servant à la production de l'hydrogène la photo-électrochimie repose sur quatre principes [30, 31] :

- ✓ Génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron/trou ;
- ✓ L'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O₂) ;
- ✓ Le transport des protons (H⁺) et des électrons de la photoanode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière) ;
- ✓ Réduction des protons H⁺ à la cathode sous forme de molécules d'hydrogène (H₂) à l'aide des électrons.

❖ La réduction du CO₂

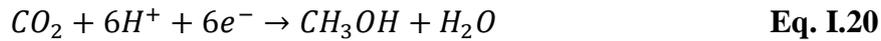
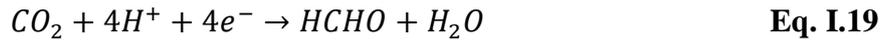
Le dioxyde de carbone est une molécule thermodynamiquement inerte et très stable, La réduction de cette dernière par photo catalyse a pour objectif de réduire sa quantité dans l'atmosphère tout en le valorisant par la synthèse de combustibles (solar fuel) ou d'autres molécules organiques d'intérêt. Ces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

En 1979, Inoue et Fujishima et al ont été les premiers à faire part d'étude concernant l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques opérants pour la réduction photo catalytique du CO₂ avec H₂O en méthanol, acide formique et formaldéhyde [32].

Bien qu'il reste de nombreux problèmes à résoudre, comme la faible sélectivité ou le faible rendement quantique, le développement de photo-catalyseurs semi-conducteurs semble intéressant. En effet, la combinaison de semi-conducteurs avec des Co-catalyseurs

comme des nanoparticules de Pt, Cu et RuO₂, ou encore des complexes métalliques [31, 33] présentent une activité pour la réduction de CO₂ ainsi que les semi-conducteurs inorganiques, plus particulièrement les oxydes de métaux, sont des solides stables et des collecteurs de lumière efficaces.

Comme mentionné auparavant, l'absorption de la lumière par un semi-conducteur provoque le transfert d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Des paires électron/trou sont générées simultanément, l'électron (e^-) excité migre vers la BC laissant un trou (h^+) dans la BV [34]. Les électrons peuvent, selon leur potentiel, être utilisés pour la réduction du CO₂, comme le montre les réactions suivantes :



D'autre part, le trou photo-généré est neutralisé par l'injection d'électron venant d'une espèce donneuse (réducteur). Pour utiliser H₂O comme réducteur, le potentiel de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau.

I.7. Avantages de la photocatalyse

Comme tous les procédés, La photo catalyse hétérogène présente des avantages et des inconvénients, qui sont présentés dans le tableau I.2 :

Tableau I. 2 : les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène.

Avantages	Inconvénients
Cette technologie a des effets destructeurs et non sélectifs	Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension
Elle permet une minéralisation totale : la formation de H ₂ O et de CO ₂ , ainsi que d'autres espèces	Peuvent augmenter cout de traitement.
Elle fonctionne à température et pression ambiante	Eventuelle formation des sous-produits.
Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques et à un prix abordable.	
Elle convient à de faibles concentrations de polluants	
Elle requiert une consommation d'énergie réduite.	

I.8. Conclusion

La photo catalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. C'est un processus de purification combinant à la fois la catalyse hétérogène et les technologies visible ou solaires. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques d'oxydation avancé.

Les semi-conducteurs utilisés comme photo-catalyseurs à forte capacité d'absorption de la lumière ont attiré une attention grandissante pour des applications environnementales dans l'élimination des polluants organiques et inorganiques.

Références bibliographiques

- [1] A. Mills, S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108 (1997) 1-35.
- [2] B. Benalioua, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organique par adsorption et photo catalyse, université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, thèse de doctorat (2015).
- [3] K. Tomkouani, études et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, école doctorale: Sciences pour l'Environnement Gay Lussac, thèse de doctorat (2011).
- [4] W. Grünert, heterogeneous catalysis. fundamentals and applications. By Julian R. H. Ross. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 5289-5289.
- [5] J.C. Védrine. Méthodes expérimentales de caractérisation des catalyseurs industriels. *Revue de Physique Appliquée*, (1981), 16 (7) 373-386.
- [6] G.A. Somarjai, M.P. Delplanck *Chimie des surfaces et catalyse*, Edi-science International, (1995).
- [7] H. J.-M. DOU, J.-E. Germain, « CATALYSE », *Encyclopædia Universalis*
- [8] Y. Waseda, A. Muramatsu, "Morphology Control of Materials and Nanoparticles", *Japan*, 137 (2004).
- [9] F. Foucaut. *Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique. MAXICOURSf*
- [10] 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, université FarhatAbbas, Sétif, (2009).
- [11] 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).
- [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] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [14] M. Mansour, Synthèse et caractérisation d'un support inorganique et son utilisation environnementale, thèse de doctorat, Université d'Oran (2013).

- [15] R. Dhankhar, A. Hooda, Fungal biosorption an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions, *Environ. Technol*, 32, 2011, 467- 491.
- [16] F. Achouri, Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire Faouzi Achouri To cite this version : 2017.
- [17] J. M. Herrmann. Environmental photocatalysis. perspectives for China. *Science China Chemistry*, 53 (2010) 1831-1843.
- [18] Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, S. Miyagishi, Synthesis of visible-light active TiO₂ photocatalyst with Pt-modification. Role of TiO₂ substrate for high photocatalytic activity, *Appl. Catal. B. Environ.* 79 (2008) 117-121.
- [19] R. M. Prairie, R. L. Evans, M. B. Stange, S. L. Martinez, an investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and Organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1776-1782.
- [20] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, X. Choi, W.D. Bahnemann, *Environmental*
- [21] C. Sarantopoulos, photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Institut National Polytechnique de Toulouse, France. Thèse de doctorat (2007).
- [22] C. H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 78–82.
- [23] Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis. New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 84 (2012) 103-111.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] K. Shimura, H. Yoshida, heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *energy and environmental science*, 4 (2011) 2467-2481.
- [27] J. M. Herrmann, from catalysis by metals to bifunctional photocatalysis topics in catalysis, 393 (2006) 3-10.
- [28] R. T. Brown, "TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications. Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1% Butadiene," *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1223-1231.

