



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° d'ordre : M2...../GPE/2020



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DEMASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Etude de l'élimination photo-catalytique d'une pollution  
colorante en solution aqueuse

Présenté par

DJELTI Wafa.

&

SABIL Khadidja.

Soutenu le 29/06/2020 devant le jury composé de:

Président :	BENTOUAMI Abdelhadi	Pr.	Université de Mostaganem.
Examineur :	AZIZ Abdallah	Pr.	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENALIOUA Bahia	MCB	Université de Mostaganem

---

## Sommaire

I-1 : Introduction .....	3
I-2 : Pollution inorganique .....	3
I-2.1 : Métaux lourds .....	3
I-3 : Pollution organique .....	4
I-3-1 : Pollution organique biodégradable .....	4
I-3-2 : Pollution organique non biodégradable .....	5
I-4 : Généralités sur les colorants .....	5
I-5 : Classification de la pollution.....	6
I-5-1 : La pollution chimique.....	6
I-5-2 : La pollution biologique.....	7
I-5-3 : La pollution physique .....	7
I-6 : Procédés de traitement classiques .....	7
I-6-1 : Traitement Physico-chimique.....	7
a) Décantation.....	8
b) Coagulation-floculation .....	8
c) Filtration membranaire .....	8
d) Adsorption .....	8
e) Echange d'ions .....	9
I-6-2 : Traitement Biologique .....	9
a) Traitement Aérobie.....	9
b) Traitement Anaérobie .....	9
c) Lagunage naturel .....	9
I-6-3 : Traitement Chimique .....	9
I-7 : Les procédés d'oxydation classique.....	10

I-8 : Les procédés d'oxydation avancés.....	10
I-8-1 : La photo-catalyse Hétérogène .....	11
a) Définition.....	11
b) Le principe de la photo-catalyse .....	11
II-1: Matériels et Méthodes.....	14
II-2: Optimisation des paramètres de synthèse .....	16
II-2-1: L'effet de support fibreux sur la photo décoloration.....	16
II-2-2: L'effet de la température de traitement thermique de matériau .....	17
II-2-3: Cinétique d'adsorption .....	17
II-2-4: Isotherme d'adsorption.....	17
II-2-5: Cinétique de la photo-décoloration .....	17
a) En absence du catalyseur: photolyse directe .....	17
b) En présence du catalyseur .....	18
II-3 : Résultats et discussions.....	18
II-3-1: L'effet de support fibreux sur la photo décoloration.....	18
II-3-2 : L'effet de la température de traitement thermique .....	19
II-3-3 : Cinétique d'adsorption .....	19
a) Détermination du temps d'équilibre .....	19
b) Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	20
II-3-4 : Isotherme d'adsorption.....	23
a) Modèle d'Isotherme de Langmuir .....	23
b) Modèle d'isotherme de Freundlich.....	24
II-3-5 : Aspect cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B.....	27
a) Cinétique de la photo-décoloration.....	27
b) Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation.....	29

## Remerciements

Tout d'abord je remercie le Bon Dieu pour sa Bienveillance. Un grand merci à mes parents qui sont à l'aide de toutes formes.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des matériaux «LVM», à Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à professeur **BENTOUAMI Abdelhadi** directeur de laboratoire de valorisation des matériaux de m'avoir accueillie an sein de son laboratoire.

Nous adressons nos respectueux remerciements à **Mme BENALIOUA Bahia**, Docteur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui accepté de m'encadrer et de diriger mon projet de fin d'études durant un séjour de 3 mois, et pour sa générosité et sa grande patience dont il a su faire preuve et qui a toujours montré, et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a consacré malgré ses charges professionnelles et sans lui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Nous tenons à remercier Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce Mémoire.

Nos vifs remerciements vont à, Monsieur **AZIZ Abdallah**, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté d'être membres de jury de ce travail.

Nos remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

# Introduction Générale

---

L'accès à l'eau potable devient un défi majeur et une question d'actualité dans la plupart des régions du monde. A cet effet, les gens sont confrontés à des limitations de l'approvisionnement en eau potable en plus des problèmes de qualité. Les raisons en sont les demandes accrues de l'industrie, de l'agriculture et de la surpopulation. Le risque de pollution de l'eau augmente chaque jour. Les pays en développement sont confrontés au problème de la pollution de l'eau et la plupart des eaux des rivières et des lacs du pays sont polluées. La pollution de l'eau potable par des polluants microbiens et chimiques sont les problèmes majeurs auxquels sont confrontées les populations rurales dans plusieurs régions du monde. Selon l'OMS, près de la moitié de la population des pays en développement souffrent de problèmes de santé, qui sont liés à une eau de boisson contaminée par des agents microbiologiques ou chimiques. La qualité microbiologique de l'eau potable est généralement la principale préoccupation. Les eaux souterraines représentent une source importante d'eau potable. La pollution de l'eau a provoqué des maladies d'origine hydrique qui tuent plus de 6 millions d'enfants chaque année.

C'est pour cette raison, l'élimination de la pollution des eaux représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables. La complexité chimique et la diversité de la pollution rendent les traitements conventionnels insuffisants pour être efficaces.

Ces dernières décennies des nouveaux procédés ont été apparus, qui sont connus par les Procédés d'Oxydation avancée (POA), ces derniers sont actuellement très utilisés pour l'élimination de la pollution organiques et inorganique. Ces procédés sont capables de transformer la pollution organique récalcitrante aux traitements biologiques en produit inorganiques (minéralisation) en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Leur principe est basé sur l'oxydation de molécules organiques par des radicaux en particulier, le radical hydroxyle.

