



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 DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

Elimination photo-catalytique d'un polluant organique et un autre inorganique par un semi-conducteur à base d'argile de Maghnia sous soleil

Présenté par

- 1- RADJA Meriem
- 2- GACEM Ibtissam Warda

Soutenu le 27 /06 / 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENALIOUA Bahia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteuse :	BENYAMINA Imane	MCB	E.N.S de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024



Dédicaces

Et leur dernière invocation est :

"Louange à Allah, Seigneur de l'univers".

Je vois que la phase scolaire touche à sa fin et que la fatigue de la journée devient apaisante pour les yeux.

Aujourd'hui, je me tiens au seuil de ma remise de diplôme, récoltant les fruits de mes efforts et soulevant fièrement mon chapeau.

Seigneur, à Toi la louange avant que Tu ne sois satisfait, à Toi la louange quand Tu es satisfait, et à Toi la louange après la satisfaction, car Tu m'as permis d'accomplir cette réussite et de réaliser mon rêve.

*Avec tout mon amour, je dédie le fruit de ma réussite et de ma remise de diplôme à celui qui a orné mon nom des plus beaux titres, qui m'a soutenu sans limites et donné sans rien attendre en retour, à celui qui m'a enseigné que le monde est un combat et que son arme est le savoir et la connaissance, mon premier soutien dans mon parcours, mon pilier et ma force, ma fierté et ma révérence après Allah, **MON PERE**.*

*À celle à qui Allah a mis le paradis sous ses pieds, qui m'a enlacé dans son cœur avant ses mains, qui a facilité les difficultés par ses prières, **MA MERE**.*

*À ceux qui sont le pont de l'amour et du don, ma source de force et le soutien de **MES FRERES** « **ABD EL ILLAH, FATIMA ZOHRA BATOUL et HAFSA**.*

*À ceux qui se réjouissent de notre succès et sont attristés par notre échec **HALIMA, DJAMILA, TATA FATIMA, NORA, KHEIRA, BOUCHRA et SARAH**.*

*À mon binôme pour son travail acharné et son dévouement, et à ma chère amie **IBTISSAM**.*

*À mes amies d'aventure, compagnes de route sur le long chemin, celles qui ont été comme des nuages pluvieux pendant les années d'émerveillement, mes chères amies **WIAME et WIDED**.*

À tous ceux qui ont contribué à mon éducation depuis le début de mon parcours jusqu'à la fin.



Remercîment



Débutons en remerciant Dieu Tout-Puissant pour nous avoir dotés de santé, de volonté et de courage pour mener à bien ce travail.

*Ce projet a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction du professeur **BENTOUAMI Abdelhadi**, Nous tenons à le remercier pour son accueil chaleureux au niveau de son laboratoire.*

*Ce travail a été mené sous la supervision du Docteur **BENYAMINA Imane**, Aucun mot de remerciement ne pourrait exprimer notre profonde et sincère gratitude envers elle, Nous lui sommes reconnaissantes et honorées de travailler sous sa supervision pendant une période de formation de quatre mois.*

*On remercie profondément les membres de jury Docteur **BENALIOUA Bahia** et Professeur **BENTOUAMI Abdelhadi** d'avoir examiné notre travail.*

*Un merci spécial à toutes les doctorantes du laboratoire **Mme KHIERA, Mme HOAURIA, Mme HAYET, Mme WAFAA**, sans oublier l'ingénieure du laboratoire Madame **DAOUED Meriem**.*

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce projet.



Résumé :

L'objectif de cette étude se concentre sur l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour dégrader les polluants environnementaux, en se l'effet du chrome hexavalent et de la rhodamine B sous l'influence du rayonnement solaire. La photocatalyse hétérogène, un procédé qui utilise des catalyseurs pour décomposer les polluants, offre une solution prometteuse pour traiter les polluants présents dans l'eau et l'air. En effet, l'application se concentre sur l'élimination efficace du chrome hexavalent, un polluant toxique courant, et de la rhodamine B, un colorant organique couramment utilisé dans l'industrie. En exploitant l'énergie du rayonnement solaire, cette méthode est non seulement respectueuse de l'environnement mais également économiquement viable.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène, Chrome (VI), Rhodamine B, Rayonnement solaire.

Abstract :

The aim of this study is based on the use of heterogeneous photocatalysis to degrade environmental pollutants, focusing on the effect of hexavalent chromium and rhodamine B under the influence of solar radiation. Heterogeneous photocatalysis, a process that uses catalysts to decompose pollutants, offers a promising solution to treat pollutants in water and air. Indeed, the application focuses on the efficient elimination of hexavalent chromium, a common toxic pollutant, and rhodamine B, an organic dye commonly used in industry. By exploiting the energy of solar radiation, this method is not only environmentally friendly but also economically viable.

Key Words : Heterogeneous photocatalysis, Chromium (VI), Rhodamine B, Solar radiation.

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة هو استخدام التحفيز الضوئي غير المتجانس لازالة الملوثات البيئية، مع التركيز على الوضع المحدد للكروم سداسي التكافؤ والرودامين ب تحت تأثير الإشعاع الشمسي. التحفيز الضوئي غير المتجانس، وهو عملية تستخدم فيها المحفزات لتحليل الملوثات، حلاً واعداً لمعالجة الملوثات الموجودة في الماء والهواء. في الواقع، يركز التطبيق على التحلل الفعال للكروم سداسي التكافؤ، وهو ملوث سام شائع، والرودامين ب، وهي صبغة عضوية شائعة الاستخدام في الصناعة. ومن خلال تسخير الطاقة من الإشعاع الشمسي، فإن هذه الطريقة ليست صديقة للبيئة فحسب، بل مجدية اقتصادياً أيضاً.

كلمات مفتاحية: التحفيز الضوئي، الكروم (السداسي)، رودامين ب، الإشعاع الشمسي.

Table des matières

<i>Dédicaces</i>	1
<i>Remerciement</i>	1
<i>Résumé</i> :	1
<i>Abstract</i> :.....	1
<i>Table des matières</i>	1
<i>Liste des figures</i>	1
<i>Liste des tableaux</i>	1
<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre I</i> :.....	2
<i>Les sources de pollutions et leurs méthodes de traitements</i>	2
<i>1.1</i> <i>Introduction</i>	2
<i>1.2</i> <i>Les sources de pollution aquatique</i>	2
<i>1.2.1</i> <i>Sources d'origine naturelle</i>	2
<i>1.2.2</i> <i>Sources d'origine anthropique</i>	2
<i>a-</i> <i>Rejets domestiques et urbains</i>	2
<i>b-</i> <i>Rejets industriels</i>	3
<i>c-</i> <i>Agriculture</i>	3
<i>d-</i> <i>Transport maritime</i>	3
<i>1.2.3</i> <i>Impacts de la pollution hydrique</i>	3
<i>a.</i> <i>Sur la santé humaine</i> :.....	3
<i>b.</i> <i>Sur la vie aquatique</i> :.....	3
<i>c.</i> <i>Sur l'environnement</i> :.....	3
<i>1.3</i> <i>Les méthodes de traitement des polluants hydriques</i>	3
<i>1.3.1</i> <i>Traitement Physique</i>	3
<i>a-</i> <i>La filtration</i>	3
<i>b-</i> <i>La sédimentation</i>	4
<i>c-</i> <i>Tamisage et dégrillage</i>	4
<i>d-</i> <i>Flottation</i>	4
<i>e-</i> <i>Adsorption</i>	4
<i>1.3.2</i> <i>Le traitement chimique</i>	4
<i>a.</i> <i>Formation des polluants solubles</i>	4
<i>b.</i> <i>Neutralisation</i>	4
<i>c.</i> <i>Méthode d'échange d'ions</i>	5

I.3.3	Traitement Biologique.....	5
a-	Traitement Biologique Aérobie	5
b-	Traitement Biologique Anaérobie	5
I.3.4	Traitement physico-chimique	6
a-	Coagulation-floculation.....	6
I.4	Conclusion.....	7

Chapitre II :..... 8

Les techniques d'oxydation avancée et la photocatalyse hétérogène..... 8

II.1	Introduction	8
II.2	Les différentes TOA et leurs principes de fonctionnement.....	8
II.2.1	Ozonation (O ₃).....	8
II.2.2	Ozonation/Peroxyde d'hydrogène (O ₃ /H ₂ O ₂).....	8
II.2.3	Procédés Fenton et Fenton-like	8
II.2.4	Photolyse UV	8
II.2.5	Photocatalyse homogène.....	9
II.2.6	Photocatalyse hétérogène	9
II.3	Applications des TOA et de la photocatalyse hétérogène.....	9
II.3.1	Applications des TOA dans la dépollution des eaux.....	9
a-	Élimination des micropolluants et des composés organiques toxiques.....	9
b-	Traitement des effluents industriels complexes.....	9
c-	Désinfection et détoxification de l'eau	10
d-	Utilisation de l'énergie solaire.....	10
e-	Intégration dans les chaînes de traitement existantes.....	10
II.3.2	Application de la photocatalyse hétérogène dans la dépollution	10
a.	Minéralisation des polluants.....	10
b.	Assainissement de l'eau	10
c.	Chimie verte.....	10
II.4	Les avantages et les inconvénients de ces technologies	10
II.4.1	Avantages	10
II.4.2	Inconvénients.....	11
II.5	Principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène.....	11
II.6	Mécanismes de la photocatalyse hétérogène	12
II.7	Les semi-conducteurs en photocatalyse	13
II.8	Les sources de lumière	14
II.8.1	Source artificielle	14
II.8.2	Source solaire.....	14

II.9	<i>La photo-catalyse solaire</i>	15
II.10	<i>Facteurs influençant l'efficacité photo-catalyse hétérogène</i>	15
II.10.1	Lumière	15
II.10.2	Potentiel d'Hydrogène	15
II.10.3	Concentration des réactifs	16
II.10.4	Temps de vie des porteurs de charges	16
II.10.5	Vitesse d'adsorption/désorption des composés.....	16
II.10.6	Géométrie et support du catalyseur	16
II.11	<i>Conclusion</i>	16
 Chapitre III :		17
Application photo-catalytique dans l'élimination du Chrome VI et la Rhodamine B		17
III.1	<i>Introduction</i>	17
III.2	<i>Résultats et discussions</i>	17
III.2.1	Le photo-catalyseur utilisé	17
III.2.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage	18
III.2.3	Cinétique d'adsorption.....	18
A.	Le polluant Chrome Hexavalent	18
B.	Le polluant Rhodamine B	19
III.2.4	Modèles de cinétique d'adsorption	20
III.2.5	Isotherme d'adsorption.....	22
❖	Modèle de Langmuir	23
❖	Modèle de Freundlich	24
III.2.6	Photo-réduction du chrome hexavalent	26
A.	L'effet de la photolyse sur la réduction du chrome hexavalent.....	26
B.	Effet de la présence d'acide oxalique sur la photo-réduction du Chrome (VI)	27
C.	Etude de l'effet de la présence de matériau sur la réduction de Chrome Hexavalent....	28
D.	Modélisation de la cinétique de photo-réduction du Chrome (VI)	28
III.2.7	Photo-dégradation de Rhodamine B.....	31
A.	L'effet de la photolyse sur la dégradation de la Rhodamine B	31
B.	Etude de l'effet de la présence de matériau	31
C.	Modélisation de la cinétique de photo-dégradation	32
III.3	<i>Détermination des espèces actifs responsable</i>	33
III.4	<i>Etude des réutilisations de matériau</i>	34
III.5	<i>Conclusion</i>	35
 Conclusion générale		36

***Références Bibliographiques* 37**

Liste des figures

Figure I- 1 : procédés de coagulation-floculation.	6
Figure II- 1 : Principe de la photo-catalyse hétérogène.	13
Figure II- 2 : Spectre du rayonnement solaire.....	14
Figure III- 1 : Courbe d'étalonnage de solution de Chrome Hexavalent.....	18
Figure III- 2 : Courbe d'étalonnage de solution de Rhodamine B.....	18
Figure III- 3 : Cinétique d'adsorption du chrome (VI) par le matériau Bi-B-Ch. en présence d'acide oxalique.	19
Figure III- 4 : Cinétique d'adsorption du Rhodamine B par le matériau Bi-B-Ch.	19
Figure III- 5 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de chrome (VI) par Bi-B-Ch.	21
Figure III- 6 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de Rhodamine B par Bi-B-Ch.....	21
Figure III- 7 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de chrome (VI) par Bi-B-Ch.	21
Figure III- 8 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de Rhodamine B par Bi-B-Ch.....	21
Figure III- 9 : Isotherme d'adsorption du Rhodamine B par Bi-B-Ch.	24
Figure III- 10 : Isotherme d'adsorption du Chrome (VI) par Bi-B-Ch.....	24
Figure III- 11 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du Chrome (VI) par Bi-B-Ch.	25
Figure III- 12 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du Rhodamine B par Bi-B-Ch.....	25
Figure III- 13 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du chrome (VI) par Bi-B-Ch.	25
Figure III- 14 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du Rhodamine B par Bi-B-Ch.	25
Figure III- 15 : Cinétique de photolyse de chrome hexavalent sous irradiation solaire.	26
Figure III- 16 : Cinétique de réduction photo-catalytique de chrome (VI) à différentes concentrations.....	28

Figure III- 17 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de chrome (VI).	29
Figure III- 18 : Application du modèle linéaire de Langmuir Hinshelwood à la photo-réduction de chrome (VI).	30
Figure III- 19 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de chrome Hexavalent par Bi-B-Ch sous l'irradiation solaire.	30
Figure III- 20 : Cinétique de la photolyse de Rhodamine B sous irradiation solaire.	31
Figure III- 21 : Cinétique de dégradation photo-catalytique de Rhodamine B à différentes concentrations.....	32
Figure III- 22 : Application du modèle cinétique de pseudo premier ordre à la photo-dégradation de Rhodamine B en présence de Bi-B-Ch.....	32
Figure III- 23 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-dégradation de Rhodamine B par Bi- B-Ch sous l'irradiation solaire. Erreur ! Signet non défini.	
Figure III- 24 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-dégradation de Rhodamine par Bi-B-Ch sous l'irradiation solaire.	33
Figure III- 25 : Effets des espèces actifs sur l'efficacité photocatalytique en présence de Bi-B-Ch.	34
Figure III- 26 : Récapitulatif des résultats de la réutilisation de Bi-B-Ch sous le rayonnement solaire.	34

Liste des tableaux

Tableau III- 1 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption Chrome (VI) et Rhodamine B par le matériau.....	22
Tableau III- 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption chrome (VI) valent par et Rhodamine B Bi-B-Ch.	25
Tableau III- 3 : L'effet de la concentration initiale de chrome (VI) sur la cinétique de la photo-réduction.	29
Tableau III- 4 : Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood.....	31
Tableau III- 5 : L'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et de matériau sur la cinétique de la photo-réduction.	33
Tableau III- 6 : Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqués à la photo-dégradation de Rhodamine B par le matériau Bi-B-Ch sous l'irradiation solaire.	33

Introduction Générale

Dans un contexte de pollution de l'air, de réchauffement climatique et de pollution de l'eau auxquels s'ajoute la pénurie annoncée des énergies fossiles à l'origine de la production de l'énergie, il est essentiel de développer des procédés de production de l'énergie et de dépollution plus vertueux.