- [29] N. Meng, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev*, 11(2007) 401-425.
- [30] K. Maeda, "Z-scheme Water Splitting using Two Different Semiconductor Photocatalysts," *ACS Catal.*, (2013) 2-55.
- [31] L. Kimfung, A. Xiaoqiang, H. Kyeong, K. Majeda, and T. Junwang, "A critical review of CO₂ photoconversion. Catalysts and reactors" *Catal. Today*, 224 (2014) 3-12.
- [32] P. H. Scherrer, J. M. Wilcox, V. A. Kotov, A. B. Severny, T. T. Tsap, "Photoelectrocatalytic of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders," *Nature*, 277 (1979) 637-638.
- [33] S. C. Yan et al., "A Room-Temperature Reactive-Template Route to Mesoporous ZnGa₂O₄ with Improved Photocatalytic Activity in Reduction of," *J. Mesoporous Mater*, 49 (2010) 6400-6404.
- [34] C. Gottschalk, J. Ann Libra, and A. Saupe, *Biological Wastewater Ozonation of Water and Wastewater. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. 2010.

Partie A

Matériels et méthodes

II.A.1. Introduction

Le dictionnaire de l'environnement et développement durable définit le métal comme une substance, généralement provenant d'un minerai ou d'un autre métal. Il assure une bonne transmission de chaleur et d'électricité. En général, on les nomme métaux lourds. Les métaux naturels, ou dans certains cas métalloïdes, se distinguent par leur masse volumique élevée, qui dépasse 5g/cm^3 . Ils se trouvent dans tous les compartiments de l'environnement, mais plus souvent en très faibles quantités.

Le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829) a fait la découverte du chrome dans un minerai du plomb rouge (crocoïte) dans l'Oural à Beresovsk à la fin du XVIIIe siècle. La nature ne contient pas l'élément chrome (Cr) à l'état libre, mais plutôt sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, créant ainsi des oxydes.

Le chrome est couramment employé dans divers domaines industriels, comme le tannage du cuir, la finition des métaux, la teinture, les textiles, la fertilisation, etc. [1-3]. Le chrome hexavalent Cr(VI) est le plus dangereux de toutes les espèces de chrome en raison de son pouvoir oxydant élevé. Il peut avoir des effets néfastes sur le système respiratoire, les reins, le foie, la peau et les yeux [4-7]. La plupart des organismes le trouvent toxique lorsque sa concentration dépasse $0,05\text{ mg/L}$ et peut provoquer des irritations et des dommages à la peau humaine [8-10]. En raison de sa toxicité, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) l'a classé dans le groupe cancérogène pour l'homme [11-12].

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [13].

II.A.2. Le polluant étudié : le chrome hexa valent

Le chrome se présente sous différentes formes de valence entre -II à +IV. Les formes les plus communes sont le chrome élémentaire (métallique) et ses composés trivalents (Cr (III)) et hexavalents (Cr (VI)). La forme hexavalente se trouve dans sept composés différents tel que : Trioxyde de chrome CrO_3 , Chromate de sodium Na_2CrO_4 , Dichromate de sodium

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Chromate de potassium K_2CrO_4 , Chromate de strontium CrO_4Sr , Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

II.A.2.1. Propriétés physico-chimiques

Les sels de chrome (VI) se présentent sous forme de cristaux colorés, de jaunes à rouges. Ils sont très solubles dans l'eau, donnant ainsi des solutions acides sauf pour le chromate de sodium et le chromate de potassium (solutions basiques). Les sels de chrome sont des oxydants forts, et présentent également de fortes propriétés comburantes, à la différence du dichromate d'ammonium qui est quant à lui inflammable, voire explosif dans certaines conditions.

II.A.2.2. Dosage du chrome

Le chrome peut être dosé par plusieurs méthodes selon la gamme de mesure et la précision souhaitée, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au diphénylcarbazine qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome. En milieu fortement acide, le chrome (VI) réagit d'une manière totale avec le diphénylcarbazine (DPC) ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$), pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux Cr (II). La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible à de très faibles teneurs.

II.A.3. Réacteur et source d'irradiation

➤ Réacteur à lampe visible

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

II.A.4. Synthèse du matériau

La synthèse du matériau SA et SA-S1-P150 a été faite par dissolution de deux oxydes métalliques différents en présence et en absence de l'argile. Une solution contenant une masse d'un oxyde « SA » dissoute dans l'eau distillée a été mélangée avec une autre solution contenant une masse d'un autre oxyde métallique « S1 » dissoute dans une solution de l'eau distillée, le mélange obtenu a été ajouté à une argile qui a été dispersée dans de l'eau distillée. 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 pendant une nuit. Ce matériau est noté SA-S1-P150. Schéma 1 illustre le processus général de la synthèse

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

de notre matériau. La synthèse a été faite sans et avec différentes masses d'argile et sont noté : (SA, SA-S1-P100, SA-S1-P150, SA-S1-P200).

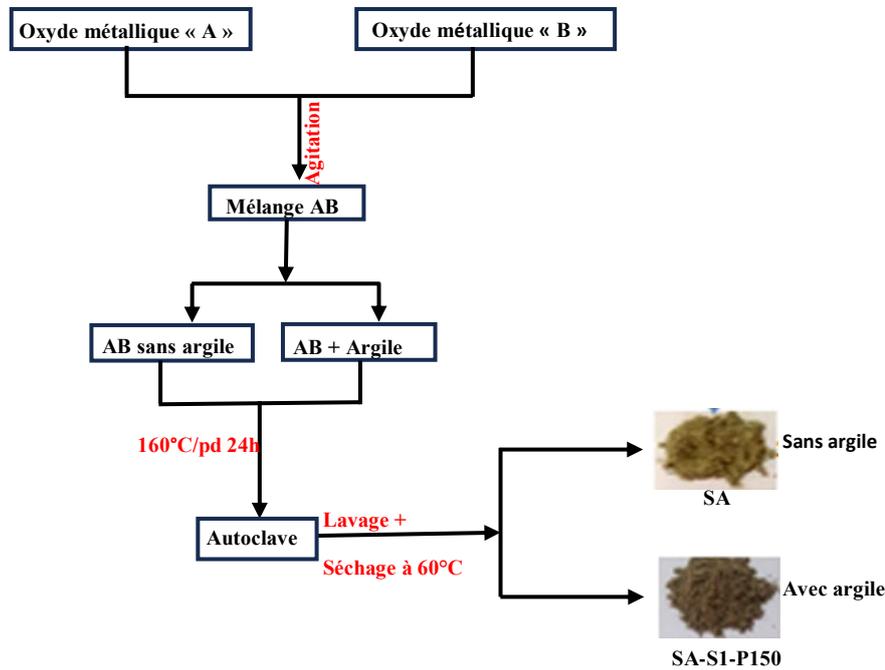


Figure. II.A. 1: Schéma du processus général de la synthèse des matériaux.