La photo catalytique hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancés, son principe est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photo-catalyseurs les plus utilisés, l'oxyde de titane est un semi-conducteur le plus convoité en photo-catalyse hétérogène, il présente une excellente performance photo-catalytiques grâce à de très bonnes propriétés d'absorption des photons et des réactifs, mais son inconvénient il n'absorbe que dans l'UV, à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm (l'énergie de sa bande interdite est de 3,2 eV). Cette gamme de longueur

d'onde ne représente qu'environ 3 à 5% du spectre solaire et il possède donc une activité photo-catalytique faible voire nulle dans la région du visible.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau semi-conducteur à base de deux métaux déposé sur un support fibreux (W-S-Cell (400°C) afin d'améliorer ces propriétés photo-catalytique et d'élargir sa gamme spectrale vers le visible, et réduire sa propriété colloïdale en vue de le séparer facilement de la suspension par décantation.

Les propriétés photo catalytique de ce matériau sont vérifiées par son application à la photo-dégradation sous la lumière visible d'un polluant organique (rhodamine B) en comparaison à (W-S-Cell) et l'oxyde de titane commercial (TiO<sub>2</sub>-P25).

Le manuscrit comporte deux chapitres:

- 1<sup>er</sup> chapitre: la Pollution des eaux et leurs traitements;
- 2<sup>ème</sup> chapitre: Application d'un matériau fibreux dans la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B.

## CHAPITRE I:

# Pollution des eaux et leurs traitements

---

### **I-1 : Introduction**

La pollution est une altération de l'environnement, liée à l'activité humaine par diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques qui sont potentiellement toxiques pour les organismes vivants ou qui perturbent de manière plus ou moins importante le fonctionnement naturel des écosystèmes. Outre ses effets sur la santé humaine et animale, elle peut avoir pour conséquences la migration ou la disparition de certaines espèces qui sont incapables de s'adapter au changement de leur milieu naturel [1].

La pollution des milieux aquatiques sont multiples. Elles conduisent à des mortalités massives d'espèces, mais elles ont aussi des effets moins visibles: une eutrophisation des milieux, des effets toxiques à plus ou moins long terme, des maladies ou des perturbations endocriniennes [2].

Cette pollution peut se présenter sous différentes voie soit organique ou bien sous ça forme inorganique.

### **I-2 : Pollution inorganique**

Il s'agit de la présence des espèces minérales solubles dans l'eau comme les nitrates, les phosphates, les sulfates, les chlorures, et des métaux lourds comme le mercure, le cadmium, le nickel, le zinc, le cuivre, et d'autres à des concentrations élevées susceptibles de causer des dommages environnementales et sanitaires à l'homme [1].

#### **I-2.1 : Métaux lourd**

Les métaux lourds sous formes solubles dans l'eau représentent des polluants les plus dangereux à l'homme et aux espèces microbiennes vivantes dû à leurs effets toxiques mêmes à des concentrations très faibles. En effet, ils peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et peuvent contaminer l'ensemble d'une chaine alimentaire.

Les métaux lourds les plus toxiques comme le Mercure, Argent, Cadmium, Nickel, Plomb, Arsenic, Chrome (VI)) peuvent présenter différents impacts sur l'environnement et sur la santé, leurs toxicité se manifeste par leurs effets cancérigène et mutagène [3].

**Tableau I- 1: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable.**

Composés toxiques	Concentration Maximum	Rejet industriel
Mercure	1µg/l	/
Argent	10µg/l	/
Plomb	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5µg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome	50µg/l	total 0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr 6)

### **I-3 : Pollution organique**

C'est un type de pollution chimique provoquée par des polluants carbonés comme la matière organique (lisier, boues d'épuration,.. etc.), les organochlorés (DDT) ou encore les polychlorobiphényles (PCB). En outre cette pollution peut être biodégradable comme non biodégradable [4].

#### **I-3-1 : Pollution organique biodégradable**

Les composés organiques biodégradables sont ceux qui peuvent être facilement décomposés par les microorganismes en présence de l'oxygène de l'air ou être transformés en d'autres composés en absence de l'oxygène [5].

La pollution organique biodégradable se trouve surtout dans des eaux usées domestiques ou dans des eaux usées industrielles provenant surtout des activités agroalimentaires. Les polluants organiques biodégradables sont des composés organiques aliphatiques facilement décomposés par les microorganismes dans des processus naturels ou par des systèmes techniques (tels que les stations d'épuration municipales) qui augmentent la capacité de la nature à se recycler. Cependant, si ces polluants pénètrent dans l'environnement en quantités si importantes qu'une dégradation complète de tous ne peut avoir lieu. En effet, dans des milieux naturels pauvres en oxygène dissous, cette pollution peut devenir une nuisance aux écosystèmes par effet d'accumulation en se dégradant par des processus anaérobiques générant ainsi des nuisances chimiques par la production de gaz toxique comme H<sub>2</sub>S et le méthane en autres [6].

### I-3-2 : Pollution organique non biodégradable

Les polluants non-biodégradables ou partiellement biodégradables sont principalement des composés organiques aromatiques et polycycliques comportant des chaînes aliphatiques longues comme par exemple les polymères [7].

Ces polluants sont considérés comme nocifs même à des concentrations très faibles. Dû à leurs caractères lipophiles, Ils s'accumulent non seulement dans la chaîne trophique, mais sont souvent amplifiés biologiquement lorsqu'ils se déplacent dans des cycles biochimiques jusqu'à plus haut maille de chaîne alimentaires. Ils peuvent également réagir avec d'autres composés présents dans l'environnement pour produire des substances encore plus toxiques, et leur concentration élevée peut même être fatale [8].