La catalyse qui constitue une thématique centrale de la chimie, a joué un rôle primordial dans la recherche de procédés de synthèse plus éco-responsables et plus économiques en atomes et en énergie. Parmi la catalyse, la catalyse hétérogène est très vite apparue comme un outil incontournable pour le développement de la chimie industrielle allant à l'encontre de la catalyse homogène qui est moins attractive sur le plan économique puisque les catalyseurs ne sont pas récupérés, ni réutilisés. Plusieurs méthodes ont été développées en catalyse tant classique (physique, chimique et biologique) que moderne (procédés d'oxydation avancés) parmi lesquelles et plus particulièrement la photo-catalyse hétérogène qui a montré son spectre d'application dans la dépollution et plus récemment dans la production d'énergie.

La photocatalyse hétérogène est en accord avec les recherches fournies, démontrant que ce processus est efficace pour éliminer les polluants présents dans l'eau [1].[2].[3]. La photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation de catalyseurs solides, qui deviennent actifs grâce à l'absorption de photons (rayonnement lumineux) afin de produire des agents oxydants hautement réactifs pour la destruction des polluants ciblés [2]. Cette méthode est adaptée aux faibles débits et aux faibles concentrations de polluants, pouvant être utilisée en complément d'autres technologies existantes [1].

Les avantages de la photocatalyse hétérogène comprennent sa capacité à éliminer divers polluants organiques, son efficacité dans la minéralisation des contaminants, ainsi que son potentiel pour être intégrée dans des systèmes bien conçus. En constante évolution, la photocatalyse hétérogène fait l'objet d'études approfondies dans divers domaines tels que les matériaux autonettoyants et les systèmes de traitement des eaux [1].[2].

Ce mémoire est constitué de trois grands chapitres :

- ✓ Des informations sur les sources de pollutions ainsi que les différentes méthodes de traitement des effluents liquides auront lieu en premier chapitre.
- ✓ Le second chapitre traitera les aspects théoriques de l'application des procédés d'oxydation avancés en générale en détaillons le principe de la photocatalyse hétérogène.
- ✓ Un troisième chapitre présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions.
- ✓ A l'issue de ce travail, une conclusion générale comprendra les perspectives sera dégagée.

Chapitre I :

Les sources de pollutions et leurs méthodes de traitements

I.1 Introduction

La pollution est un enjeu majeur pour l'environnement, causée par de nombreuses activités humaines perturbant les équilibres naturels. Les principales sources de différentes pollutions sont les rejets accidentels de produits toxiques, les émissions de gaz d'échappement, les déchets déversés dans les égouts et les détritiques abandonnés dans la nature.

Ces polluants affectent différents milieux comme l'eau, l'air et les sols, avec des conséquences graves sur les écosystèmes, telles que la dégradation de la qualité de l'eau (acidification, eutrophisation) et l'appauvrissement de la biodiversité.

Plus spécifiquement, la pollution des eaux usées est un défi majeur. De nombreux pays font face à des problèmes de traitement inadéquat des eaux usées, avec des rejets directs dans l'environnement sans traitement préalable. Cela entraîne une contamination des ressources en eau par des polluants organiques, des métaux lourds et des micropolluants, menaçant la santé des écosystèmes aquatiques et des populations humaines.

I.2 Les sources de pollution aquatique

Les sources de pollution aquatique peuvent être classées en deux catégories : naturelles et anthropiques. Voici un résumé des principales sources de pollution aquatique[4] [5] :

I.2.1 Sources d'origine naturelle

- Les ruissellements d'eaux pluviales transportent des polluants tels que des sédiments, des produits chimiques et des agents pathogènes dans les plans d'eau.
- L'érosion du sol peut également transporter des sédiments nuisibles à la qualité de l'eau et à la vie aquatique.
- Les affleurements naturels de minéraux et de métaux peuvent contaminer les eaux souterraines et de surface.
- Les feux de forêt et les éruptions volcaniques peuvent libérer des cendres et d'autres polluants dans les plans d'eau.

I.2.2 Sources d'origine anthropique

a- Rejets domestiques et urbains

Les eaux usées provenant des maisons et des entreprises contiennent des agents pathogènes, des produits chimiques et d'autres polluants nocifs.

b- Rejets industriels

Les eaux usées des usines peuvent contenir des produits chimiques toxiques, des métaux lourds et des hydrocarbures.

c- Agriculture

Les ruissellements d'engrais et de pesticides, ainsi que les déjections animales contribuent à la pollution de l'eau.

d- Transport maritime

Les déversements d'huile, les eaux usées et les déchets provenant du transport maritime polluent les plans d'eau.

I.2.3 Impacts de la pollution hydrique

a. Sur la santé humaine :

La pollution de l'eau peut causer des maladies telles que le choléra et le cancer.

b. Sur la vie aquatique :

Elle peut entraîner la mort des poissons et perturber les chaînes alimentaires aquatiques.

c. Sur l'environnement :

La pollution de l'eau nuit à la qualité des sols, à la végétation et aux écosystèmes. Il est crucial de prendre des mesures pour prévenir la pollution de l'eau, notamment en réduisant la pollution à la source, en traitant les eaux usées et en sensibilisant le public aux dangers de la pollution de l'eau.

I.3 Les méthodes de traitement des polluants hydriques

Les méthodes de traitement des polluants hydriques comprennent généralement des approches physiques, chimiques et biologiques pour purifier l'eau contaminée. Un aperçu sur les différentes méthodes de traitement est exploité dans les paragraphes qui suit :

I.3.1 Traitement Physique

Le traitement physique de l'eau implique l'utilisation de processus mécaniques pour éliminer les contaminants et améliorer sa qualité. En effet, les méthodes de traitement physique les plus couramment utilisées sont [6] :

a- La filtration

Cette technique consiste à passer l'eau à travers un matériau poreux pour piéger les particules en suspension, les sédiments et d'autres impuretés. Les médias filtrants couramment utilisés incluent le sable, le charbon actif et les membranes.

b- La sédimentation

Ce processus implique la décantation des particules solides en suspension dans l'eau, son principe est de laisser l'eau à traiter immobile dans un réservoir, permettant aux particules plus lourdes de se déposer au fond, formant un sédiment qui peut être ensuite retiré.

c- Tamisage et dégrillage

La première méthode utilise des tamis ou des grilles pour retenir les particules de plus grande taille présentes dans l'eau. Tandis que la deuxième méthode s'agit d'une étape préliminaire de traitement qui consiste à éliminer les gros débris comme les branches, les feuilles et les déchets solides flottants à la surface de l'eau à l'aide de grilles ou de barrières.

d- Flottation

Ce processus consiste à introduire des microbulles d'air dans l'eau, ce qui permet aux particules en suspension d'adhérer aux bulles d'air et de remonter à la surface, formant une mousse qui peut être ensuite éliminée.

e- Adsorption

L'adsorption implique l'utilisation de matériaux adsorbants comme le charbon actif pour piéger les contaminants organiques et certains contaminants inorganiques présents dans l'eau.

Ces méthodes physiques peuvent être utilisées seules ou combinées avec d'autres méthodes de traitement, telles que le traitement chimique ou biologique, en fonction des caractéristiques spécifiques de l'eau à traiter et des exigences de qualité de l'eau.

I.3.2 Le traitement chimique

Le traitement chimique est une méthode essentielle dans le traitement des eaux usées et de l'eau potable. Il repose sur l'utilisation de réactions chimiques pour transformer les substances polluantes solubles en formes plus facilement éliminables. Les principales méthodes de traitement chimique [6][7] :

a. Formation des polluants solubles

Ce procédé a pour objectif d'ajouter des réactifs afin de transformer les polluants solubles présents dans l'eau en composés insolubles. Cette transformation vise à faciliter la séparation de ces polluants de l'eau traitée suivie par des procédés physiques tels que la décantation.

b. Neutralisation

Ces réactifs peuvent inclure une variété de composés, tels que des acides, des bases utilisés pour ajuster le pH en fonction de la nature des polluants à traiter.

c. Méthode d'échange d'ions

Le processus chimique de l'échange d'ions consiste à retirer de la solution des ions ayant une charge spécifique en les adsorbant sur un matériau solide (l'échangeur d'ions) et à les remplacer par d'autres ions ayant la même charge initialement présente dans l'échangeur d'ions solide [8].

Le choix des réactifs chimiques à utiliser dépend donc étroitement des caractéristiques de l'eau à traiter et des types de polluants ciblés. Une analyse approfondie de la composition de l'eau et des contaminants présents est nécessaire pour sélectionner les réactifs les plus appropriés et optimiser l'efficacité du traitement chimique. Cette étape de caractérisation est cruciale pour assurer un traitement efficace et adapté aux besoins spécifiques du site.

I.3.3 Traitement Biologique

Cette méthode implique l'utilisation de microorganismes, tels que des bactéries ou des algues, pour décomposer les polluants organiques présents dans l'eau. Les processus biologiques tels que la biodégradation, la nitrification, la dénitrification et la filtration biologique sont utilisés pour éliminer les polluants de manière naturelle [6][9].

En pratique, les stations de traitement des eaux usées combinent souvent plusieurs de ces méthodes pour obtenir des résultats optimaux en fonction des types de polluants présents et des exigences de qualité de l'eau [9].

a- Traitement Biologique Aérobie

C'est une méthode qui utilise des micro-organismes aérobies pour dégrader la matière organique présente dans l'eau. Ce procédé nécessite l'apport d'oxygène afin de permettre aux bactéries aérobies de réaliser leur activité de dégradation.

En présence d'oxygène, les micro-organismes aérobies peuvent décomposer plus rapidement et de manière plus complète les polluants organiques. Cela produit du dioxyde de carbone, de l'eau et de la biomasse cellulaire, mais ne génère pas de biogaz. Cependant, ce traitement entraîne la formation d'une quantité relativement importante de boues activées qui nécessitent un traitement et une élimination appropriés [6][9].

b- Traitement Biologique Anaérobie

Le principe de ce procédé est basé sur l'utilisation de micro-organismes anaérobies pour dégrader la matière organique en absence d'oxygène, contrairement au traitement aérobie. En outre, les micro-organismes anaérobies utilisent d'autres accepteurs d'électrons pour leur activité de dégradation.

Ce traitement anaérobie est caractérisé par un processus biologique plus complexe, impliquant différents groupes de micro-organismes qui coopèrent pour décomposer les polluants organiques. Bien que la dégradation soit plus lente que dans le traitement aérobie, le traitement anaérobie est plus économique en termes d'énergie. De plus, il génère une faible quantité de boues et produit du biogaz, principalement du méthane, qui peut être valorisé [6][9].

I.3.4 Traitement physico-chimique

Un traitement physique qui suit un traitement chimique d'une eau à traiter est dit traitement physico-chimique, repose sur l'élimination des particules en suspension, où on peut citer la coagulation et floculation.

a- Coagulation-floculation

La coagulation-floculation utilise des produits chimiques coagulants et floculants pour éliminer les particules en suspension et les matières colloïdales. Initialement, un coagulant tel que le sulfate d'aluminium ou le chlorure ferrique est ajouté pour neutraliser les charges électriques des particules en suspension et favoriser leur agglomération. Ensuite, des agents floculants, tels que des polymères organiques, sont utilisés pour encourager la formation de floccs à partir des particules précipitées. Ces floccs, plus volumineux et plus lourds, sont ensuite éliminés par décantation ou flottation [6][7].

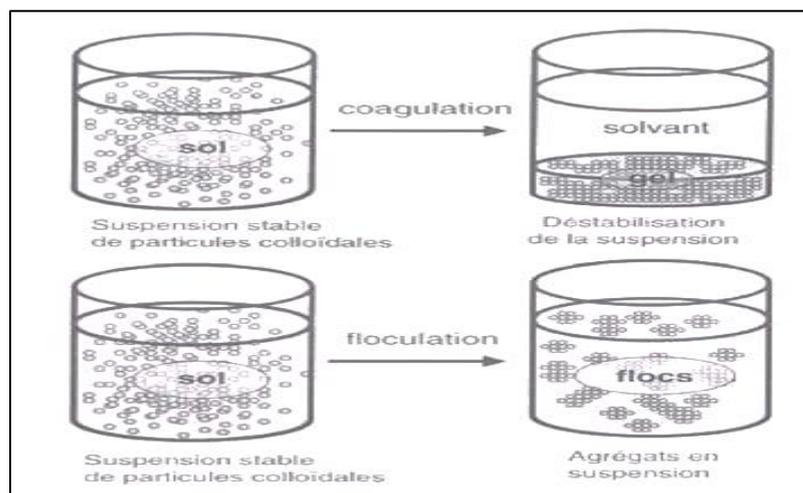


Figure I-1 : procédés de coagulation-floculation.

Cette étape est fondamentale dans le traitement de l'eau potable et des eaux usées, éliminant une grande partie des impuretés et des contaminants en suspension, pour finaliser le processus de purification, garantissant ainsi la production d'une eau propre et sûre pour divers usages.

I.4 Conclusion

La pollution de l'eau, provenant de diverses activités humaines et naturelles, a des conséquences graves sur les écosystèmes aquatiques et la santé publique. Pour contrer cette menace, il est crucial d'adopter des mesures préventives telles que la réduction de la pollution à la source, le traitement des eaux usées et la sensibilisation du public. Les méthodes de traitement des polluants hydriques, comprenant des approches physiques, chimiques et biologiques, sont essentielles pour purifier l'eau contaminée. Ces méthodes, souvent combinées dans les stations de traitement, permettent de séparer, transformer ou éliminer les polluants, assurant ainsi la production d'eau propre et sûre pour diverses utilisations. En utilisant ces techniques de manière appropriée et en adoptant des pratiques de gestion durable de l'eau, nous pouvons protéger efficacement les ressources en eau et les écosystèmes pour les générations futures.