II.A.5. Etude préliminaire

II.A.5.1. L'effet de masse de l'argile sur le matériau

Afin de déterminer l'effet de masse de l'argile sur l'efficacité photo catalytique, le matériau a été préparé sans et avec différente masse de l'argile pour obtenir le SA, SA-S1-P150, SA-S1-P200. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de chrome (VI) à 10 mg/L à pH naturel. Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre est atteint, le mélange a été irradié pendant 120 min. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant analysé à 542 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis. Le taux de photo-réduction est calculé par la différence entre la concentration initiale et finale.

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad \text{Eq.II.A.1}$$

II.A.5.2. Le choix du polluant

Dont le but de choisir le polluant pour la suite de notre étude, des tests ont été fait avec trois polluant différents : la rhodamine B, le chrome hexavalent, céfazoline, et Ibuprofène. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de matériau dans 100 ml d'une

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

solution de différents polluants (rhodamine B, le chrome hexa valent, céfazoline et Ibuprofène) à 10 mg/L à pH naturel comme précédemment. Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre est atteint, le mélange a été irradié pendant 120 min. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 10 min et le surnageant analysé à 542 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

III.A.6. Aspect cinétique de la Photo-réduction du chrome (VI)

II.A.6.1. Cinétique d'adsorption

L'adsorption est une étape préliminaire de la réduction photo catalytique des composés inorganiques en solution aqueuse en photo catalyse hétérogène. C'est un mouvement de masse de la phase liquide ou gaz vers un solide qui entraîne une baisse plus ou moins significative de la concentration du composé en solution.

Dont le but d'étudier la cinétique d'adsorption du chrome (VI) par le SA et SA-S1-P150, 100 ml d'une solution de 18 mg/L de chromate et 100 mg du matériau ont été mis sous agitation à l'abri de la lumière à pH naturel (pH=6,88) et à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en Cr (VI) dans les surnageant, après complexation au diphénylcarbazine, sont analysées à 542 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

II.A.6.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant un mélange de solution de Cr (VI) à différentes concentrations initiales. Les solutions sont agitées pendant le temps optimum pour les deux matériaux, puis centrifugées. La concentration résiduelle en Cr (VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

II.A.6.3. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)

a. En absence du catalyseur

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

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

b. En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-réduction du Cr (VI) en présence du catalyseur avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différente concentration en Cr (VI) comprise entre 7 et 25 mg/L à un pH naturel (pH=6,88) et à température ambiante. Un échantillon est d'abord, prélevé de chaque concentration, pour confirmer la valeur de sa concentration initial ($t=-30\text{min}$), ensuite, la solution est laissée sous agitation à l'abri de la lumière, en contact de matériau, pendant 30 minutes jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Après cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé ($t=0\text{min}$), puis un bécher est exposé sous la lampe visible. Le suivi de la réduction photo-catalytique de Cr (VI) est réalisé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers. Après centrifugation des échantillons prélevés, les concentrations résiduelles en Cr (VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

II.A.6.4. Effet du pH de la solution

L'effet du pH de la solution sur la cinétique de la photo-réduction du Cr (VI) a été réalisé dans un milieu acide (pH=3), et basique (pH=10,6) pour une concentration de Cr(VI) de 10mg/l, en maintenant le rapport solide/solution de 1 g/l. Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant des solutions diluées à 0,1 M de HCl ou NaOH

II.A.6.5. Etude de la réutilisation du matériau

Les expériences de réutilisation du photo-catalyseur dans la photo-réduction du Cr (VI) ont été effectuées avec une concentration de 10mg/L en Cr (VI) à un pH naturel et avec un rapport solide/solution de 1 g/l. Après irradiation de 120min de la lumière visible, le photo-catalyseur séparé par centrifugation, séché à 60°C pendant une nuit, puis il a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 10 mg/L de Cr (VI) dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de 5 fois.

Partie B : Résultats et discussions

II.B.1. Etude préliminaire

II.B.1.1. L'effet de masse de l'argile sur le matériau

L'étude de l'efficacité photo catalytique des différents matériaux synthétisés à différentes masse de l'argile est tracée sous forme d'histogramme dans la figure II.B.1. Il en ressort, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau SA et SA-S1-P150. En effet, des taux de photo-réduction de 84,72 ; 90,24 ; 100 ; et 64,93% après 80min d'irradiation sous de la lumière visible.

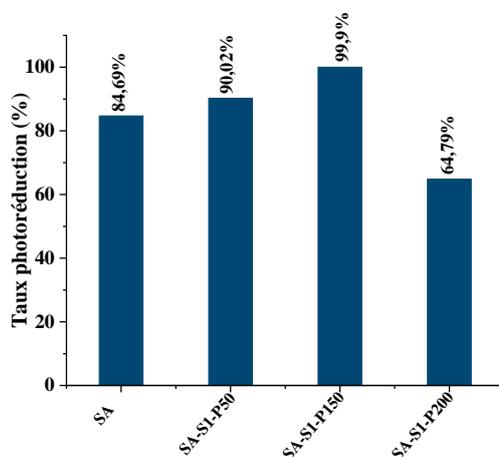


Figure. II.B. 1: Effet de masse de l'argile sur le taux de la photo-réduction de Cr (VI) à 10 mg/L.

D'après les résultats de l'optimisation de l'effet de masse de l'argile sur le matériau, la suite de l'étude de l'application photo catalytique sous irradiation de la lumière visible a été réalisée avec deux matériaux SA et SA-S1-P150.