### I-4 : Généralités sur les colorants

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible par l'œil humain (400 à 700 nm). Ils se différencient par leur structure chimique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence des groupes chimiques insaturés appelés **chromophores**.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer et s'y fixer durablement sur le support. Certains radicaux chimiques, **les auxochromes**, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Les **auxochromes** sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants.

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou leur structure chimique.

La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsables de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore [9].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité décroissante dans le tableau I.2.

**Tableau I- 2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [10]**

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkyl (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

### **I-5 : Classification de la pollution**

La classification de la pollution dépend de plusieurs critères tels que: l'origine et la nature des polluants, elle peut être classé selon le type de polluant en trois catégories: pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

#### **I-5-1 : La pollution chimique**

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques organiques et/ou minérales normalement absentes, ou présentes à des concentrations faibles.

Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement).

Les pratiques agricoles et pastorales contribuent à la contamination des eaux de surfaces et souterraines par l'utilisation excessive d'engrais et de produits phytosanitaires pour l'agriculture et de produits pharmaceutiques pour l'élevage apporte traditionnellement de l'azote et du phosphore et plus récemment des polluants émergents. La présence des composés azotés et phosphorés contribuent à la prolifération de la biomasse verte par les algues. Ces algues entraînent une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau [11], ce phénomène est connu par l'eutrophisation. Par ailleurs, la présence des polluants émergents comme des molécules médicamenteuses peut entraîner élimination de la flore ou bien augmenter la résistance des microbes et des virus.

L'industrie chimique moderne exploite un très grand nombre de composés minéraux et organiques de toxicité souvent élevée ou encore peu dégradables. On estime que plus de 530 nouvelles molécules sont mises sur le marché chaque année et qu'au total environ 120000

molécules minérales ou organiques de synthèse font l'objet d'un usage commercial dans le monde [12].

L'évolution des connaissances toxicologiques et la performance des méthodes analytiques conduit à des nouvelles questions quant à la présence des polluants émergents tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Par ailleurs, les effets de ces substances ainsi que leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau restent insuffisantes [3].

### **I-5-2 : La pollution biologique**

La pollution biologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées. Ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires [12].

### **I-5-3 : La pollution physique**

On parle de ce type de pollution quand le milieu est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution radioactive par les centrales thermiques nucléaires surtout à l'issue des accidents de ces centrales provoqués par tremblement de terre retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [13].

## **I-6 : Procèdes de traitement classiques**

C'est l'ensemble des traitements qui visent à dépolluer l'eau avant son réutilisation ou son retour vers la nature. Ces traitements sont diverses et peuvent être classées en trois catégories: les traitements primaires, secondaires et tertiaires. On peut également tenter une classification physique et biologique qui revient grossièrement à distinguer d'un côté les traitements primaires et de l'autre les traitements secondaires et tertiaires.

### **I-6-1 : Traitement Physico-chimique**

Consiste en une décantation qui permet d'enlever une partie des matières en suspension dans l'eau. L'ajout des substances chimiques favorise la formation de flocons de manière qui tombent au fond du bassin pour former les boues primaires c'est la coagulation-floculation suivie d'une précipitation. Comme on peut trouver une filtration membranaire, osmose inverse, adsorption et échange d'ions.

### a) Décantation

On distingue deux types de matières décantables: celle qui sédimentent indépendamment les unes des autres et qui sont les particules grenues, et celle qui s'agglomèrent pendant leurs sédimentation [11]

### b) Coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation permet de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Elle est caractériser par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent  $Al^{+3}$  et  $Fe^{+3}$  qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floes [12].

### c) Filtration membranaire

L'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide polluée, par diffusion afin de séparer les constituants en utilisant un gradient de pression en tant que force motrice. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les particules de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un permeat purifié et un concentré qui contient les impuretés organiques.

Parmi les procédés membranaires qui existe on trouve: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration ou encore l'osmose inverse, mais le procédés le plus répondu est l'osmose inverse.

### d) Adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase chargée en composés organiques ou inorganiques (liquide ou gazeuse) (l'adsorbat) et une phase solide(adsorbant).

### e) Echange d'ions

C'est un procédé d'élimination par transformation des ions de certaines charges (positives ou négatives) par des ions équivalents de la même charge émis par un échangeur d'ions tel que les métaux qui peuvent être récupérés et remplacés par des ions moins toxiques.

On utilise cette opération pour déminéraliser l'eau, adoucir, éliminer la silice, dessalement ou encore pour éliminer les ions toxiques ou radioactifs [14].

### **I-6-2 : Traitement Biologique**

Lorsqu'une eau usée ruisselle sur un support solide, il se forme sur ce support un film biologique qui recouvre sa surface. Ce film est composé de bactéries, protozoaires et des champignons où se déroulera la dégradation de la pollution organique; cette dégradation se fait soit d'une façon aérobie, anaérobie ou par lagunage naturel.

#### a) Traitement Aérobie

Les eaux passent dans des bassins d'aération afin que l'oxygène favorise la croissance des microorganismes qui décomposent une partie de la matière organique.

#### b) Traitement Anaérobie

L'opération se fait au moyen des bactéries qui consomment l'oxygène combiné afin de dégrader la matière organique.

#### c) Lagunage naturel

Les eaux usées sont stockées dans des plans d'eau peu profonds: les lagunes. L'activité microbienne se fait naturellement: échange avec l'atmosphère, photosynthèse.

### **I-6-3 : Traitement Chimique**

Ce traitement consiste à utiliser des agents oxydants dans la solution à traiter pour améliorer la qualité de l'effluent et garantir des conditions de vie optimales pour les bactéries.