Chapitre II :

Les techniques d'oxydation avancée et la photocatalyse hétérogène

II.1 Introduction

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) et la photocatalyse hétérogène sont des méthodes de dépollution de l'eau utilisant des espèces oxydantes fortement réactives, comme les radicaux hydroxyles (HO^\bullet), pour dégrader les polluants organiques [10][11][12].

Ces procédés offrent des avantages significatifs pour le traitement des eaux usées, notamment la dégradation efficace des polluants, la minéralisation complète, le fonctionnement à température et pression ambiantes, et leur caractère écologique. Cependant, des défis techniques et économiques persistent pour une mise en œuvre à grande échelle [10] [12].

II.2 Les différentes TOA et leurs principes de fonctionnement

Différentes techniques d'oxydation avancée (TOA) et de leurs principes de fonctionnement [12] :

II.2.1 Ozonation (O_3)

Principe : L'ozone est un oxydant puissant qui réagit directement avec les polluants organiques, les décomposant en produits moins toxiques. L'ozone peut également générer des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) via la décomposition de l'eau, renforçant son efficacité oxydante.

II.2.2 Ozonation/Peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Principe : L'ozone réagit avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour former des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), des oxydants extrêmement réactifs qui peuvent oxyder une large gamme de polluants.

II.2.3 Procédés Fenton et Fenton-like

Le principe de procédé de Fenton implique l'utilisation de fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) en présence de peroxyde d'hydrogène. Le fer catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles (HO^\bullet), responsables de l'oxydation des polluants organiques.

II.2.4 Photolyse UV

Ce procédé utilise la lumière ultraviolette pour décomposer les polluants organiques présents dans l'eau en radicaux ou en produits moins toxiques. Les rayons UV provoquent la rupture des liaisons chimiques des polluants.

Ces différentes techniques d'oxydation avancée offrent des solutions efficaces pour le traitement de l'eau, en éliminant une variété de polluants organiques et inorganiques, contribuant ainsi à la préservation de la qualité de l'eau et de l'environnement.

II.2.5 Photocatalyse homogène

La photocatalyse homogène est un processus où la réaction chimique est accélérée par la lumière en présence d'un catalyseur dissous dans la même phase que les réactifs, généralement une solution liquide. Contrairement à la photocatalyse hétérogène, où le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes, la photocatalyse homogène implique des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel. Les photo-catalyseurs homogènes courants sont des molécules organiques ou organométalliques, tels que des colorants comme l'éosine Y et la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone. Ces composés participent à des réactions photo-rédox, agissant comme réducteurs ou accepteurs d'électrons. La coordination du substrat avec le colorant déclenche la réaction, facilitant la génération de radicaux libres [13][14].

II.2.6 Photocatalyse hétérogène

Ce processus utilise un semi-conducteur activé par un rayonnement UV ou visible. L'absorption d'un photon d'énergie suffisante génère des paires électron-trou qui initient des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du catalyseur, permettant la dégradation des polluants [12].

II.3 Applications des TOA et de la photocatalyse hétérogène

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) et la photocatalyse hétérogène sont largement utilisées dans le traitement des eaux usées en raison de leur capacité à dégrader efficacement un large éventail de polluants organiques et inorganiques. Voici quelques-unes des applications spécifiques de ces technologies dans le domaine du traitement des eaux usées

II.3.1 Applications des TOA dans la dépollution des eaux

a- Élimination des micropolluants et des composés organiques toxiques

Les TOA se sont révélés efficaces pour dégrader et minéraliser une large gamme de polluants organiques présents dans les eaux usées, y compris les micropolluants réfractaires aux traitements conventionnels [12].

b- Traitement des effluents industriels complexes

Les TOA peuvent être appliqués au traitement d'effluents industriels contenant des composés aromatiques, des colorants, des lixiviats ou des effluents agricoles difficilement biodégradables [12][15].

c- Désinfection et détoxification de l'eau

La photocatalyse hétérogène permet la désinfection de l'eau en dégradant les bactéries et les virus, ainsi que la détoxification en minéralisant les composés organiques toxiques [15][16].

d- Utilisation de l'énergie solaire

Dans les régions à fort ensoleillement, l'utilisation de l'énergie solaire pour alimenter les procédés photocatalytique représente un atout en termes de développement durable [12][15].

e- Intégration dans les chaînes de traitement existantes

Les TOA peuvent être facilement intégrés dans les systèmes de traitement des eaux usées existants, en complément des traitements conventionnels [15].

II.3.2 Application de la photocatalyse hétérogène dans la dépollution

La photocatalyse hétérogène est largement utilisée pour dégrader les polluants organiques présents dans l'eau. Voici quelques-unes de ses applications :

a. Minéralisation des polluants

Dans le cas d'un système à plus grande échelle, la photocatalyse hétérogène peut minéraliser les polluants, c'est-à-dire les convertir en composés inorganiques non toxiques tels que le dioxyde de carbone et l'eau [1]

b. Assainissement de l'eau

La photocatalyse hétérogène est utilisée pour éliminer les polluants organiques présents dans l'eau, tels que les colorants, les pesticides, les herbicides et les composés organiques volatils. Il offre une alternative prometteuse pour le traitement des eaux contaminées, notamment pour les faibles débits et les faibles concentrations de polluants [1][3][17].

c. Chimie verte

La photocatalyse hétérogène est également utilisée dans la chimie verte et les processus d'oxydation pour dégrader les composés organiques indésirables, contribuant ainsi au développement de processus respectueux de l'environnement [18].

II.4 Les avantages et les inconvénients de ces technologies

Les avantages et les limites des technologies des TOA et de la photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux usées sont les suivants, d'après les sources fournies [18]-[19]:

II.4.1 Avantages

- Dégradation efficace des micropolluants et des composés organiques toxiques, contribuant à la préservation de la qualité de l'eau.

- Traitement efficace des effluents industriels complexes contenant des polluants difficiles à biodégrader.
- Désinfection et détoxification de l'eau, permettant de réduire la présence de bactéries, virus et composés toxiques.
- Utilisation de l'énergie solaire pour alimenter les procédés photocatalytique, offrant une solution durable.
- Intégration facile dans les systèmes de traitement existants, en complément des traitements conventionnels.

II.4.2 Inconvénients

- Coûts élevés associés à la mise en œuvre de ces technologies, notamment en termes d'investissement initial et de maintenance.
- Besoin de conditions spécifiques pour une efficacité optimale, telles que la concentration du catalyseur, le pH, le flux lumineux, la structure cristalline du catalyseur, etc.
- Dépendance à la disponibilité de la lumière solaire pour les procédés photocatalytique, limitant leur efficacité en cas de faible ensoleillement.
- Risque de réduction de l'efficacité en cas de concentrations élevées de catalyseur, pouvant entraîner un effet d'écran et une diminution de la pénétration de la lumière.
- Nécessité de recherches continues pour optimiser les procédés, réduire les coûts et améliorer la durabilité des catalyseurs.
- Ces technologies offrent des solutions prometteuses pour le traitement des eaux usées, mais leur mise en œuvre à grande échelle nécessite une gestion efficace des coûts et une optimisation continue pour garantir leur efficacité et leur durabilité.

II.5 Principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus qui fait appel à des catalyseurs solides, pour éliminer les polluants organiques présents dans l'eau en produisant des agents oxydants et réducteurs (H^+ , OH^* , O_2^{*-} , OH^- , O_2^-) Capables de décomposer les molécules organiques sous l'effet de la lumière [1][3][20]. Le principe fondamental de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption de photons (rayonnement lumineux) par le catalyseur, induisant la formation des espèces réactives capables de dégrader les polluants organiques [1][20].

La photocatalyse hétérogène offre divers avantages tels que sa capacité à éliminer différents types de polluants organiques et inorganiques, son efficacité pour minéralisation,

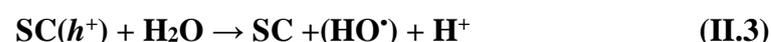
oxydation ou réduction de ces polluants, et sa possibilité d'être utilisée dans des systèmes bien adaptés [1][3][20].

II.6 Mécanismes de la photocatalyse hétérogène

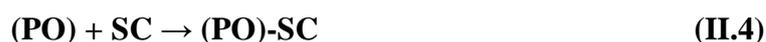
La méthode de photocatalyse consiste à accélérer une réaction photo induite en présence d'un catalyseur solide activé par un rayonnement lumineux. Elle permet la dégradation des polluants organiques en composés tels que CO₂ et H₂O (minéralisation total) et la réduction des composés inorganiques. De nombreuses réactions chimiques complexes sont impliquées dans la photocatalyse ; ces réactions dépendent de divers paramètres de l'environnement ainsi que des caractéristiques structurales, optiques et électriques du photo catalyseur utilisé. Le mécanisme principal de dégradation génère des photo-produits, ces derniers sont également les intermédiaires et les porteurs de charge [21].

Les mécanismes réactionnels impliqués dans la photocatalyse hétérogène comprennent principalement les étapes suivantes[2][22][23]:

- Absorption d'un photon par le photo-catalyseur (SC) provoquant la transition de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et la formation de paires électron-trou à la surface du photo-catalyseur :



- Adsorption de polluants organiques (PO) sur la surface du photo-catalyseur (SC) :



- Transfert d'un électron d'une paire électron-trou vers un polluant adsorbé, créant un ion radical positif.



- Attaque radicalaire positive par un atome d'oxygène adsorbé ou dissous dans le milieu, formant un radical oxygéné fort (HO[•]) :



- Dégradation d'un polluant par les radicaux hydroxyle HO^\bullet ou d'autres réactions secondaires.

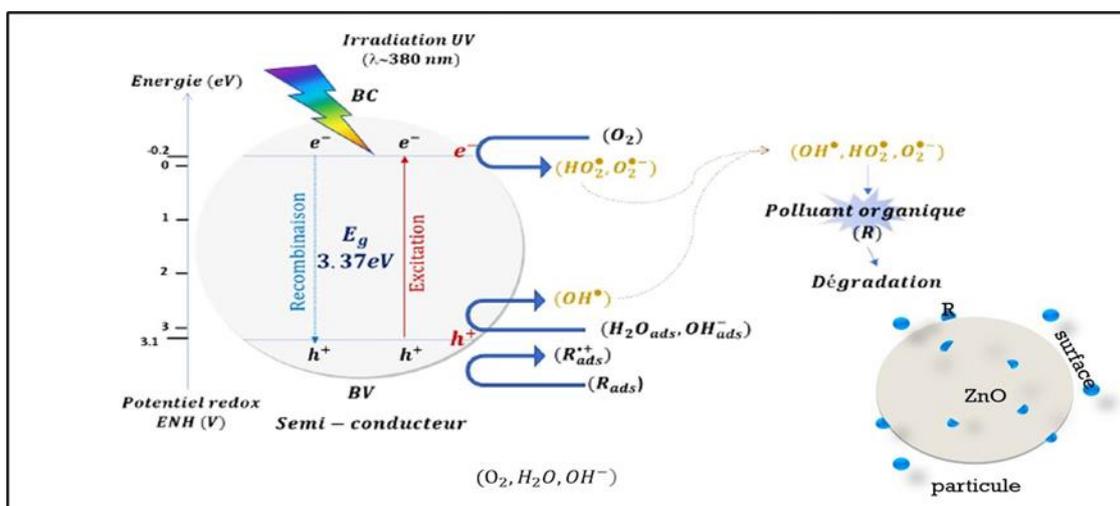


Figure II- 1: Principe de la photo-catalyse hétérogène.

Ces mécanismes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène permettent de comprendre son potentiel pour le traitement des eaux usées.

II.7 Les semi-conducteurs en photocatalyse

Les semi-conducteurs jouent un rôle crucial en photocatalyse grâce à leurs propriétés électriques particulières, catalysant des réactions photochimiques à leur surface en exploitant leur capacité à absorber la lumière solaire et à la convertir en énergie. Les semi-conducteurs à large bande interdite, tels que le TiO_2 , le Fe_2O_3 , le CeO_2 , le ZnO ou le WO_3 , sont couramment utilisés dans ce domaine, permettant d'exploiter une partie des ultraviolets du spectre solaire. Cependant, pour des applications pratiques utilisant la lumière visible, il est souvent nécessaire de modifier ces semi-conducteurs en réduisant leur bande interdite ou en empêchant la recombinaison électron-trou, afin d'améliorer leur efficacité [24][25].

Les semi-conducteurs les plus couramment utilisés en photocatalyse hétérogène sont le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde de zinc (ZnO) et d'autres oxydes métalliques. Le TiO_2 et le ZnO ont une bande interdite d'environ 3,2 à 3,37 eV, ce qui les rend efficaces pour la dégradation des polluants organiques sous l'effet de la lumière ultraviolette. Ils sont largement utilisés en raison de leur stabilité chimique, de leur non-toxicité et de leur coût relativement faible. Cependant, leur efficacité est limitée à la lumière ultraviolette en raison de leur large bande interdite [26][27].

Les chercheurs explorent diverses approches pour améliorer les propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs, comme le couplage de deux semi-conducteurs

différents ou le dépôt de nanoparticules de métaux plasmonique (or, cuivre, argent) sur leur surface, permettant d'étendre l'absorption vers le spectre visible et d'améliorer la séparation des charges [24][28].

II.8 Les sources de lumière

Les différents types de sources de lumière utilisés en photocatalyse sont la lumière solaire (naturelle) et la lumière créée par des lampes (artificielles). Ces sources lumineuses sont essentielles dans l'élaboration de réacteurs photo-catalytique pour activer les photocatalyseurs et dégrader les polluants présents dans l'eau [29][30].

II.8.1 Source artificielle

L'utilisation de diverses lampes, comme les lampes à arcs, fluorescentes, incandescentes et les lasers, permet de produire des radiations dans diverses longueurs d'onde. La sélection d'une lampe est basée sur l'énergie de réaction nécessaire pour le processus. En photo-catalyse, les lampes les plus couramment employées sont les lampes à arcs et les lampes fluorescentes [16][29].

II.8.2 Source solaire

La lumière solaire est composée de divers rayonnements, chacun caractérisé par sa gamme de longueurs d'onde. Les photons, qui sont les particules de lumière constituant ce rayonnement électromagnétique, transportent de l'énergie. L'énergie solaire se divise en rayonnement ultraviolet (UV), visible et infrarouge (IR), avec la lumière visible représentant environ 46 % du spectre, tandis que les rayonnements ultraviolets ne représentent que 5 %. Cette répartition de l'énergie solaire est un atout majeur pour la photocatalyse.