II.B.1.2. Le choix du polluant

L'efficacité de l'activité photo catalytique de SA et SA-S1-P150 sous irradiation de la lumière visible en fonction des quatre polluants choisis (rhodamine B, Cr(VI), céfazoline, et ibuprofène) est tracé sous forme d'histogramme dans la figure II.B.2. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité de l'activité photo catalytique est meilleure avec le Cr(VI) par rapport à celle du RhB, CFZ, et ibuprofène. En effet, des taux de photo dégradation de 65,54 ; 100 ; 47,21 ; et 25,78 % avec SA-S1-P150 et des taux de 55,25 ; 96,25 ; 32,57 ; et 18 ;54% avec SA pendant 120 min sous irradiation de la lumière visible.

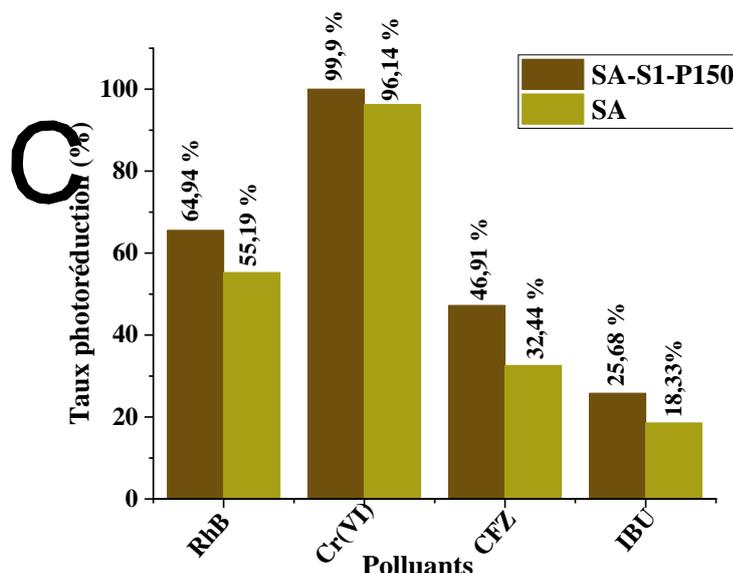


Figure. II.B. 2: Taux de la photo dégradation en fonction des polluants à 10 mg/l sous la lumière visible.

II.B.2. Aspect cinétique de la Photo-réduction du chrome (VI) par SA et SA-S1-P150

II.B.2.1. Cinétique d'adsorption

a) *Détermination du temps d'équilibre*

Les résultats de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) par les deux matériaux SA et SA-S1-P150, sont tracés sous forme de graphe, et sont présentés dans la figure II.B.3. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact. A partir des tracés, il en ressort que l'adsorption du Cr (VI) est rapide avec les deux matériaux. 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 des deux matériaux vis-à-vis le Cr (VI) est de 13,55 mg/g pour SA-S1-P150, et 8,99 pour SA et ce pour une concentration initiale de 18 mg/L. Cette valeur est importante par rapport aux autres sorbants [14, 15]. Ceci peut être dû à la différence entre les surfaces des matériaux.

Les résultats cinétiques d'adsorption du Cr (VI) par le matériau SA et le SA-S1-P150 sont présentés dans la figure II.B.3. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

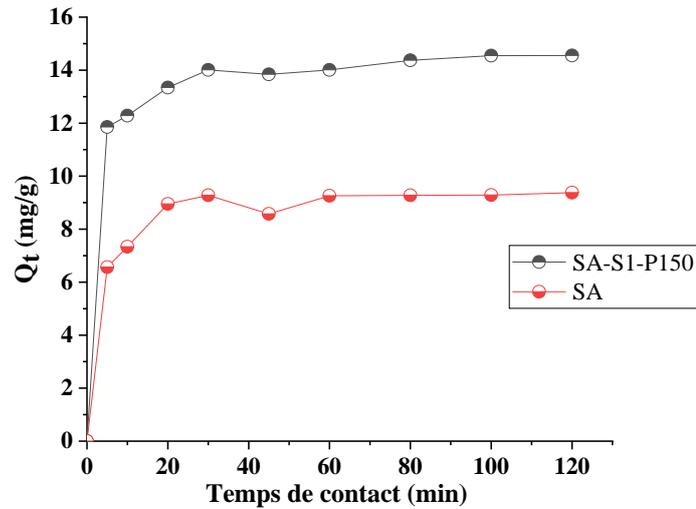


Figure. II.B. 3: Cinétique d'adsorption du chrome (VI) par les deux matériaux.

b) Modèles Cinétiques

On peut exprimer la vitesse du transfert en utilisant des modèles cinétiques d'adsorption, qui sont généralement des lois de cinétiques du premier ou du second ordre.

❖ Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

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

En intégrant l'équation II.B.1. Entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'équation :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad \text{Eq.II.B.2}$$

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg/g 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.

❖ Modèle cinétique du pseudo second-ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [16, 17] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq.II.B.3}$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq.II.B.4}$$

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

Le tracé de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction du t donne une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et d'ordonné à l'origine $1/K_2 Q_e^2$.

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement, k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (min) le temps de contact. Les tracés des résultats d'adsorption du chrome (VI) par les deux matériaux selon les deux modèles sont présentés dans la figures II.B.4 (a) et (b).

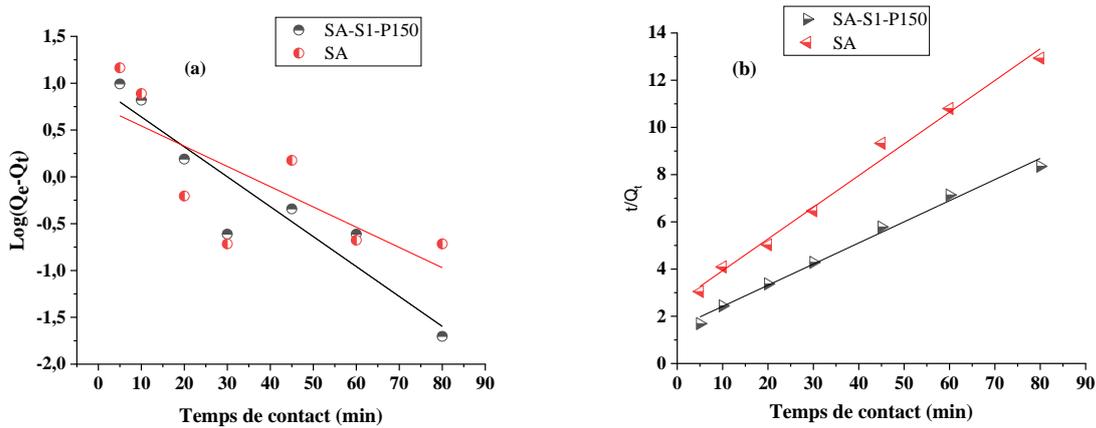


Figure. II.B. 4 : Application du modèle cinétique du premier ordre (a) et second ordre (b) à l'adsorption du Cr (VI) par SA et SA-S1-P150.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés de la figure II.B.4 et sont regroupés dans le tableau-II.B.1.