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents chargés de constituants résistants aux méthodes de biodégradation. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique;
- les procédés d'oxydation avancée.

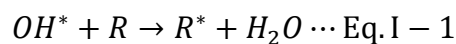
### I-7 : Les procédés d'oxydation classique

Ces procédés utilisent de fortes oxydants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O<sub>3</sub>), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), en présence ou non de catalyseur. Le but des procédés d'oxydation classique est de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques. Les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration [15].

### I-8 : Les procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydations avancées sont définis par Glaze et al [16] comme étant des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques bio-récalcitrants aux traitements biologiques jusqu'à la minéralisation totale ou aux composés moins toxiques biodégradables [17]. Ces POA, nécessitent en général moins de réactifs et sont faciles d'automatisation par comparaison aux procédés conventionnels [17], leurs principes reposent sur la génération et l'utilisation des espèces radicalaires très réactives et non sélectif vis-à-vis de la plupart des polluants organiques et minéraux. Parmi ces espèces radicalaires, le radical hydroxyle (OH<sup>\*</sup>), qui se caractérise par un potentiel redox très élevé de 2,8 V avec une durée de vie très courte entre des nano et milli secondes [18]. Son action sur les composés organiques peut se faire selon trois réactions suivantes: [18]:

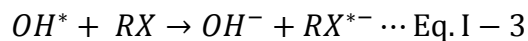
- ✓ Abstraction d'atome d'hydrogène:



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



- ✓ Transfert d'électron :



Ce radical peut être généré par différents procédés photochimiques et non photochimiques dénombrés dans le tableau I-3 suivant [16].

**Tableau I- 3: Classification des procédés d'oxydations avancées**

Procédés non photochimiques	Procédés photochimique
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Oxydation électrochimique.</li> <li>▪ Electro-Fenton.</li> <li>▪ Sono-lyse.</li> <li>▪ Radiolyse.</li> <li>▪ Per-ozonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</li> <li>▪ Procédé de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Photolyse de l'eau (UV/H<sub>2</sub>O).</li> <li>▪ Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).</li> <li>▪ Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>).</li> <li>▪ Photo per-ozonation UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.</li> <li>▪ Photo-catalyse hétérogène.</li> <li>▪ Photo-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</li> </ul>

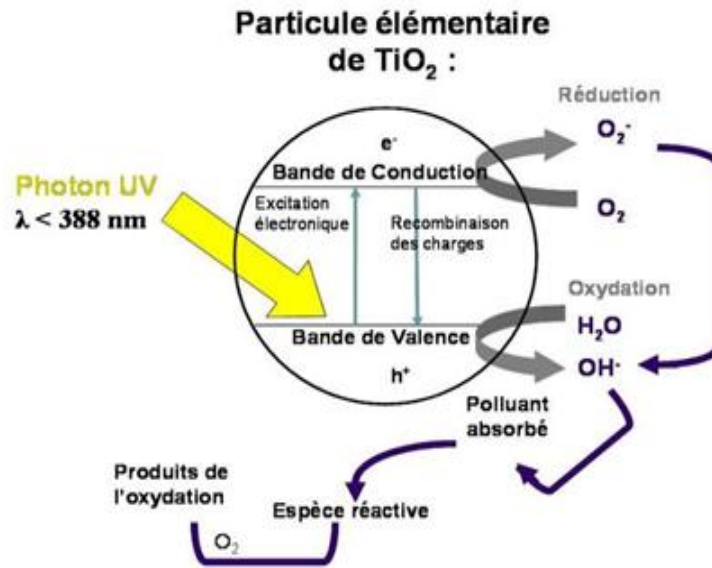
### I-8-1 : La photo-catalyse Hétérogène

#### a) Définition

La photo-catalyse c'est un processus dans lequel un catalyseur (semi-conducteur) est activé par l'adsorption de photons (rayonnement lumineux) pour générer des agents oxydants capable de dégrader la pollution. Elle est dite hétérogène dans le cas où l'état physique du catalyseur et la pollution est différente [19]. Dans notre cas le catalyseur est en phase solide utilisé dans une solution aqueuse.

#### b) Le principe de la photo-catalyse

Dans les procédés photo-catalytiques, l'activation du catalyseur se fait par le biais d'une source lumineuse. Lorsque le semi-conducteur est irradié avec une source lumineuse adéquate, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap permet d'effectuer un transfert d'électron entre les deux bandes et ainsi de former une paire électron/trou ( $e^-/h^+$ ). La durée de vie de ces paires  $e^-/h^+$  est suffisamment longue pour former un système d'oxydoréduction et permettre la capture des  $e^-$  par des accepteurs d'électrons et le remplissage des  $h^+$  par des donneurs d'électrons. Les radicaux générés permettent ainsi la dégradation d'une large gamme de polluants notamment les Composés Organiques Volatils (COV) [20].



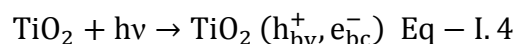
**Figure I- 1: Principe de la photo-catalyse hétérogène avec semi-conducteur.**

La photo-catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreux chercheurs. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo-catalytique peut être divisé en cinq étapes:

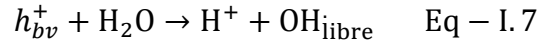
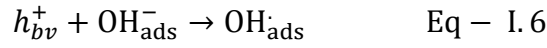
1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée;
4. désorption des produits;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur

La réaction nécessite des photons de forte énergie, supérieure au gap du  $\text{TiO}_2$ , c'est-à-dire une longueur d'onde correspondant à l'ultra-violet (UV). Les UV de type C sont les plus énergétiques et de plus ils sont germicides.