L'utilisation de semi-conducteurs photo-actifs sous la lumière visible et solaire dans des applications environnementales, notamment dans le traitement des eaux, représente une alternative prometteuse, surtout dans les pays très ensoleillés, en particulier les pays en voie de développement [29][31].

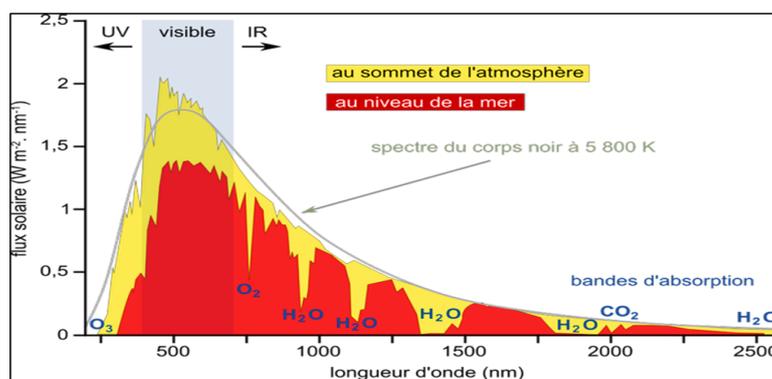


Figure II- 2: Spectre du rayonnement solaire.

II.9 La photo-catalyse solaire

Lors du fonctionnement des unités de traitement photocatalytique, il est coûteux d'utiliser des photons UV artificiels pour dégrader des polluants en milieu aqueux.

Les longueurs d'onde du spectre solaire qui parvient au sol vont de 280 à 3000 nm, et il est divisé en trois domaines : l'ultraviolet (UV, 280-400 nm), le visible (Vis, 400-800 nm) et l'infrarouge (IR, 800-3000 nm). L'irradiance, qui correspond à 5 % (50 Wm⁻²), 40 % (400 Wm⁻²) et 55 % (550 Wm⁻²) du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre, peut servir de source d'énergie lumineuse gratuite pour le processus de photocatalyse[32].

Les catalyseurs disponibles ne sont capables d'utiliser que la partie du rayonnement UV et leurs performances sont inférieures à 1 %.

L'un des défis majeurs réside également dans la création de catalyseurs novateurs, sensibles aux photons dans un spectre plus vaste afin d'exploiter les photons de manière efficace dans le domaine du visible. Dans cette perspective, il est possible d'envisager l'utilisation d'un semi-conducteur dopé ou associé à un ou plusieurs éléments chimiques afin d'élargir la plage spectrale d'absorption vers le domaine du visible. Pour résoudre le problème de la pollution en offrant des solutions respectueuses de l'environnement, il est donc essentiel d'utiliser des catalyseurs performants afin de rendre les procédés photo-catalytique viables dans le domaine industriel et respectueux de l'environnement.

Ces dernières avancées ont été apportées aux méthodes de dégradation des micropolluants organiques par photo catalyse solaire [32].

II.10 Facteurs influençant l'efficacité photo-catalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse hétérogène sont les suivants[29][33][19] :

II.10.1 Lumière

L'efficacité dépend de la quantité de lumière absorbée par le catalyseur, généralement activé par la lumière ultraviolette (UV). Une meilleure efficacité peut être obtenue en utilisant des sources de lumière adaptées ou en optimisant l'exposition à la lumière solaire.

II.10.2 Potentiel d'Hydrogène

Le pH de la solution peut affecter l'adsorption des polluants sur la surface du catalyseur et la réactivité des espèces photo-générées. Par exemple, le TiO₂ présente une meilleure efficacité à des pH acides.

II.10.3 Concentration des réactifs

Une concentration excessive des polluants peut saturer la surface du catalyseur, réduisant ainsi l'efficacité de la photocatalyse. Une concentration optimale doit être déterminée pour chaque système.

II.10.4 Temps de vie des porteurs de charges

La recombinaison des paires d'électrons-trou peut diminuer l'efficacité de la photocatalyse. Des stratégies pour ralentir cette recombinaison, comme l'utilisation de Co-catalyseurs ou la modification de la structure du catalyseur, peuvent améliorer l'efficacité.

II.10.5 Vitesse d'adsorption/désorption des composés

Une vitesse optimale est nécessaire pour un bon transfert des polluants vers la surface du catalyseur et une dégradation efficace.

II.10.6 Géométrie et support du catalyseur

La forme et le support du catalyseur peuvent influencer l'efficacité en impactant la distribution de la lumière et la surface disponible pour l'adsorption des polluants.

II.11 Conclusion

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) et la photocatalyse hétérogène sont des méthodes efficaces pour traiter les eaux usées en dégradant les polluants organiques. Les TOA comprennent l'ozonation, l'ozonation/péroxyde d'hydrogène, les procédés Fenton et Fenton-like, ainsi que la photolyse UV. La photocatalyse hétérogène utilise des semi-conducteurs activés par un rayonnement UV ou visible pour décomposer les polluants. Ces technologies sont utiles pour éliminer les micropolluants, traiter les effluents industriels et désinfecter l'eau, tout en exploitant l'énergie solaire. Elles offrent une dégradation efficace des polluants, mais sont confrontées à des coûts élevés et à une dépendance à la lumière solaire. Les mécanismes impliquent l'absorption de photons, la formation de paires électron-trou, l'adsorption des polluants et leur dégradation par les radicaux hydroxyle. Des recherches sont en cours pour améliorer leur efficacité avec la lumière visible.

Chapitre III :

Application photo-catalytique dans l'élimination du Chrome VI et la Rhodamine B

III.1 Introduction

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). L'élément chrome (Cr) ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, mais plutôt sous forme de complexes avec l'oxygène, notamment les sels hexavalents. Il est largement utilisé dans l'industrie pour sa solidité et sa résistance à la corrosion. Le chrome hexavalent, très toxique et soluble dans l'eau, est considéré comme l'un des polluants les plus dangereux en raison de ses effets cancérigènes et tératogènes sur l'homme [34][35][36]. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer et récupérer le chrome, telles que les procédés membranaires, chimiques, biologiques et d'adsorption. Le chrome Hexavalent étant plus toxique que le chrome trivalent, la réduction de chrome Hexavalent par le procédé photocatalytique dans un milieu aqueux sous la lumière solaire est le sujet de notre étude.

La Rhodamine B est un composé chimique appartenant à la famille des xanthènes, qui possède des propriétés de fluorescence. Sa formule chimique $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, qui signifie que c'est une molécule importante, et très soluble dans l'eau (50 g/L à 20°C) [37]. La Rhodamine B est largement utilisée dans de nombreuses industries, en biologie, et de nombreuses applications biotechnologiques comme la microscopie à fluorescence [38][39]. Cependant, l'utilisation de la Rhodamine B soulève des préoccupations en raison de ses risques potentiels pour la santé et l'environnement., nécessitant des précautions lors de sa manipulation[39]. La photo-décomposition de ce polluant organique fait une partie de notre étude.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Le photo-catalyseur utilisé

Le semi-conducteur choisi pour l'application photo-catalytique des deux polluants a été synthétisé au niveau du laboratoire de valorisation des matériaux, il est constitué d'un mélange des oxydes principalement l'oxyde de Bismuth, supportés sur une argile issue de Maghnia. Le matériau a été synthétisé par voie solvothermal (le mélange réactionnel dispersé dans un solvant organique) à une température de 180°C et une pression élevée et constante pendant 20 heures dans une étuve. Le solide obtenu a été nommé « Bi-B-Ch ».

III.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de B er-Lambert :

$$Abs = \epsilon \cdot \ell \cdot C \quad (III-1)$$

Avec,

Abs : L'absorbance à une longueur d'onde λ ,

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L.mol⁻¹.cm⁻¹). Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température,

ℓ : Epaisseur de la cellule optique (cm),

C : La concentration molaire de la solution (mol. L⁻¹).

Au préalable de l'application, une courbe d'étalonnage est utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

Les figures (III-1 et III-2) montrent les courbes d'étalonnage du chrome Hexavalent et la Rhodamine B à des longueurs d'onde maximale $\lambda_{max}=540$ nm et $\lambda_{max}=553$ nm respectivement.

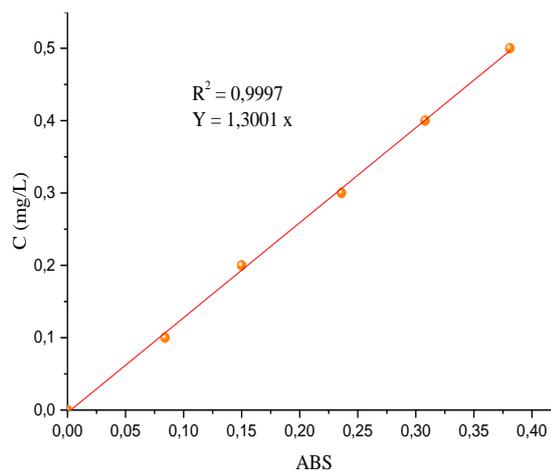


Figure III- 1 : Courbe d'étalonnage de solution de Chrome Hexavalent.

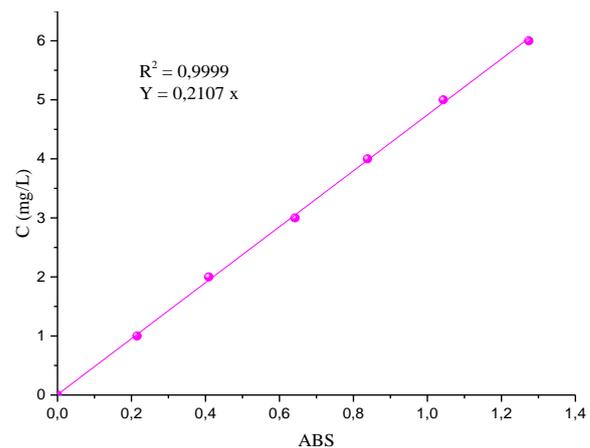


Figure III- 2: Courbe d'étalonnage de solution de Rhodamine B.

III.2.3 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption cinétique des deux polluants par le Bi-B-Ch. a été réalisée dans un b cher de 250 ml, contenant 100 mL d'une solution de concentration connue de chaque polluant et 0,1 g de matériau. Les surnageants ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis JASCO V-730.

A. Le polluant Chrome Hexavalent

Le mélange de solution de Chrome (VI) et de solution d'oxalate à une concentration résultante de 10 mg/L, maintenu à pH 3,2 et à température ambiante, a été mis en agitation à l'obscurité avec le matériau. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles r guli rs

pendant 2 heures, puis centrifugés. Les concentrations d'équilibre en Cr (VI) dans les surnageants, après complexation au diphénylcarbazide, ont été analysés à 540 nm.

Les données cinétiques d'adsorption du Cr (VI) par le Bi-B-Ch. sont illustrées dans la figure III.3, elles dépeignent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

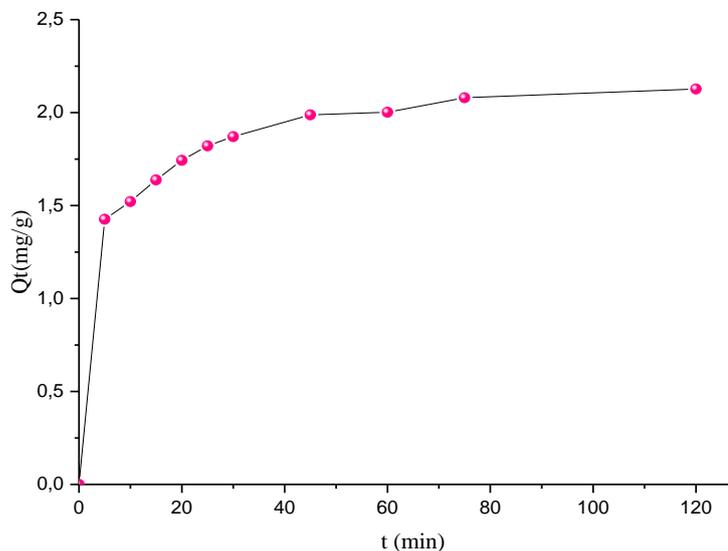


Figure III- 3: Cinétique d'adsorption du chrome (VI) par le matériau Bi-B-Ch. en présence d'acide oxalique.

B. Le polluant Rhodamine B

Les quantités adsorbées de la Rhodamine B par le Bi-B-Ch en fonction du temps de contact sont illustrées dans la figure III.4. La cinétique d'adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption du Chrome Hexavalent. Sauf que, La concentration choisie est de 15 mg/L, à pH naturel de 5,4 et à température ambiante, et les surnageants ont été analysés à 553 nm à l'aide de spectrophotomètre.

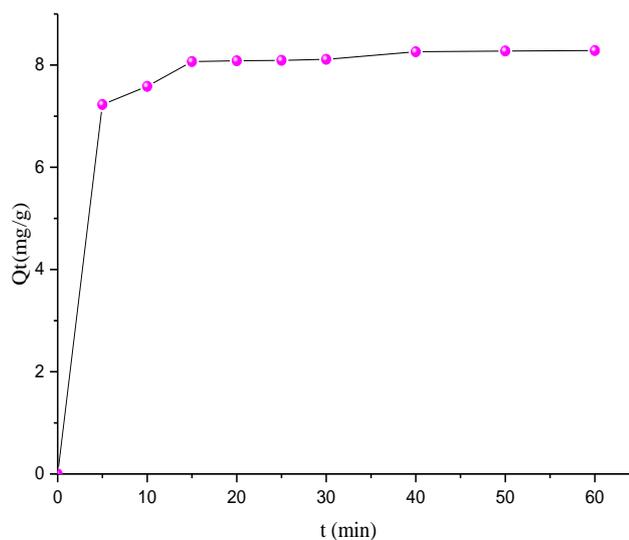


Figure III- 4: Cinétique d'adsorption du Rhodamine B par le matériau Bi-B-Ch.

III.2.4 Modèles de cinétique d'adsorption

L'adsorption est un processus où les molécules d'une substance dans la phase liquide ou gazeuse sont transférées vers un solide. Ce transfert se produit généralement rapidement, mais peut parfois être retardé en raison de la taille des molécules adsorbées et des pores du matériau. La vitesse de ce transfert peut être décrite par des modèles cinétiques.