Tableau II.B. 1: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de Cr (VI) par SA et SA-S1-P150.

Matériaux	$Q_{e, exp}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		K_1 (mn^{-1})	$Q_{e, the}$ (mg/g)	R^2	K_2 ($(mg/g)^{-1} mn^{-1}$)	$Q_{e, the}$ (mg/g)	R^2
SA	8,9969	0,0485	2,0891	0,5689	0,00688	6,8960	0,9880
SA-S1-P150	13,5509	0,0657	2,589	0,8791	0,0198	10,983	0,9891

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

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

Selon les coefficients de corrélation des deux matériaux, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec celui de pseudo-premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation R^2 du pseudo second ordre sont largement supérieurs à 0,98, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

pseudo premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique du chrome (VI) déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches des valeurs expérimentales.

II.B.2.2. Isotherme d'adsorption

Les résultats d'élimination du chrome (VI) par les deux matériaux SA et SA-S1-P150 sont tracés dans la figure II.B.5, il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats.

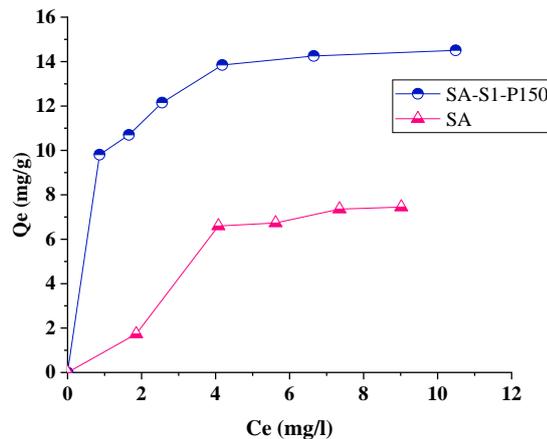


Figure. II.B. 5: Isotherme d'adsorption du Cr (VI) par SA et SA-S1-P150.

a) Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [18] le modèle repose sur trois hypothèses :

- ✓ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- ✓ Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

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

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

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 figure II.B.6 de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

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

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

b) Modèle de Freundlich

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

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

C_e : concentration de la substance à l'équilibre ;

K et n : constantes à une température donnée.

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

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad \text{Eq.II.B.8}$$

Les isothermes linéarisées selon les deux modèles sont présentées dans la figure II.B.6 :

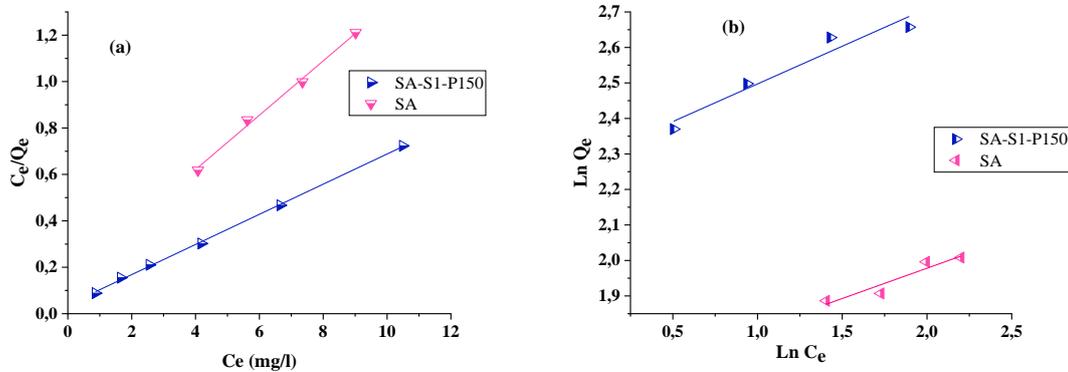


Figure. II.B. 6: Représentation du modèle linéaire de Langmuir (a) et Freundlich (b) à l'adsorption du Cr (VI) par SA et SA-S1-P150.

Les constatations faites à partir des graphes de la figure II.B.6 révèlent que les résultats d'élimination du Cr (VI) par les deux matériaux SA et SA-S1-P150 sont en adéquation avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. En effet, les valeurs de coefficients de corrélations R^2 sont largement supérieures à 0,98.

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

Tableau II.B. 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption chrome hexavalent par SA et SA-S1-P150.

Matériaux	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	k	R^2	b (L/g)	Q_{max} (mg/g)	R^2
SA	5,7982	4,9706	0,8909	0,7563	8,4997	0,993
SA-S1-P150	4,6903	9,7956	0,8998	1,6837	15,2946	0,9981

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

Il ressort également du tableau II.B.2 que la quantité maximale adsorbée du Cr (VI) par SA-S1-P150 est supérieure à celle de SA, ce qui indique que SA-S1-P150 possède une affinité de sorption vis-à-vis le Cr (VI) par rapport à SA.

II.B.2.3. Cinétique de la photo-réduction de chrome VI

a) En absence du catalyseur : photolyse directe

Les résultats de la cinétique de la photo-réduction du Cr (VI) par photolyse direct dans la lumière visible pendant 60 minutes est présentée dans la figure II.B.7. Il apparait à partir du graphe de cette figure que le Cr (VI) résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-réduction de 7,98 % a été obtenu après 60 minutes d'irradiation du visible. Ce faible taux de réduction est resté inchangé même après 120 minutes d'irradiation.