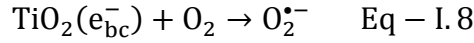
Quand l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) égale ou dépasse l'énergie du semi-conducteur (*par exemple*: 3.2 eV dans le cas d'anatase), les électrons ( $e^-_{cb}$ ) passent de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière des trous ( $h^+_{vb}$ ) selon l'Eq. (4):



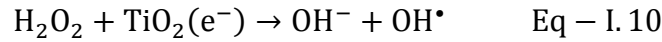
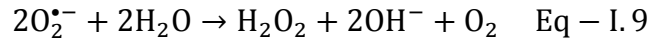
Les trous photo-générés qui échappent à la recombinaison directe (Eq. 5) atteignent la surface de  $\text{TiO}_2$  et réagissent avec la surface des groupes hydroxyles adsorbés ou de l'eau pour former les radicaux adsorbés  $\text{OH}^\cdot_{\text{ads}}$ . Les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  qui sont produits à la surface du semi-conducteur quittent la surface vers la solution pour former  $\text{OH}^\cdot$  libre comme montré dans l'Eq. (7) [21].



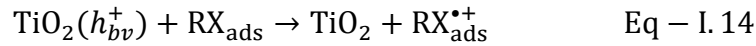
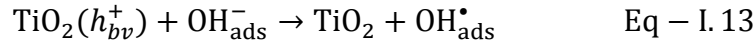
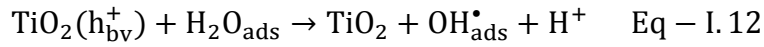
Les électrons de la bande de conduction vont réduire l'oxygène dissous avec formation du radical superoxyde  $\text{O}_2^-$ . L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert eq.(8):



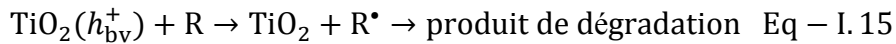
Le radical superoxyde  $\text{O}_2^-$  peut réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner,  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}_2$  et la photocatalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre  $\text{OH}^\bullet$  selon les réactions suivantes:



Pour les  $h^+$  (trous positifs) vont réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$  adsorbés, donnant ainsi un radical  $\text{OH}^\bullet$ , suivant les réactions suivantes:



Oxydation directe:



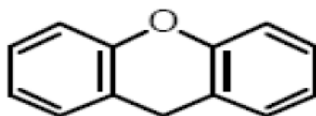
## CHAPITRE II:

# Application d'un matériau fibreux dans la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B.

---

### II-1: Matériels et Méthodes

La rhodamine B est un polluant organique appartient à la famille xanthène. En effet, ce dernier est un composé tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines. Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillant et varient du jaune à rose rouge-bleuté tout en passant par le rose.

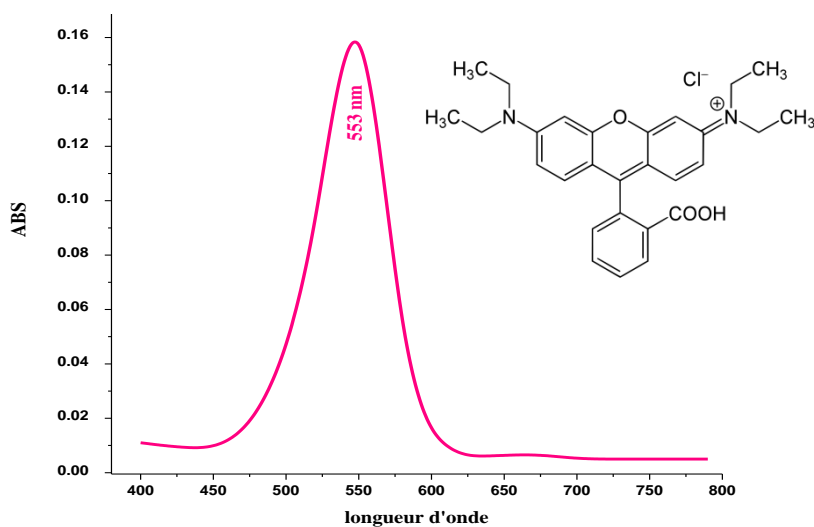


Structure du Xanthène

La rhodamine B est utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Elle est aussi utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique.

La solubilité de la rhodamine B dans l'eau est de  $\sim 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de  $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une eau du robinet chlorée décompose la rhodamine B. Les plastiques adsorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre.

La rhodamine B est dangereuse pour l'environnement. Risque de lésions oculaires graves. Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.



**Figure II- 1: Structure et spectre UV-vis de Rhodamine B à 10 mg/L.**

La figure II-1 montre le spectre de balayage entre 400 et 800 nm d'une solution aqueuse de la rhodamine B obtenu à pH naturel égal à 5,65. Le spectre exhibe le maximum d'absorption dans le visible exactement à 553 nm.

La source d'irradiation est assurée par une lampe en tungstène de 500 watts dont le spectre d'émission a été déterminé par un spectrophotomètre AvaSpec-2048 équipé par un monochromateur asymétrique Czerny-Turner couplé à détecteur CCD avec 2048 pixels à l'Institut de la Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon en France (IRCELYon). La distance entre la lampe et le détecteur était de 10 cm. Le spectrophotomètre est connecté à un diaphragme (FOA-Inline) par la fibre optique (FC-UV-400-2) pour réduire l'intensité du flux lumineux reçu par le détecteur. La mesure est acquise par le logiciel Avasoft 7.0. Le maximum d'intensité d'irradiance mesurée est de  $114.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  à 659,9 nm. La distribution spectrale de la lampe est présentée dans la Figure II-2.