La cinétique d'adsorption est généralement de premier ou de second ordre. Le modèle cinétique de premier ordre, tel que décrit par l'équation de Lagergren [40], est formulée comme suite :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{III-2})$$

En intégrant l'équation III-2 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'équation III-3 :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{III-3})$$

La quantité adsorbée à la saturation en monocouche, représentée par Q_e en (mg/g) d'adsorbant, et celle à l'instant t , notée Q_t en (mg/g), ainsi que la constante cinétique d'adsorption du premier ordre, k_1 en (min^{-1}), et le temps de contact t en minutes, sont des paramètres essentiels dans l'étude de l'adsorption.

La cinétique du premier ordre peut également être exprimée à travers un modèle alternatif, illustré par l'équation suivante :

$$\ln(1 - U(t)) = -K' t \quad (\text{III-4})$$

Dans cette formulation, $k'(\text{min}^{-1})$ représente la constante de vitesse, tandis que $U(t)$ est défini comme $(C_0 - C_t) / (C_0 - C_e)$, où C_0 , C_t et C_e en mg/l correspondent respectivement aux concentrations initiales du soluté dans la solution, à l'instant t et à l'équilibre.

Le modèle cinétique du second ordre, également connu sous le nom de modèle de Ho et McKay [41][42], peut être représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III-5})$$

Après intégration de l'équation III-5, on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{III-6})$$

Lorsque l'on trace t/Q_t en fonction de t , on obtient une droite de pente égale à $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 Q_e^2$. Ici, 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, tandis que k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) désigne la constante de vitesse apparente du second ordre, et t (min) le temps de contact. Les résultats d'adsorption des deux polluants Chrome VI et Rhodamine B par le matériau synthétisé, selon les deux modèles, sont illustrés dans les figures (III-5, III-6 et III-7, III-8).

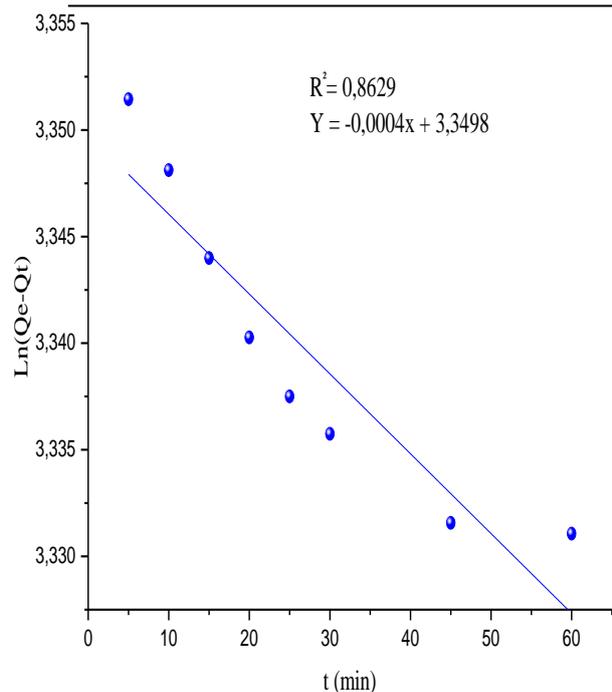


Figure III- 6 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de chrome (VI) par Bi-B-Ch.

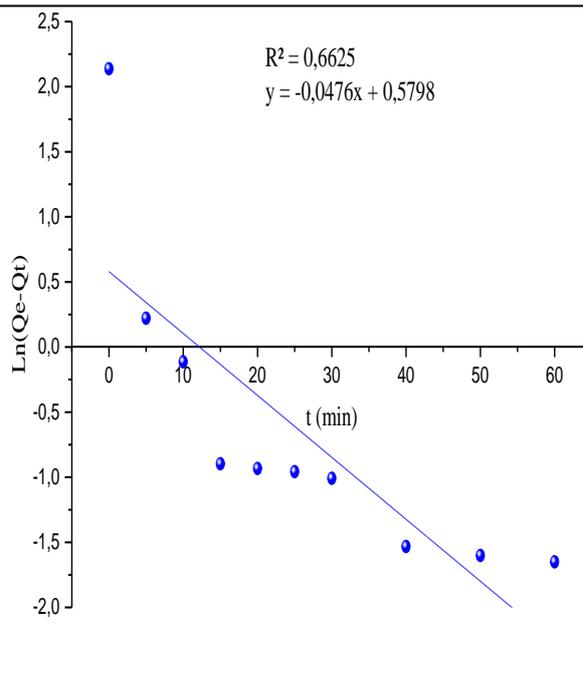


Figure III- 5 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de Rhodamine B par Bi-B-Ch.

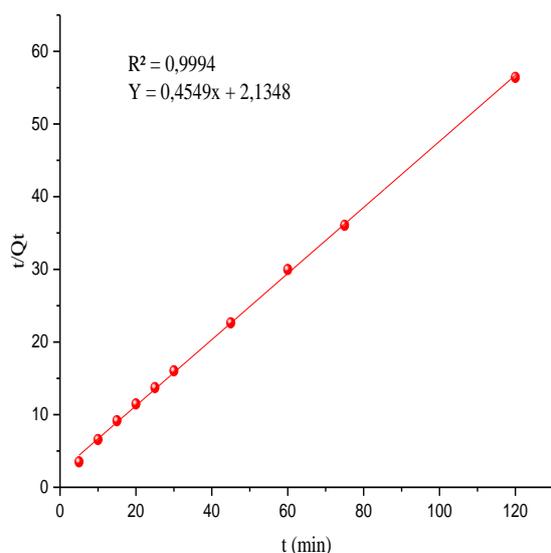


Figure III- 8 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de chrome (VI) par Bi-B-Ch.

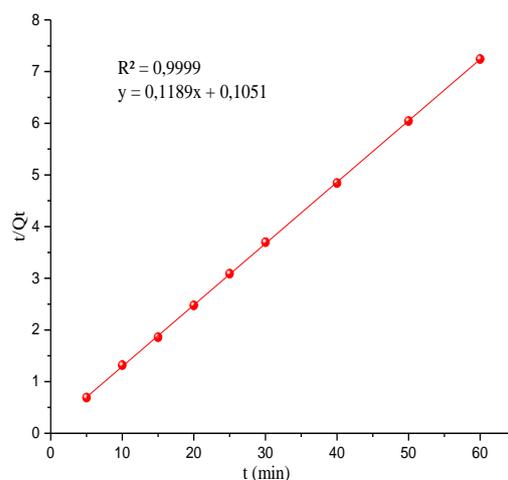


Figure III- 7 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de Rhodamine B par Bi-B-Ch.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été calculées à partir des graphes présentés dans les figures (III-5, III-6, III-7, et III-8), et ils sont rassemblés dans le tableau qui suit.

Tableau III- 1 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption Chrome (VI) et Rhodamine B par le matériau.

Polluants	Q _{e.exp} (mg/g)	Second Ordre			Premier Ordre		
		R ²	Q _{e.th} (mg/g)	K ₂ (mg/g.min)	R ²	Q _{e.th} (mg/g)	K ₁ (mg/g.min)
Chrome VI	2,1269	0,9994	2,1982	0,0969	0,8629	0,9996	0,0004
Rhodamine B	8,2848	0,9999	8,4104	0,1345	0,9990	0,9535	0,0476

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

Q_{e.th} : quantité théorique adsorbée à l'équilibre.

Dans le tableau fourni, on a les données expérimentales et les résultats de modélisation des deux modèles pseudo premier ordre et seconde-ordre appliqués sur les deux polluants ; Chrome (VI) et la Rhodamine B, en termes de quantité théorique adsorbée (Q_{e.th}), le coefficient de corrélation des deux modèles (R²), et la constante de vitesse apparente des deux modèles (K₁) et (K₂). On remarque une grande adéquation entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques des paramètres de pseudo seconde-ordre, où on peut déduire que la cinétique d'adsorption suit ce modèle.

Concernant le Chrome (VI), la quantité adsorbée expérimentalement avec une valeur de 2,1269 mg/g est plus proche que la valeur de quantité théorique adsorbée (2,1982 mg/g). En ce qui concerne la Rhodamine B, les quantités adsorbées ; expérimentalement (8,4768 mg/g) et théoriquement (8,4104 mg/g) sont presque similaires.

En outre, les constantes de vitesse issues des résultats de calculs sont les suivantes ; K₂ de 0,0969 mg/g.min pour le Chrome VI et K₂ de 0,1345 mg/g.min pour la Rhodamine B.

Les valeurs de coefficients de corrélation de modèle pseudo seconde-ordre des deux polluants sont supérieurs à 0,99.

III.2.5 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établis à un rapport solide/solution de 1 g/L en présence de Bi-B-Ch. La concentration en chrome (VI) varie entre 4 et 20 mg/L, tandis que celle en Rhodamine B se situe entre 10 et 40 mg/L. Après un temps d'équilibre de 60 minutes à l'obscurité, les suspensions sont séparées par centrifugation, et les concentrations à l'équilibre des surnageants sont analysées comme précédemment. L'adsorption suit une équation mathématique reliant la quantité adsorbée à la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le graphe de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat, à température constante, représente l'isotherme

d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés pour décrire ces isothermes sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

❖ Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides a été proposée par Langmuir en 1918 [37]. Ce modèle repose sur trois hypothèses : l'adsorption est localisée et aboutit uniquement à la formation d'une monocouche ; tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme ; il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. La variation de l'adsorption en fonction de la pression est due à la formation progressive d'une monocouche. L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants $N(1-\theta)$, où N est le nombre total de sites, θ le taux de recouvrement, et k_a la constante cinétique d'adsorption :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a P N (1 - \theta) \quad \text{(III-7)}$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées $N\theta$, où k_d représente la constante cinétique de désorption :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_d N \theta \quad \text{(III-8)}$$

A l'équilibre dynamique, la quantité adsorbée et désorbée sont égales et la combinaison des équations (7) et (8) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \text{ Avec } b = \frac{K_a}{K_d} \quad \text{(III-9)}$$

En insérant $\theta = \frac{N_a}{N_{am}}$ dans l'équation précédente, l'isotherme peut être écrite sous la forme linéaire :

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad \text{(III-10)}$$

N_a : représente adsorbé de gaz,

N_{am} : représente la capacité d'adsorption maximale en monocouche de l'adsorbant.

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

$$\frac{x}{m} = Q_{max} \left(\frac{b.C_e}{1+b.C_e} \right) \quad \text{(III-11)}$$

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 suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{(III-12)}$$

❖ Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(III-13)}$$

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 :

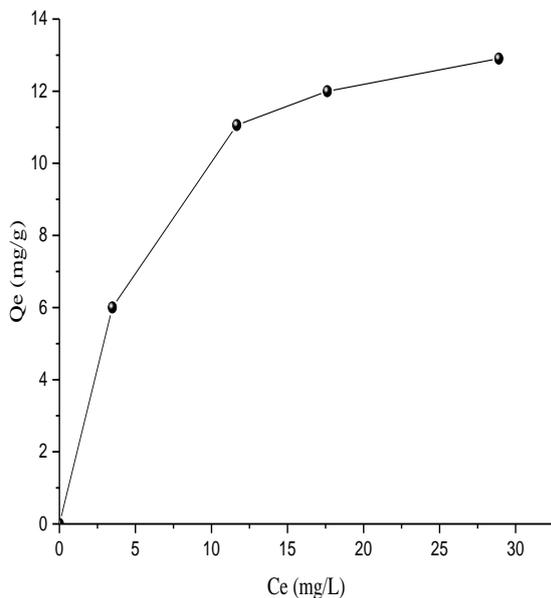


Figure III- 9 : Isotherme d'adsorption du Rhodamine B par Bi-B-Ch.

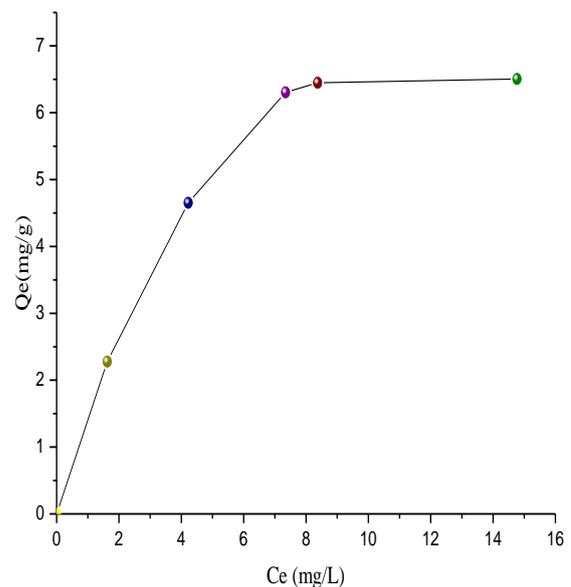


Figure III- 10 : Isotherme d'adsorption du Chrome (VI) par Bi-B-Ch.

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n} \log C_e + \log k \quad \text{(III-14)}$$

Les résultats d'isotherme d'adsorption du chrome (VI) et Rhodamine B par le matériau sont tracés dans les figures (III-9 et III-10). Il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles Langmuir et Freundlich pour déterminer l'adéquation ou non des résultats. Les isothermes linéarisées selon les deux modèles sont présentées dans les figures (III-12, III-13) pour le Cr (VI) et les figures (III-11, III-14) pour le polluant RhB.

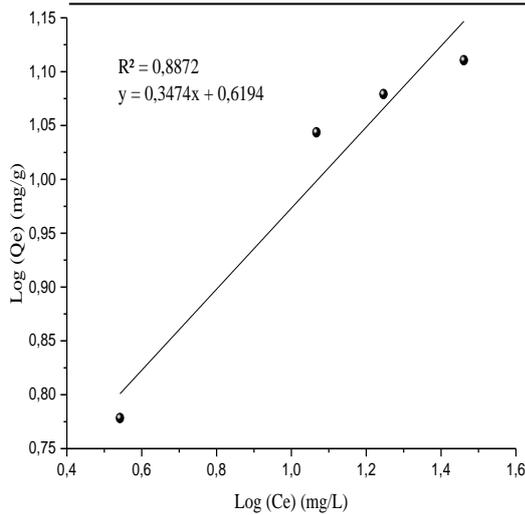


Figure III- 11 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du Rhodamine B par Bi-B-Ch

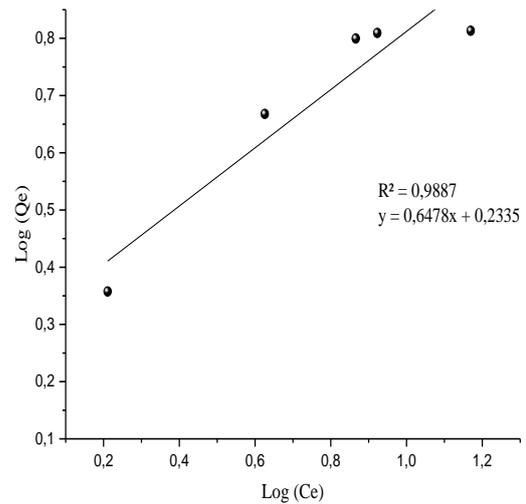


Figure III- 12 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du Chrome (VI) valent par Bi-B-Ch.