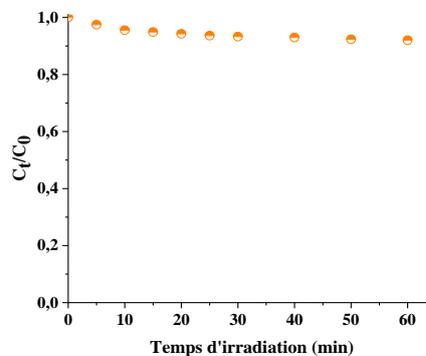


Figure. II.B. 7 : Cinétique de la photo-réduction de Cr (VI) en absence du matériau :
($C_i(\text{Cr(VI)})=10\text{mg/l}$, $V = 100 \text{ ml}$, sous irradiation visible).

b) En présence du catalyseur

Les résultats de cinétique de la photo-réduction du Cr (VI) par l'irradiation de la lumière visible en présence des deux matériaux est présentée dans la figure II.B.8. Il apparait à partir du graphe que la concentration de Cr (VI) diminue probablement par réduction en Cr (III). Le temps nécessaire pour sa réduction vari selon la concentration initiale. Notons que la photo réduction de Cr (VI) par le SA-S1-P150 est plus rapide que celle observée pour SA après un temps d'irradiation de 80min et 120min avec des taux de réduction de 99,89% et 83,92% pour les deux matériaux respectivement et avec une concentration de 10 mg/l. Ces résultats ont été obtenus sans ajout à aucun agent réducteur, en comparant avec d'autres travaux [19,20].

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

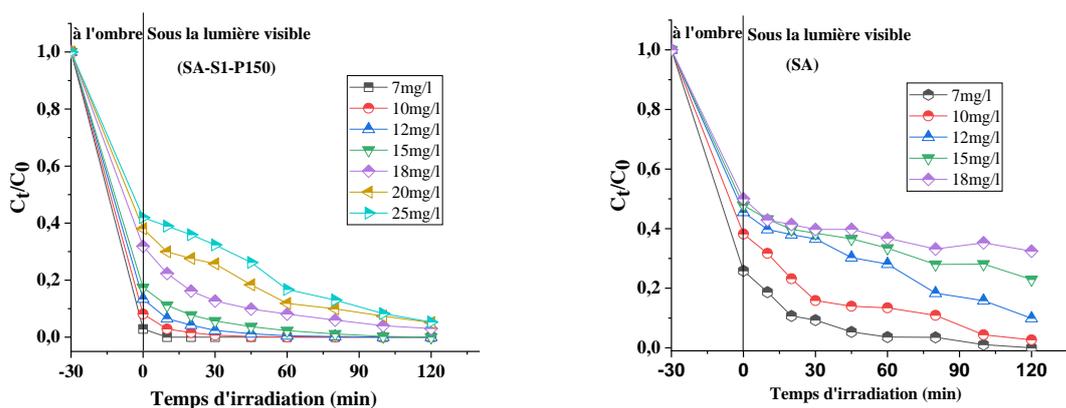


Figure. II.B. 8: Cinétique de la photo réduction du Cr (VI) par SA-S1-P150 et SA à différentes concentrations.

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

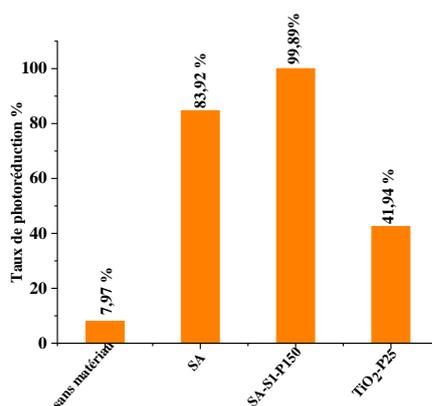


Figure. II.B. 9 : Récapitulatif des résultats de la photo réduction de Cr (VI) par différents matériaux ([Cr (VI)] = 10 mg/L, rapport solide/liquide=1 g/L, pH=6,88, temps d'irradiation sous lampes visible =80 min).

c) Modélisation de la cinétique de la photo-réduction

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

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

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

L'intégration de l'équation II.B.9 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_i$, cor à $t=0$).

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_{i,corr}}\right) = K_{app}t \quad \text{Eq. II.B.10}$$

Les résultats de la photo réduction par SA et SA-S1-P150 sont tracés selon le modèle linéarisé du pseudo-premier ordre dans la figure-II.B.9.

Pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur kapp a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée.

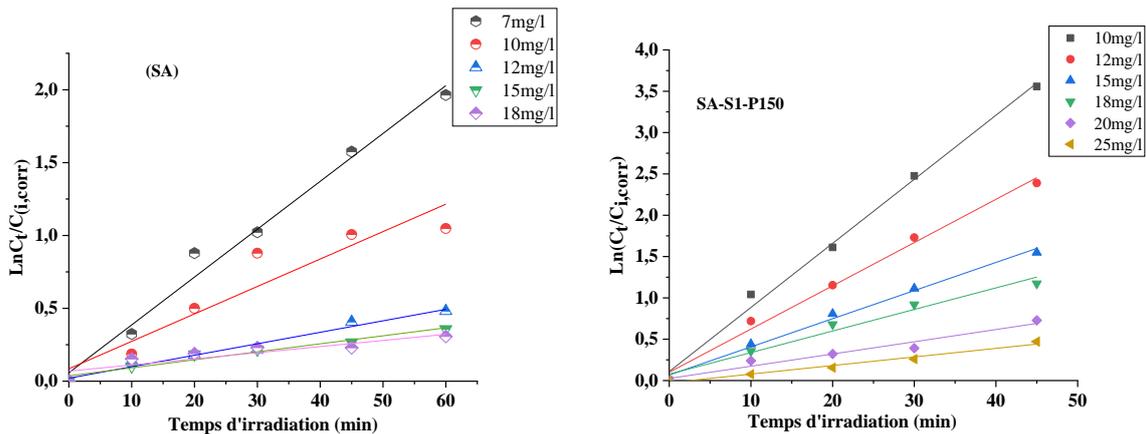


Figure. II.B. 10: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de chrome (VI) par les deux matériaux SA et SA-S1-P150.

Les résultats de la cinétique de la photo-réduction par les matériaux SA et SA-S1-P150 sous irradiation de la lumière visible à différentes concentrations initiales ont été tracés dans la forme linéarisée du modèle du premier ordre et sont présentés dans la figure II.B.10

Le tableau II.B.3 regroupe les valeurs des constantes cinétiques K_{app} et les vitesses de concentrations initiales r_0 à différentes concentrations initiales du Cr (VI) avec le rapport solide/liquide de 1 g/L et pH naturel de la solution 6,88. On constate que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale en Cr (VI) avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,8459 dont l'intervalle de concentration initial (de 7 à 25 mg/l).