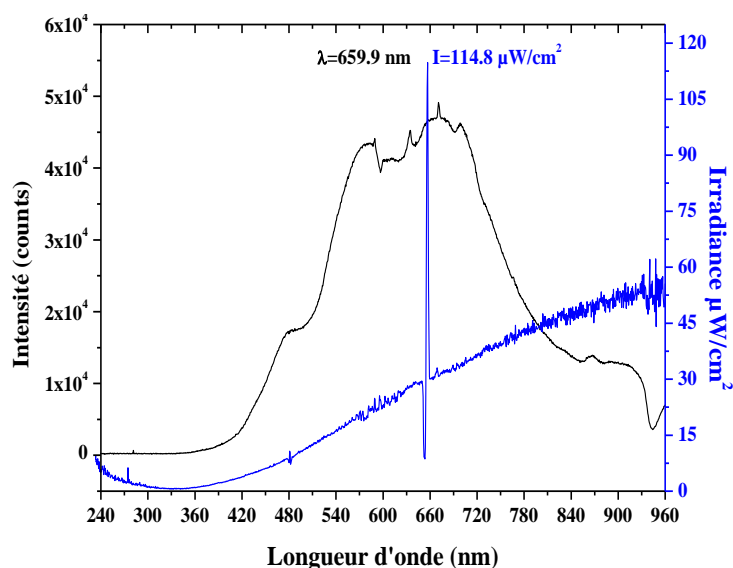


Figure II- 2: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de  
marque TUNGSRAM.

## II-2: Optimisation des paramètres de synthèse

### II-2-1: L'effet de support fibreux sur la photo décoloration

Afin de déterminer l'effet de la présence de support fibreux sur l'efficacité photo catalytique, deux matériaux ont été préparés (avec et sans le support fibreux). L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de rhodamine B à 15 mg/L à pH naturel 5,65. Le mélange a été mis sous agitation pendant 60 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, le mélange a été irradié pendant 120 min par la lumière visible provenant d'une lampe de 500 watts. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 20 min et le surnageant analysé à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000, le taux de photo-décoloration est calculé par la différence entre la concentration initiale et finale.

### **II-2-2: L'effet de la température de traitement thermique de matériau**

Le test consiste à déterminer la température optimale de calcination de matériau pour une meilleure activité photo-catalytique. Le traitement thermique a été réalisé dans un four à moufle à différentes températures (0, 350, 400, et 450°C) pendant 1 heure. L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau comme précédemment.

### **II-2-3: Cinétique d'adsorption**

Afin de vérifier le phénomène d'adsorption dans le mécanisme d'élimination la rhodamine B par les matériaux W-S-Cell (400°C), une solution de 44 mg/L de colorant a été mise sous agitation à l'abri de la lumière pendant deux heures à pH naturel (5,65) et à température ambiante avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageant après centrifugation sont analysées à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

### **II-2-4: Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel de 5,65 dans des suspensions de rapport solide/solution de 1 g/L en présence de W-S-Cell (400°C). La concentration en colorant rhodamine B a été variée de 15 à 44 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 min à l'abri de la lumière, les suspensions sont séparées par centrifugation et les concentrations du colorant dans les surnageant sont analysées comme précédemment.

### **II-2-5: Cinétique de la photo-décoloration**

#### *a) En absence du catalyseur: photolyse directe*

Dans le but de vérifier la stabilité du colorant rhodamine B vis-à-vis des radiations de la lumière visible, une étude de photo-décoloration de ce colorant a été réalisée en absence de matériaux. En effet, 100 ml, d'une solution de colorant à 15 mg/L à pH nature de 5,65 et à température ambiante, a été exposé à la lumière de la lampe visible de 500 W. Des prélèvements d'environ 10 ml sont effectués chaque 10 minute et analysé à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR4000.

*b) En présence du catalyseur*

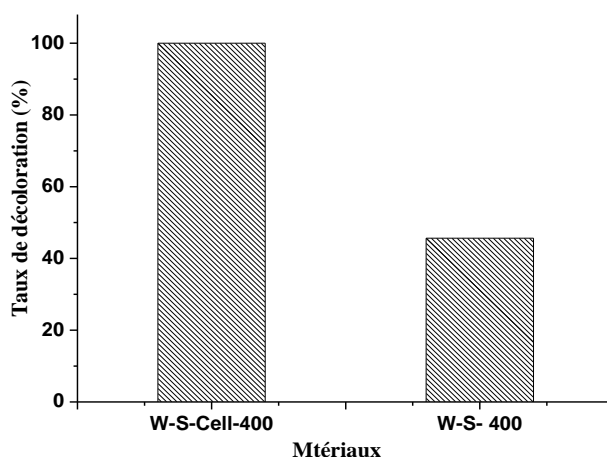
L'étude de la cinétique de la photo-décoloration de rhodamine B en présence du catalyseur W-S-Cell (400°C) avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différente concentration en colorant entre 15 et 44 mg/L, à un pH naturel (5,65) et à température ambiante.

Une adsorption, à l'obscurité pendant le temps d'équilibre, doit être réalisée. Une fois le temps d'équilibre est atteint, la lampe est allumée. Des prélèvements à temps régulier sont effectués, la décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance à 553 nm des surnageant après centrifugation des échantillons à 3500 tr/min pendant 30 minutes en présence de W-S-Cell (400).

### II-3 : Résultats et discussions

#### II-3-1: L'effet de support fibreux sur la photo décoloration

L'efficacité photo-catalytique des matériaux préparés en fonction de la présence ou absence du support fibreux est tracée sous forme d'histogramme dans la figure II-3. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau qui contient le support fibreux. En effet, des taux de photo-décoloration de 45,65, 100% ont été obtenus avec W-S-Cell (400°C).