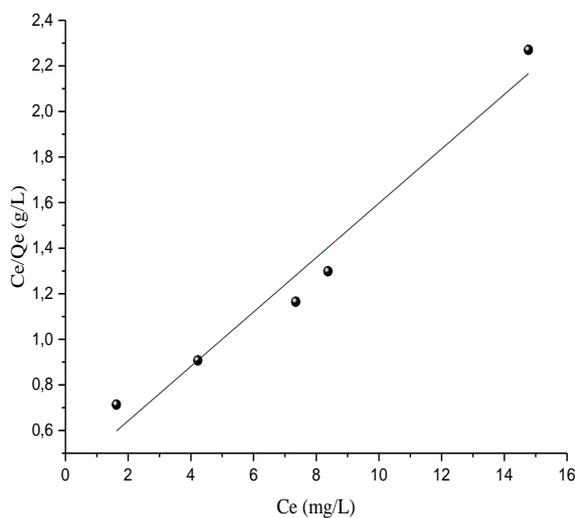


Figure III- 13 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du chrome (VI) valent par Bi-B-Ch.

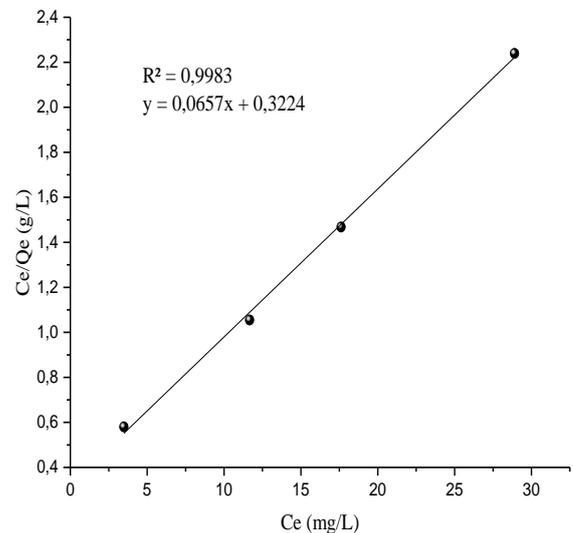


Figure III- 14 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du Rhodamine B par Bi-B-Ch.

A partir des coefficients de corrélations, on peut dire que les résultats expérimentaux suivent le modèle de Langmuir. Ainsi, les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III- 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption chrome (VI) valent par et Rhodamine B Bi-B-Ch.

Matériau	Polluants	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		n	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
Bi.B.Ch	Chrome (VI)	1,5437	1,712	0,9887	0,1507	11,7786	0,993
	Rhodamine B	2,8785	4,1629	0,8872	0,2037	15,2207	0,9983

Il ressort également du tableau III-2 que les quantités maximales adsorbées du chromate tel que la Rhodamine B par Bi-B-Ch sont importantes, indiquant que le matériau possède une affinité de sorption vis-à-vis le chrome (VI) et Rhodamine B.

Selon les coefficients de corrélation issus à partir des graphes précédents révèlent que les résultats d'adsorption de chrome (VI) par le matériau Bi-B-Ch. sont en adéquation avec le modèle de Langmuir qu'avec le modèle de Freundlich.

III.2.6 Photo-réduction du chrome hexavalent

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier l'effet de l'irradiation du soleil sur la solution de chrome (VI) en absence du matériau. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250 mL avec 50 mL de solution de 10 mg/L en chrome (VI) et à température météo sous les rayons du soleil. Les prélèvements d'environ 2 ml sont effectués chaque (5 -15) minute et analysé comme précédemment.

L'étude de la cinétique de la photo-réduction du chrome (VI) en présence de matériaux Bi-B-Ch avec un rapport solide sur solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse à différentes concentrations en Cr (VI) comprise entre 4 et 15 mg/L. Des prélèvements d'environ 4 mL sont effectués à différents temps. Les solutions sont séparées par centrifugation à 4000 tr/min et les surnageant sont analysés comme précédemment.

A. L'effet de la photolyse sur la réduction du chrome hexavalent

Une étude préliminaire a été menée pour évaluer la stabilité du chrome (VI) sous irradiation directe en absence de matériau. En effet, 100 ml d'une solution de chrome (VI) à une concentration de 4 mg/L a été placé dans un bécher de 250 ml et exposé au rayonnement solaire, sous agitation magnétique. Les résultats concernant la cinétique de la photo-réduction du chrome (VI) par photolyse directe pendant 60 minutes, sont illustrés dans la figure III-15.

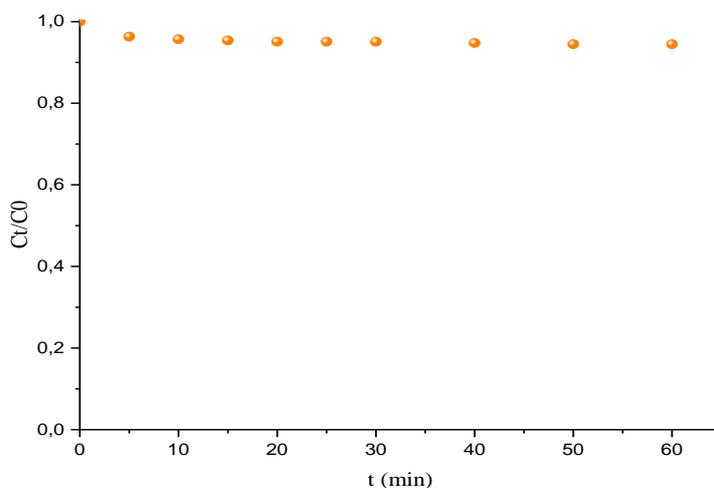


Figure III- 15: Cinétique de photolyse de chrome hexavalent sous irradiation solaire.

Comme le montre le tracé de la figure précédente, la cinétique de photolyse directe de chrome hexavalent est très lente. En effet, le taux de photo-réduction est d'environ 5% pendant 60 min d'irradiation. On peut dire que le chrome hexavalent présente une bonne résistance au rayonnement solaire.

B. Effet de la présence d'acide oxalique sur la photo-réduction du Chrome (VI)

Une étude préliminaire sur l'effet de l'acide oxalique dans la photo-réduction du Chrome Hexavalent en présence du matériau Bi-B-Ch a été réalisé, nous avons préparé deux mélanges hétérogène, le premier contient la solution du Cr(VI) avec une concentration de 10mg/L avec un rapport de 1g/L avec le matériau, et le deuxième est composé des solutions de Chrome Hexavalent (10mg.L) et l'acide oxalique avec un rapport molaire Cr(VI)/Ac.Oxa égale à 1[43], et le matériau avec un rapport de 1g/L.

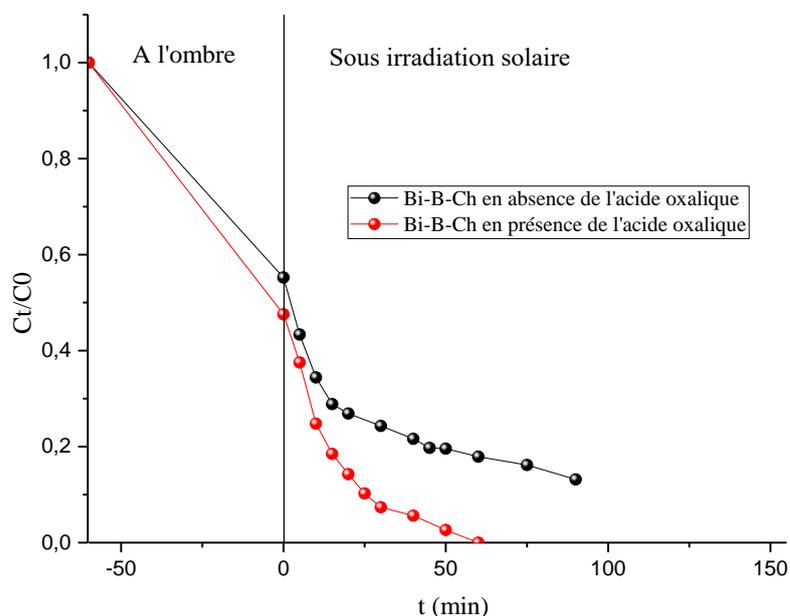


Figure III- 16: Cinétique de la réduction de chrome (VI) en absence et en présence de l'acide oxalique

Les observations tirées des graphes de la figure III-16 sont : que la quantité adsorbée par le matériau Bi-B-Ch en absence de l'acide oxalique est légèrement supérieure à celle dans le cas de la présence. Cette légère différence est due à la sorption des deux anions les chromates (CrO_4^{2-}) et les oxalates ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) en compétition, les chromates sont à priori adsorbés par rapport aux oxalates [43]. Nous avons également observé une diminution de la vitesse de la photo-réduction du chrome VI en absence de l'acide oxalique avec un taux de réduction du chrome (VI) de 82,08% après 60 minutes, tandis que la réduction totale a été obtenue en présence de l'acide oxalique, ce qu'il signifie que ce dernier est un bon catalyseur dans les réactions photo-réductions de chromes hexavalent.

C. Etude de l'effet de la présence de matériau sur la réduction de Chrome Hexavalent

La cinétique de réduction photo-catalytique du chrome (VI) à différentes concentrations par le matériau Bi-B-Ch en présence de l'acide oxalique, montre l'efficacité de matériau en présence de l'irradiation naturelle. La figures III-16 présente les tracés de $C_t/C_0 = f(t)$ à différentes concentrations de Chrome (VI).

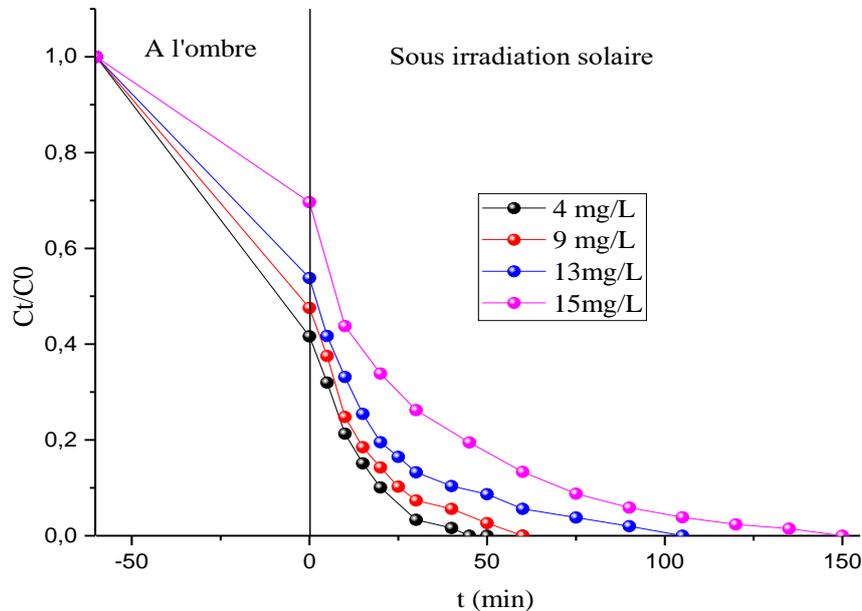


Figure III- 17: Cinétique de réduction photo-catalytique de chrome (VI) à différentes concentrations

Un taux de 100% de la photo-réduction de chrome VI à une concentration de 13mg/L après 100 minutes d'irradiation sous la lumière solaire a été révélé de la figure III-17. Ce résultat étant efficace par rapport à d'autres matériaux synthétisés de la littérature[43].

D. Modélisation de la cinétique de photo-réduction du Chrome (VI)

Selon plusieurs travaux[43], la cinétique d'élimination photo-catalytique de la plupart des substances est décrite par des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = K_{app}C \quad \text{(III-15)}$$

La vitesse de réaction apparente de K_{app} (min^{-1}) est constante. L'intégration de l'équation III-15 donne la relation suivante (respectivement avec Conditions aux limites $C_t=C_{i,corr}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,corr}}{C_t}\right) = K_{app}t \quad \text{(III-16)}$$

Les résultats de photo-réduction utilisant Bi-B-Ch sont représentés selon le modèle pseudo-premier ordre linéarisé dans la figure III-18.

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

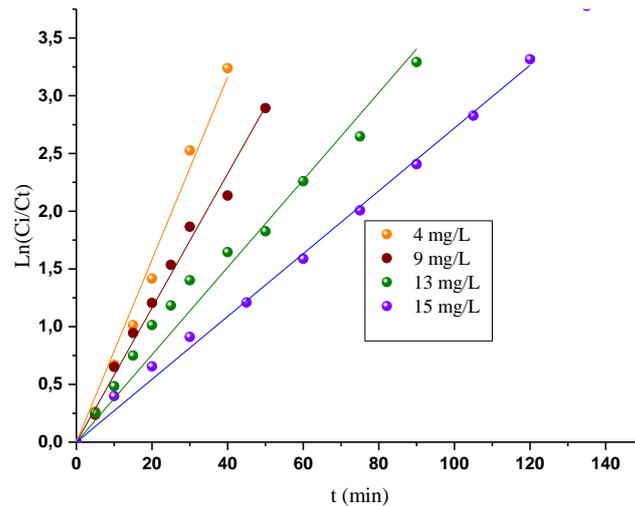


Figure III- 18 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de chrome (VI).

Le tableau III-3 regroupe les valeurs des constantes cinétiques k_{app} et vitesses de concentrations initiales r_0 avec différentes concentrations initiales de chrome (VI). On voit que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale de chrome hexavalent avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieures à 0,980 compte tenu de la plage de concentration initiale (de 4 à 15 mg/l).

Tableau III- 3 : L'effet de la concentration initiale de chrome (VI) sur la cinétique de la photo-réduction.

Polluant	C_i (m/L)	$C_{i,corr}$ (g/L)	K_{app}	r_0	R^2
Chrome VI	4	1,625	0,079	0,1283	0,9942
	9	4,2237	0,0581	0,2453	0,9966
	13	7,345	0,0378	0,2776	0,9909
	15	8,372	0,0214	0,2900	0,9836

C_i : Concentration initiale de chrome (VI).