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

Tableau II.B. 3: Effet de la concentration initiale du Cr (VI) et des matériaux sur la photo-réduction de Cr (VI).

Matériaux	[Cr(VI)] _i (mg/l)	[Cr(VI)] _{i,corr} (mg/L)	K _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
SA	7	7,0934	0,0294	0,0629	0,971
	10	10,5904	0,0190	0,0845	0,870
	12	12,2939	0,0079	0,0469	0,954
	15	14,6985	0,0061	0,0471	0,909
	18	18,0198	0,0056	0,0524	0,617
SA-S1-P150	10	10,6694	0,0708	0,0710	0,989
	12	12,3499	0,0544	0,0909	0,984
	15	14,6995	0,0359	0,0911	0,982
	18	18,0247	0,0283	0,1597	0,960
	20	20,8802	0,0174	0,1390	0,952
	25	24,899	0,0123	0,1310	0,891

[Cr (VI)]_i : Concentration initiale du Cr (VI) ;

[Cr (VI)]_{i,corr} : Concentration initiale corrigé du Cr (VI).

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de réduction photo catalytique hétérogène [21]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés :

$$r_0 = K_{app} C_{i,corr} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,corr}}{1 + K_{ads} C_{i,corr}} \quad \text{Eq.II.B.11}$$

Les résultats de la cinétique de la photo réduction du Cr (VI) par les matériaux sont tracés selon le modèle Langmuir-Hinshelwood dans la figure II.B.11.

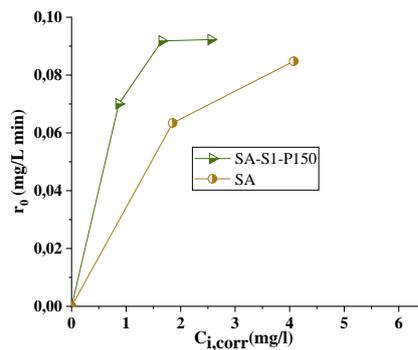


Figure. II.B. 11: Profile la vitesse initiale de la photo-réduction Cr (VI) en fonction de sa concentration initiale corrigée par SA-S1-P150 et SA sous irradiation visible.

La linéarisation de l'équation II.B.11 donne l'équation II.B.12 indiquant la relation entre 1/r₀ et 1/C_{i,corr} :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{i,corr}} \quad \text{Eq.II.B.12}$$

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

Où :

r_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de réduction photo-catalytique ;

K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse),

K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L mg^{-1} , et $C_{i,corr}$ (mg L^{-1}) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation à l'obscurité).

L'application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/r_0$ en fonction $1/C_{i,corr}$ présenté dans la figure II.B.12.

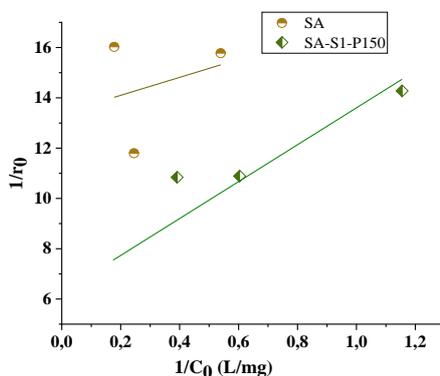


Figure. II.B. 12: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo réduction du Cr (VI) par SA-S1-P150 et SA sous la lumière visible.

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

Tableau II.B. 4: Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqués à la photo-réduction de chrome (VI) par les deux matériaux SA et SA-S1-P150 sous la lumière visible

Matériaux	$K_{L-H}(\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1})$	$K_{ads} (\text{L mg}^{-1})$	R^2
SA	0,0739	3,7363	0,8511
SA-S1-P150	0,1070	1,7577	0,9323

Les valeurs de K_{L-H} sont 0,0739 pour SA et 0,1070 pour SA-S1-P150. En comparant ces constantes cinétiques, il en ressort que la vitesse de la photo réduction de Cr (VI) par SA-S1-P150 est deux fois plus rapide que par SA.

II.B.3. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr (VI)

Les résultats de la photo réduction du Cr (VI) sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont reportés dans la Figure. II.B.13. D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de réduction du Cr (VI), Le taux de

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

réduction du Cr (VI) est maximum (100%) pour un pH acide (pH=3), après 60 min d'irradiation. Cependant, ce taux diminue durant la même période à pH=6,88 (99,91%), et diminue légèrement à pH basique (pH=10,6) (81,57%). Ce résultat peut être expliqué probablement par deux raisons :

1. Le potentiel standard de réduction de Cr (VI) au Cr (III) varie de 1,32 V à pH 0 jusqu'à 0,38 V à pH 7 [22].
2. La charge de la surface du photo-catalyseur change en fonction du pH, elle est probablement chargée positivement à pH acide ce qui peut expliquer l'attraction électrostatique entre les ions chromates et la surface de SA-S1-P150.

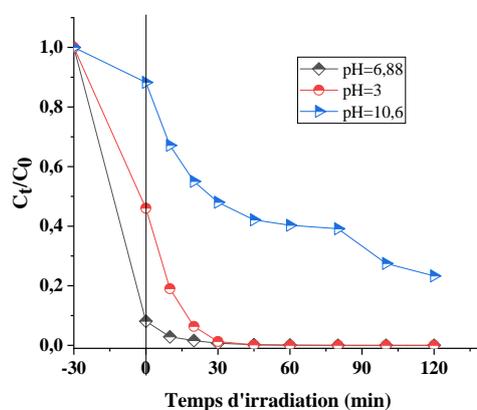


Figure. II.B. 13: Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr (VI) par SA-S1-P150 sous irradiation de la lampe visible.

II.B.4. Etude de réutilisation du photo catalyseur

La stabilité du photo catalyseur a été vérifiée par l'efficacité photo catalytique en fonction du nombre de réutilisation sur la réduction du Cr (VI) dans les mêmes conditions pendant 80min pour chaque utilisation. Le photo catalyseur présente une très bonne efficacité, et stable même après quatre utilisations (figure. II.B.14). En effet, après la quatrième utilisation le matériau commence à perdre légèrement son efficacité et le taux de la photo réduction a diminué jusqu'à 36,95%.