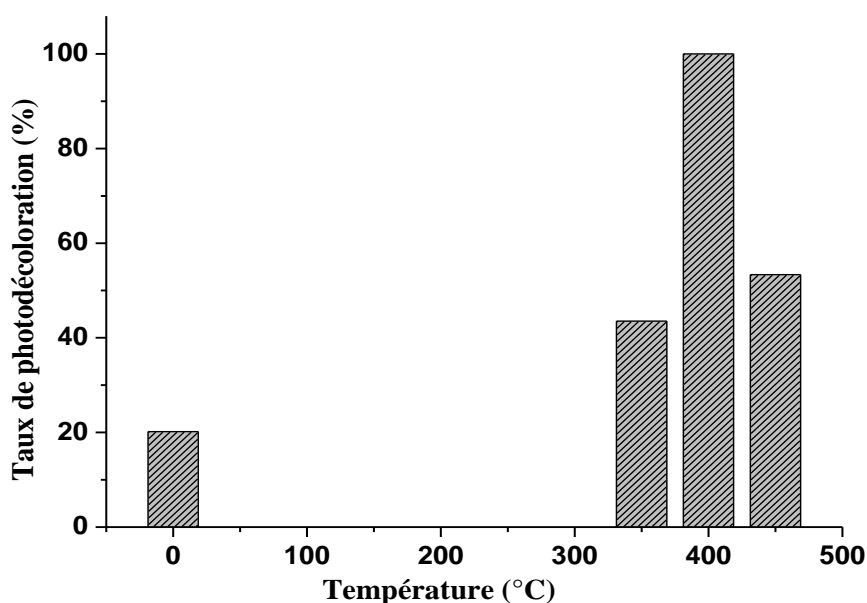


**Figure II- 3: Effet du rapport molaire sur le taux de la photo-décoloration de Rh B à 15 mg/L.**

A cet effet, la suite de l'étude de l'application a été réalisée avec le matériau W-S-Cell (400°C).

### **II-3-2 : L'effet de la température de traitement thermique**

L'efficacité photo-catalytique du matériau préparé en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'histogramme dans la figure II-4. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue à température de 400°C. En effet, des taux de photo-décoloration de 20,19; 43,54; 100 et 53,36 % ont été obtenus pour des températures de calcination de 0; 350; 400 et 540°C respectivement.



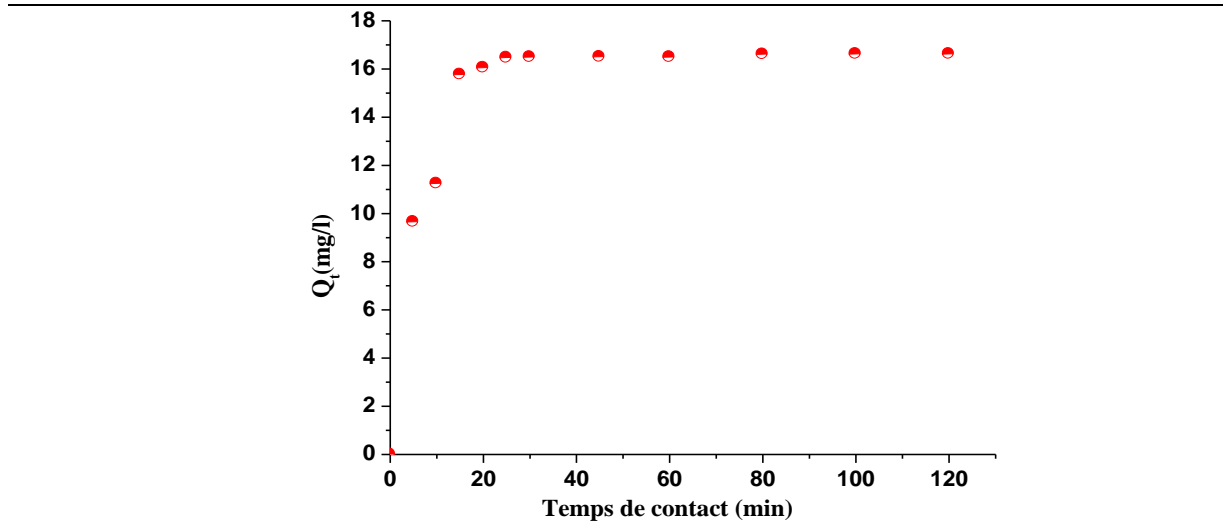
**Figure II- 4: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-décoloration de la rhodamine B 15 mg/L.**

La suite de l'étude de l'application a été réalisée par le matériau W-S-Cell calciné à 400°C pendant une heure. A cause du covid-19 l'étude du matériau W-S-Cell non calciné et W-S-400°C n'ont pas été faite.

### **II-3-3 : Cinétique d'adsorption**

#### *a) Détermination du temps d'équilibre*

Les résultats de la cinétique d'adsorption de Rh B par le W-S-Cell calciné à 400°C, sont tracés sous forme de graphe dans la figure II-5. A partir de tracé, il en ressort que l'adsorption de la Rh B est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Par ailleurs, La quantité maximale du colorant adsorbée par le W-S-Cell (400°C) est de 16,48 mg/g.