$C_{i,cor}$: Concentration initiale corrigée de chrome (VI).

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood relie la vitesse initiale de réduction à la concentration initiale des composés dans les réactions de réduction photo-catalytique hétérogène [43]. Il fournit un cadre théorique pour analyser et prédire le comportement cinétique de ces systèmes en fonction des conditions expérimentales initiales.

$$r_0 = K_{app}C_{i,cor} = \frac{K_{L-H}K_{ads}C_{i,cor}}{1+K_{ads}C_{i,cor}} \quad \text{(III-17)}$$

Les résultats de la cinétique de la photo-réduction de chrome (VI) par le matériau sont tracés selon le modèle Langmuir Hinshelwood dans la figure III-19.

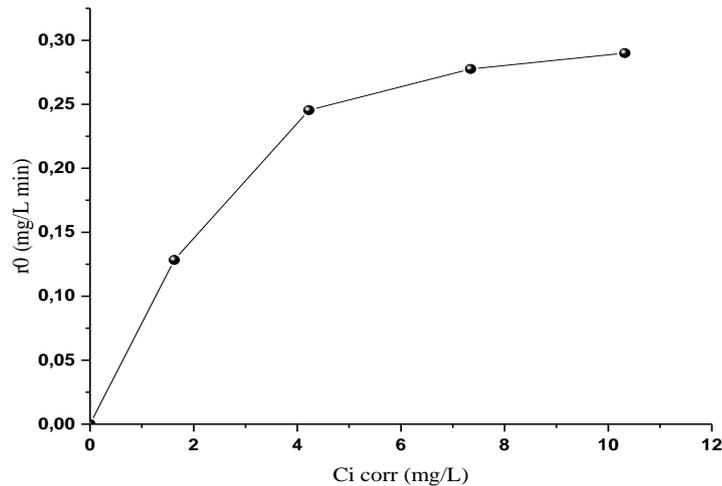


Figure III- 19 : Application du modèle linéaire de Langmuir Hinshelwood à la photo-réduction de chrome (VI).

La linéarisation de l'équation III-17 donne l'équation III-18 indiquant la relation entre $1/r_0$ et $1/C_{i, \text{corr}}$.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_{i, \text{corr}}} \quad \text{(III-18)}$$

Où :

r_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est le taux initial de réduction photocatalytique,

K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (en fonction de propriétés d'exposition à la lumière),

K_{ads} Constante d'équilibre d'adsorption sur adsorbant en L mg^{-1} ,

$C_{i, \text{corr}}$ (mg L^{-1}) est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 60 minutes d'agitation l'obscurité).

La figure ci-dessous montre l'application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood $1/r_0$ en fonction de $1/C_{i, \text{corr}}$ est représenté sur la figure III-21.

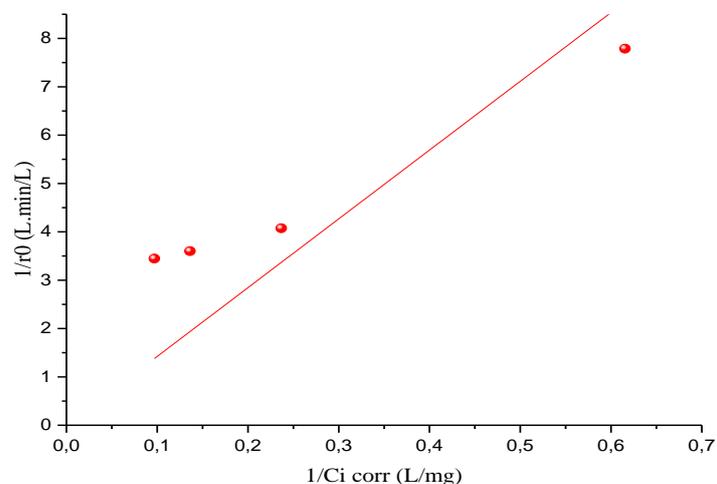


Figure III- 20 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de chrome Hexavalent par Bi-B-Ch sous l'irradiation solaire.

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

Tableau III- 4 : Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood

Matériaux	K_{L-H} (mg/L. min)	K_{ads} (L/mg)	R^2
Bi-B-Ch	0,4187	0,2769	0,9853

III.2.7 Photo-dégradation de Rhodamine B

A. L'effet de la photolyse sur la dégradation de la Rhodamine B

Cette étude préliminaire a été faite pour vérifier la stabilité de la rhodamine B sous l'irradiation directe en l'absence de matériau. Afin de contrôler cet effet, 100 ml de la solution de la Rhodamine B à 10 mg/L a été mise dans un bécher de 250 ml et exposé à la lumière solaire sous agitation pendant 60 minutes. Ensuite, des prélèvements d'environ 3 mL ont été prises à chaque moment (5 à 15 minutes) et analysés par la suite Les résultats de la cinétique de photolyse directe de la Rhodamine B sont présentés sur la figure III-22.

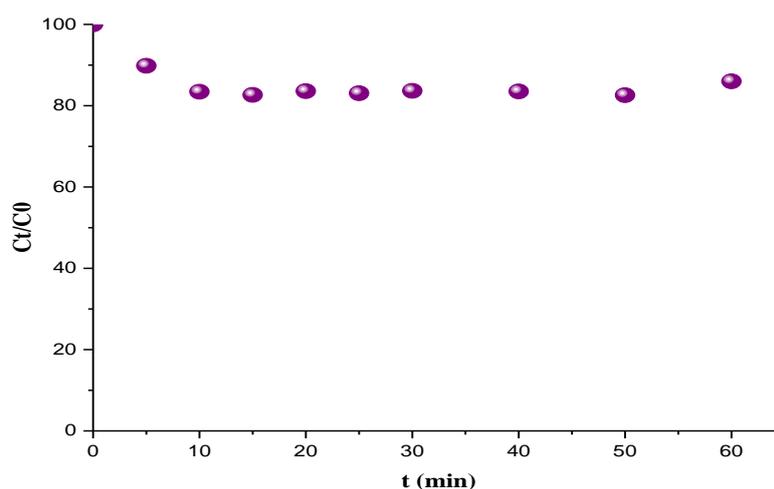


Figure III- 21 : Cinétique de la photolyse de Rhodamine B sous irradiation solaire.

Il en ressort du graphe de la figure (III-22) que l'effet de rayonnement solaire sur la dégradation du colorant est très faible, où le taux de dégradation photolytique du colorant est d'environ 14%.

B. Etude de l'effet de la présence de matériau

La cinétique de dégradation photo-catalytique de la Rhodamine B par le matériau synthétisé à différentes concentrations montre l'efficacité du rayonnement naturel en présence de matériau Bi-B-Ch. La figure III-23 montre les courbes $C_t/C_0=f(t)$ à différentes concentrations de polluant. En effet, une décoloration à 100 % a été obtenue après 50 min en pour la concentration 10 mg/L en Rhodamine B.

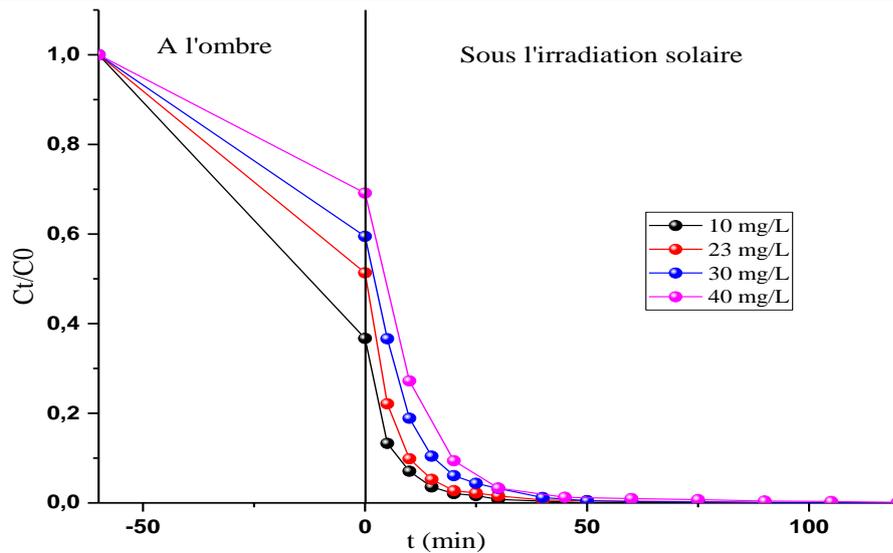


Figure III- 22 : Cinétique de dégradation photo-catalytique de Rhodamine B à différentes concentrations

C. Modélisation de la cinétique de photo-dégradation

Selon ce que nous avons fait dans la partie « Modélisation de la cinétique de photo-réduction de Chrome VI », nous avons tracé le graphe de modélisation des différentes concentrations selon l'équation (III-16) du modèle pseudo-premier ordre de Rhodamine B regroupés dans la figure III-24.

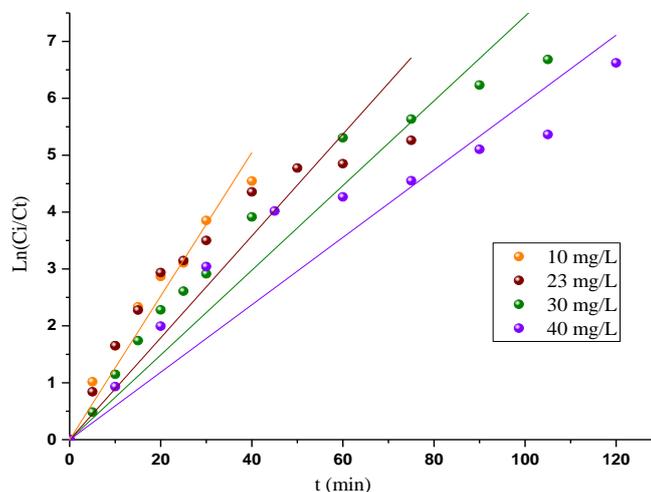


Figure III- 23 : Application du modèle cinétique de pseudo premier ordre à la photo-dégradation de Rhodamine B en présence de Bi-B-Ch.

Le tableau III-5 montre les constantes cinétiques (k_{app}) et les vitesses de réaction initiales (r_0) à différentes concentrations initiales. Il montre que la vitesse de réaction initiale est proportionnelle à la concentration initiale, avec des coefficients de corrélation (R_2) supérieurs à 0,9430, sur une plage de concentrations initiales allant de 10 à 40 mg/l.

Tableau III- 5 : L'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et de matériau sur la cinétique de la photo-réduction.

Polluants	C _i (mg/L)	C _{i.corr} (mg/L)	K _{app}	r ₀	R ²
Rhodamine B	10	3,4819	0,076	0,2646	0,9693
	23	11,664	0,0895	1,0439	0,9435
	30	17,616	0,076	1,3388	0,9693
	40	28,896	0,0593	1,7153	0,9658

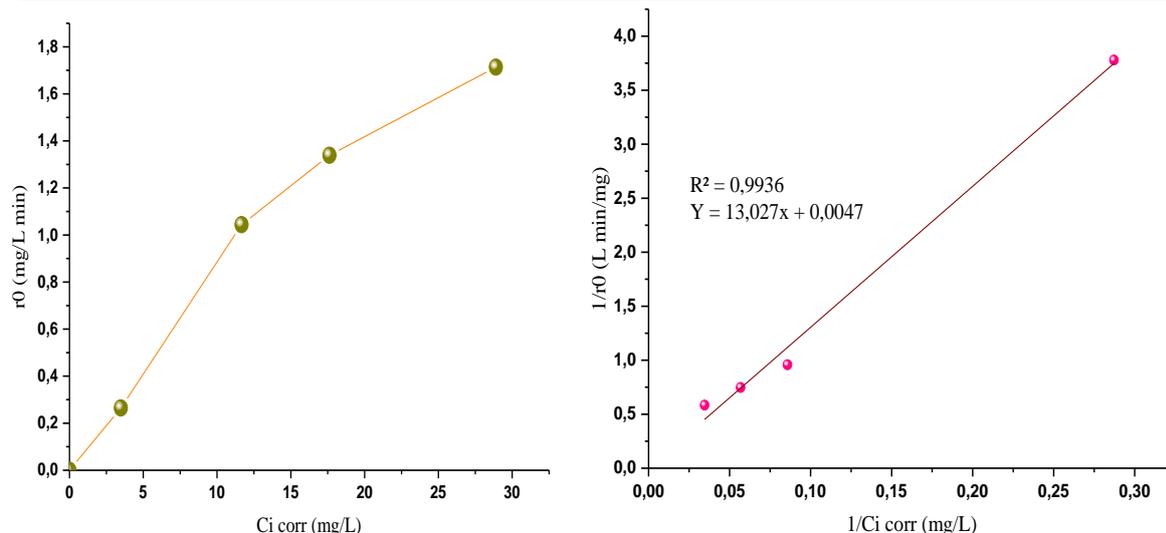


Figure III- 24: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-dégradation de Rhodamine par Bi-B-Ch sous l'irradiation solaire.

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-6.

Tableau III- 6 : Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqués à la photo-dégradation de Rhodamine B par le matériau Bi-B-Ch sous l'irradiation solaire.

Matériaux	K _{L-H} (mg/L min)	K _{ads} (L/mg)	R ²
Bi-B-Ch	212,766	0,00036	0,9936

III.3 Détermination des espèces actifs responsables

Les réactions photo-catalytique impliquent diverses espèces actives telles que les radicaux superoxydes anioniques $O_2^{\bullet-}$, les radicaux hydroxyles OH^{\bullet} , les trous photo-générés h^+ et les électrons e^- . Les inhibiteurs peuvent altérer ces réactions, diminuant l'efficacité de la dégradation des colorants, comme illustré dans la figure III- 27.