Chapitre II : Application d'un matériaux argileux dans la réduction photo catalytique du chrome hexavalent sous irradiation de la lumière visible.

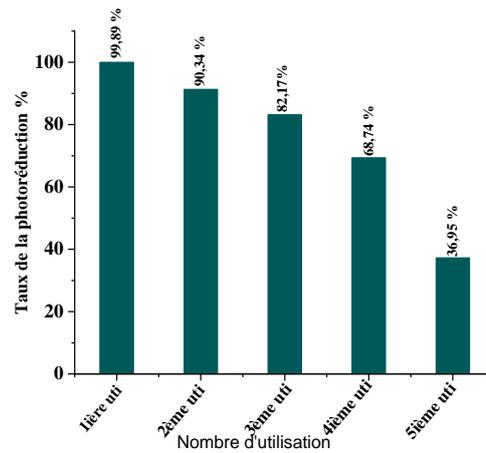


Figure. II.B. 14: Etude de la stabilité de SA-S1-P150 dans la réduction photo catalytique du Cr(VI) après cinq utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6,88$, rapport solide/solution = 1g/L)

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, en mettant en évidence l'utilisation d'un semi-conducteur modifié dans une application basée sur la photo catalyse.

L'objectif de cette étude est l'élimination d'un métal lourd présent dans l'eau par un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme une nouvelle technique développée. La photo catalyse hétérogène s'avère l'une des alternatives les plus prometteuses pour la réduction des métaux lourds grâce à son utilisation des semi-conducteurs comme photo catalyseurs.

Ainsi, cette recherche est axée sur la synthèse d'un nouveau semi-conducteur à base des oxydes métalliques et l'argiles ayant une activité photo catalytique dans le domaine du visible. Le photo catalyseur a été appliqué dans la réduction du chrome hexa valent qui est un métal lourd.

Les résultats de l'étude de l'effet de la présence et l'absence de l'argile sur SA, SA-S1-P150, SA-S1-P200 sur la photo réduction du Cr (VI) montrent une meilleure réduction photo catalytique obtenue avec SA-S1-P150.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du Cr (VI) par les deux matériaux SA, SA-S1-P150 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 les deux matériaux. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis le Cr (VI) est de 14,55mg/g et 9,37 mg/g pour SA-S1-P150 et SA respectivement.

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

Dans l'étude photo catalytique, en absence du matériau, il apparait que le Cr (VI) résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration d'environ 7,98% a été obtenu pour une concentration faible de 10 mg/L après 60 minutes d'irradiation sous la lampe visible et reste inchangé pendant 180 minutes. Alors que la présence du matériau, révèle la photo-réduction du Cr (VI) par le SA-S1-P150 est plus rapide que celle observée pour SA avec des taux de réduction de 100% et 96,25% après un temps

d'irradiation de 80min et 120min pour les deux matériaux respectivement avec une concentration de 10 mg/L.

A propos de l'effet de pH sur la photo-réduction de Cr (VI), nous avons fait une étude photo catalytique à différentes valeurs de pH (3 ; 6,88 ; 10,6), les résultats montrent que la photo-réduction est favorisée en milieu acide.

La stabilité photo catalytique de SA-S1-P150 sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après cinq cycles. Le photo-catalyseur présente une efficacité après quatre utilisations avec une très petite diminution du taux de réduction, en effet un taux de réduction de 69,36 % est atteint après trois utilisations.

Références bibliographiques

- [1] J. K. Yang, S. M. Lee, Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis, *Chemosphere*, 63 (2006) 1677.
- [2] G. S. Khorramabadi, R. D. Cheshmeh Soltani, A. Rezaee, A. R. Khataee, A. J. Jafari, *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 1539.
- [3] V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye Acid Blue 113, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 891.
- [4] S. A. Katz, H. Salem, The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review, *J. Appl. Toxicol.* 13 (1993) 217.
- [5] M. Shirzad-Siboni, S. Azizian, S.M. Lee, The Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Modified Holly Sawdust: Equilibrium and Kinetics Studies, *Environ. Eng. Res.* 16 (2011) 55.
- [6] A. K. Jain, V. K. Gupta, S. Jain, Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1195.
- [7] S. Karthikeyan, V. K. Gupta, R. Boopathy, A. Titus, G. Sekaran, A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation: Kinetic and spectroscopic studies, *J. Molecul. Liq.* 173 (2012) 153.
- [8] J. R. Memon, S. Q. Memon, M. I. Bhangar, M. Y. Khuhawar, Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr (III) Removal, *Anal. Environ. Chem.* 9(2008) 20.
- [9] A. Mittal, D. Kaur, A. Malviya, J. Mittal, V.K. Gupta, Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 345.
- [10] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V.K. Gupta, Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye, Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 518.
- [11] S. X. Liu, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74 (2005) 706.
- [12] M. Shirzad Siboni, M.T. Samadi, J.K. Yang, S.M. Lee, Photocatalytic reduction of Cr (VI) and Ni (II) in aqueous solution by synthesized nanoparticle ZnO under ultraviolet light irradiation: a kinetic study, *Environ. Technol.* 32 (2011) 1573.
- [13] I. M. Trifi, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat, université de paris, France, (2012).

- [14] A. Rosset, synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photo catalyse solaire, thèse de doctorat, université de Perpignan, France, 2017.
- [15] J. M. Herrman, environmental photocatalysis: perspectives for China. *journal of science China chemistry*, 53 (2010) 1831-1843.
- [16] 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.
- [17] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, J. Hupka, Preparation and photocatalytic activity of boron modified TiO₂ under UV and visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 92-100.
- [18] Langmuir, the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *j. am. chem. soc.*, 40 (1918) 1361-1403.
- [19] F. Rif, Etude de l'élimination par photo-réduction de chrome hexa valent sous la lumière visible en présence de TiO₂ dopé par Zn et Bi, mémoire de master, université de Mostaganem, Algérie, 2015.
- [20] M. Rabeh, Etude de l'élimination de chrome hexa valent par réduction photo-catalytique sous la lumière visible en présence de TiO₂ dopé par Bi, mémoire de master, université de Mostaganem, Algérie, 2016.
- [21] B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo catalyse, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, 2015.
- [22] H. Bencherai, G. Boumendjel, étude de la dégradation photo catalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/zéolithe, mémoire de master, université de Bejaia, Algérie, 2013.