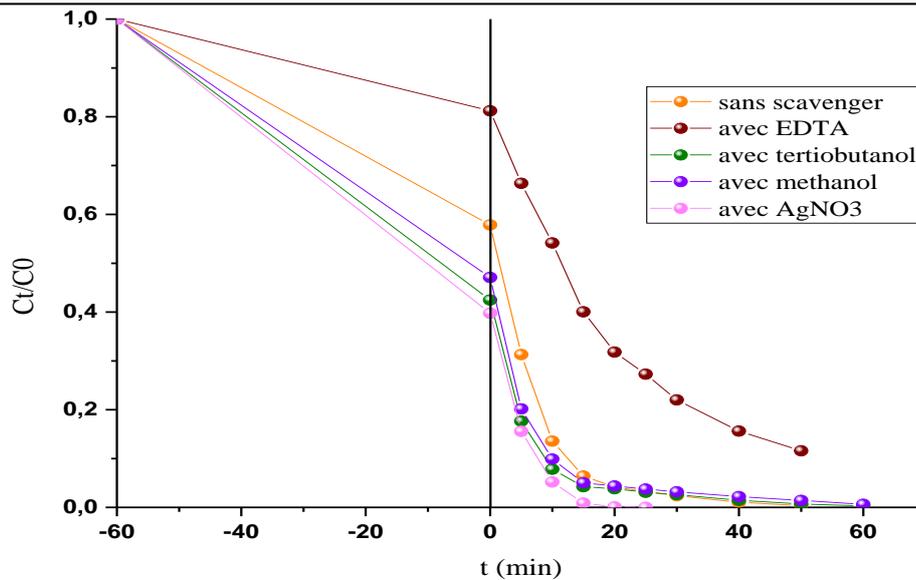


Figure III- 25 : Effets des espèces actifs sur l'efficacité photo-catalytique en présence de Bi-B-Ch.

Le résultat indique que les espèces responsables de la photo-dégradation majoritaires du colorant sont les trous h^+ . En outre, la contribution majoritaire dans la photo-réduction de Chrome VI est l'électron.

III.4 Etude de réutilisations du matériau

La stabilité du photo-catalyseur a été testée en évaluant son efficacité au cours de réutilisations successives des deux polluants, où la concentration choisie est 10mg/L pour chaque polluant, et les résultats sont exploités dans l'histogramme de la figure (III-28).

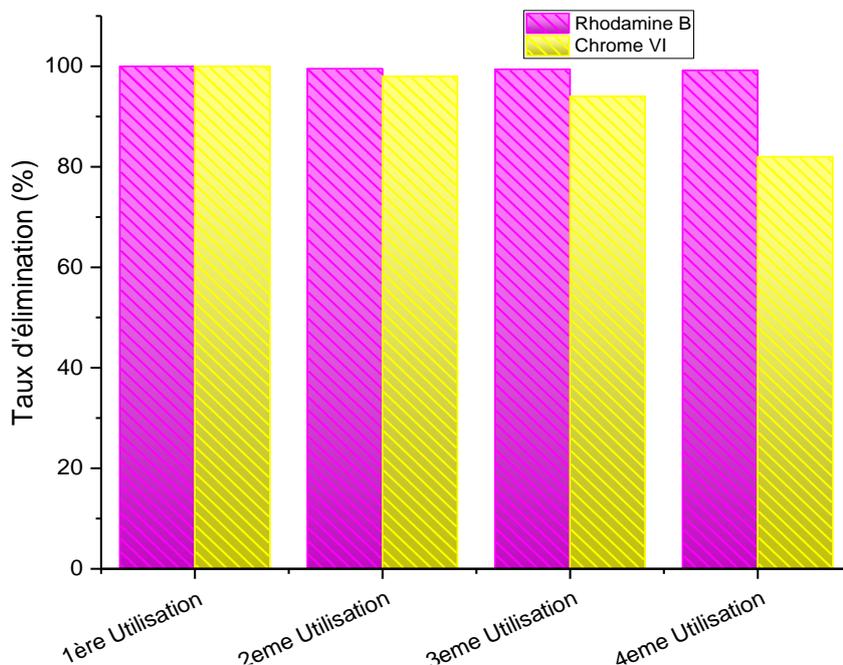


Figure III- 26 : Récapitulatif des résultats de la réutilisation de Bi-B-Ch sous le rayonnement solaire.

Malgré une légère baisse au cours des quatre utilisations avec la Rhodamine B, le matériau a conservé une efficacité satisfaisante dans la dégradation du colorant, illustrant sa fiabilité. En effet, une diminution de taux de photo-réduction est notée dans la quatrième réutilisation d'environ 15%, cette diminution est dû à la consommation continue des électrons de la part du Chrome Hexavalent pour son réduction en Chrome Trivalent.

III.5 Conclusion

Cette étude a évalué l'efficacité de matériau Bi-B-Ch dans la réduction photo-catalytique du chrome hexavalent et photo-dégradation de la Rhodamine B. Les résultats ont montré que le matériau favorisait l'élimination de deux catégories de polluant, organique et inorganique, notamment sous la lumière solaire. De plus, selon le modèle cinétique, le matériau possède une forte capacité d'adsorption de Cr (VI) et Rhodamine B. Ces résultats indiquent que la restauration de matériau Bi-B-Ch dans la dépollution de l'eau est peut-être prometteuse, mais des recherches supplémentaires sont nécessaires pour explorer ses applications pratiques.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique de valorisation des matériaux du laboratoire de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, mettant en valeur un semi-conducteur composite synthétisé pour l'application photo-catalytique. La photocatalyse hétérogène s'avère être une technique émergente pour résoudre des problèmes énergétiques et environnementaux, notamment la pollution aquifère.

L'objectif de cette étude est basé l'utilisation d'un matériau photo-actif dans une application photo-catalytique pour l'élimination d'un polluant organique est un autre inorganique.

En revanche, l'efficacité des semi-conducteurs les plus étudiés, tels que le ZnO et le TiO₂, se limite dans le domaine ultra-violet, qui ne représente que 5% du spectre solaire.

L'efficacité du Bi-B-Ch a été évaluée par des tests d'activité photo-catalytique pour la dégradation du chrome hexavalent et de la rhodamine B sous irradiation solaire. Les résultats ont démontré une performance remarquable de ce matériau, avec une dégradation totale des deux polluants en seulement 60 minutes pour des concentration 10 mg/L en Chrome (VI) et 15 mg/L en Rhodamine B. Ce résultat exceptionnel met en évidence la capacité du Bi-B-Ch à s'adsorber efficacement sur les polluants, suivant le modèle de Langmuir.

En effet, l'analyse approfondie des résultats a révélé que le photo catalyseur synthétisé a des propriétés photo-catalytique développée vue que sa bande de conduction s'est déplacée vers le domaine visible du spectre solaire. Cette modification essentielle a pour conséquence une meilleure absorption de la lumière solaire par le Bi-B-Ch, favorisant ainsi la génération et la non-recombinaison de paires d'électrons-trous ce qui stimule l'activité photo-catalytique.

En conclusion, l'étude démontre que les propriétés photo-catalytique de Bi-B-Ch ont un impact positif significatif dans l'élimination des deux polluants, le transformant en un catalyseur prometteur pour le traitement des eaux contaminées par le chrome hexavalent et la rhodamine B. Pour explorer plus en profondeur le potentiel du Bi-B-Ch, des recherches futures se concentreront sur l'optimisation des conditions de synthèse afin d'améliorer encore ses performances. De plus, l'évaluation de l'activité du Bi-B-Ch pour la dégradation d'autres polluants, ainsi que l'étude de sa stabilité et de sa réutilisation dans des conditions réelles, seront des étapes essentielles pour valider son potentiel d'application à grande échelle.

Références Bibliographiques

- [1] S. L. C.GUILLARD, B.KARTHEUSER, “La photocatalyse : dépollution de l’eau ou de l’air et matériaux autonettoyants,” Saint-denis, France, 2020.
- [2] H.BESSAHA, “Dégradation d’un polluant organique par la photocatalyse hétérogène,” Abdelhamid ibn badis (Mostaganem, Algérie), 2016.
- [3] G.FLAMANT, “Laboratoire, Procédés Matériaux et Energie Solaire,” Université de perpignan, France, 2019.
- [4] J.G.WASSON, “La pollution de l’isère dans la région Grenobloise: analyse écologique , diagnostic de pollution,” *Doc. Cartogr. Ecol.*, vol. XVIII, no. 1, pp. 105–122, 1976.
- [5] A. BEMMOUSSAT, “Impact de l’activité agricole sur la qualité des eaux souterraines à travers le bassin de la Tafna,” no. 1, pp. 367–370, 2012.
- [6] A.LALLEMAND-BARRES, *Méthodes de dépollution des sols et des eaux pollués Par les métaux*. Orleans Cedex 2, France, 1993.
- [7] B.BENKADDOUR, “Contribution à l’étude de la contamination des eaux et des sédiments de l’Oued Chélif,” Abdelhamid Ibn badis (Mostaganem, Algérie), 2018.
- [8] F.DE DARDEL, *Échange d’ions - Principes de base*. Saint-denis, France, 2020.
- [9] S. Colombano, A. Saada, V. Guerin, P. Bataillard, G. Bellenfant, “Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices,” *Rapp. Final*, 2010.
- [10] N.HADJ SALAH, “Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe,” Université de Mentouri (Constantine, Algérie), 2012.
- [11] F. ZAVISKA, P. DROGUI, G. MERCIER, and J. BLAIS, “Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluants: Application à la dégradation des polluants réfractaires,” *J. Water Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 535–564, 2009.
- [12] S. CHERGUI-BOUAFIA and R. ALLOUNE, “Procédé d ’ oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications,” *Rev. des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, pp. 163–170, 2007.
- [13] B. BELABESSI, “Synthèse d’un photocatalyse, application à la dégradation du 4-chlorophénol,” Université de Saad Dahleb (Blida, Algérie), 2014.
- [14] J. SOSOE, “Synthèse Caractérisation et Évaluation des Performances de Photosensibilisateurs à Base de Cuivre en Synthèse Organique,” Université de Montereale, Canada, 2019.
- [15] D. A. CAZOIR, “Traitement d’eaux huileuses par photocatalyse hétérogène :

- application à la dépollution des eaux de cales,” Université de Claude Bernard (Lyon, France), 2011.
- [16] G. P. ATHEBA, “Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l’adsorption sur charbon actif : Conception et réalisation du procédé,” Université Paul Verlaine (Metz, France), 2009.
- [17] F. BOULIFA, I. BOUSEBSI, and M. L. BENDOUMA, “Traitement des eaux polluées par une membrane photo catalytique suit une distillation solaire,” Université Kasdi Merbah (Ourgla, Algérie), 2022.
- [18] A. BAKHTIAR, “Élaboration des photo catalyseurs hétérogènes à base d’argile pour la dégradation des contaminants organiques en solution aqueuse,” Université Mohamed Boudiaf (Oran, Algérie), 2022.
- [19] R. BLAL, “Etude des propriétés photocatalytique d’un semiconducteur, application à la dégradation d’un polluant organique,” Université Ahmed Draia (Adrar, Algérie), 2020.
- [20] E. PUZENAT, “Principes et applications de la photocatalyse hétérogène : de la dépollution aux carburants solaires,” Institut de recherche sur la catalyse de Lyon, France, 2015.
- [21] W. HALIM, “Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de $TiO_2:M$ ($M=Pd, Ag, Cu, Ni\dots$), caractérisation et applications en photocatalyse,” Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2021.
- [22] R. DEGRAVE, “Étude multi-échelle d’un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène : application à la dépollution en textile lumineux photo catalytique,” INSA de Toulouse, France, 2015.
- [23] Z. JINKAI, “Catalyseurs photocatalytiques en dioxyde de titane (TiO_2) modifié pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées,” Université de Toulouse, France, 2007.
- [24] “photocatalyse,” <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/2981/>.
- [25] M. ISMAIL, “Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l’eau dans le visible,” Institut nationale des sciences appliquées et de technologie, Tunisie, 2011.
- [26] Y. BESSEKHOUD, “Propriétés photo-catalytique de TiO_2 nanocristallins dopés par des cations (Li^+ , Na^+ et K^+) et des hétérojonctions à base de sulfures et d’oxydes métalliques/ TiO_2 ,” Université Paul Verlaine (Metz, France), 2003.
- [27] D. RAWACH, “Photocatalyseurs hétérogènes à base de nitrure de titane plasmonique

- pour le photoclavage de l'eau," Université de Sherbrook (Quebec, Canada), 2020.
- [28] S. GOLONU, "Etude mécanistique et élaboration de photocatalyseurs performants pour la modification sélective des sucres libres," Université de Picardie Jules Verne, France, 2021.
- [29] C. DEZANI, "Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation," Université de Perpignan, France, 2020.
- [30] Vimark, "Photocatalyse : la force de la lumière," <https://www.vimark.com/fr/photocatalyse>.
- [31] M. N. GHAZZAL, "Les plantes, sources d'inspiration pour convertir l'énergie solaire," CNRS, France, 2021.
- [32] H. H. MOUSSA FODI, "Synthèse et caractérisations d'un semi-conducteur dope : Application photocatalytique sous le soleil," Université Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem, Algérie), 2018.
- [33] M. S. ALIM and S. AIT SAADA, "Dégradation d'un colorant textile par photocatalyse hétérogène, diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement," Ecole nationale polytechnique (Alger, Algérie), 2013.
- [34] I. M. TRIFI, "Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée," Université Paris-Est, France, 2012.
- [35] B. J. Alloway, *Métaux Lourds dans les Sols*. 1995.
- [36] K. MOHANTY, M. JHA, B. C. MEIKAP, and M. N. BISWAS, "Science de l'ingénieur chimique," vol. 60, pp. 3049–3059, 2005.
- [37] LANGMUIR, "L'Adsorption des Gaz sur des Surfaces Planes de Verre, de Mica et de Platine," vol. 40, pp. 1361–1403, 1918.
- [38] Z. GRIBI, "Modélisation de l'isotherme d'adsorption de trois colorants sur un biosorbant," Université Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem, Algérie), 2021.
- [39] M. BOUGHLILBA and M. BOULHISSA, "Etude de la dégradation de la Rhodamine B en solutions aqueuses par Procédés d'Oxydation Avancée," Université de Constantine 3, Algérie, 2014.
- [40] C. COMNINELLIS and A. NERINI, "Oxydation anodique du phénol en présence de NaCl pour le traitement des eaux usées," vol. 25, pp. 23–28, 1995.
- [41] Y.S. Ho, "Modèle cinétique de second ordre pour la sorption du cadmium sur la fougère arborescente : une comparaison des méthodes linéaires et non linéaires," vol.

- 40, pp. 119–125, 2006.
- [42] A. ZALESKA, W. JANUSZ, and J. SOBCZAK, Ewelina Grabowska HUPKA, “réparation et activité photocatalytique de TiO₂ modifié par le bore sous lumière UV et visible,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, pp. 92–100, 2008.
- [43] B. BENALIOUA, “Contribution à l’étude de l’élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo-catalyse,” Université Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem, Algérie), 2015.