**Figure II- 5:Cinétique d'adsorption de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C).**

*b) Modélisation de la cinétique de l'adsorption*

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

**Modèle cinétique du pseudo-premier ordre**

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [22]:

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

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

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

Avec:

Q<sub>e</sub> et Q<sub>t</sub> (mg/g) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre à l'instant 't';

k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

**Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme [23]:

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

Avec:

k<sub>2</sub>: (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

## Chapitre II: Application d'un matériau fibreux dans la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre se fait par le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps de l'équation II-4, tel que  $1/Q_t$  représente la pente et  $1/K_2Q_e^2$  l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue à partir de la forme linéarisée donnée par l'équation II-3:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \quad \text{Eq. II.4}$$

$Q_e$  et  $Q_t$  représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement,  $k_2$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) la constante de vitesse apparente du second ordre et  $t$  (mn) le temps de contact. Le tracé des résultats d'adsorption de rhodamine B selon les deux modèles par W-S-Cell ( $400^\circ\text{C}$ ) est présenté dans les Figures II-6 et 7.

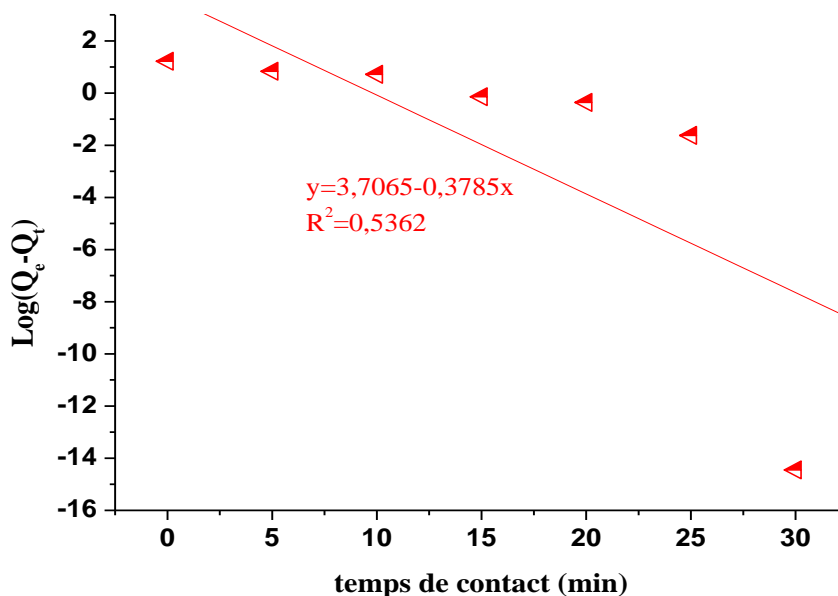
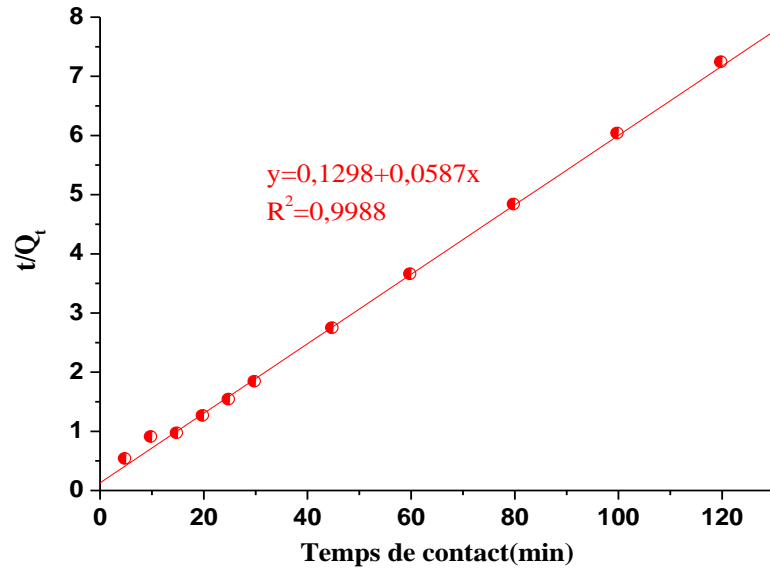


Figure II- 6: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la rhodamine B par W-S-Cell ( $400^\circ\text{C}$ ).



**Figure II- 7: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C).**

Les paramètres cinétiques des deux modèles déterminés à partir des tracés sont regroupés dans le tableau II-1. A partir des valeurs de coefficient de corrélation ( $R^2$ ), les résultats de la cinétique d'adsorption sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les valeurs de  $R^2$  du pseudo-second ordre sont supérieures à 0,990, de plus que les valeurs de la capacité d'adsorption théorique sont proches à celles de la capacité d'adsorption expérimentales.

**Tableau II- 1: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C).**

Matériaux	Q <sub>e</sub> (exp) mg/g	Pseudo-Premier ordre			Pseudo-Second ordre		
		K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e, the</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg/g.min)	Q <sub>e, the</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
W-S-Cell	16,48	0,8705	40,69	0,5362	0,0260	17,24	0,9988

Q<sub>e, exp</sub>: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre;

Q<sub>e, the</sub>: quantité théorique adsorbée à l'équilibre.

### II-3-4 : Isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés différemment selon les propriétés de surfaces différentes des uns et des autres. Les tracés des quantités adsorbées en fonction de la concentration du soluté représentent des courbes d'isothermes à une température constante.

La figure II-8 représente les résultats des isothermes d'adsorptions de rhodamine B par W-S-Cell (400°C), il en ressort que le tracé suit une isotherme de type I. A ce type d'isotherme plusieurs modèles d'adsorption peuvent être appliqués pour déterminer les paramètres d'adsorption en particulier la capacité d'adsorption des matériaux utilisés. Parmi ces modèles, deux d'entre eux sont les plus utilisés, le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

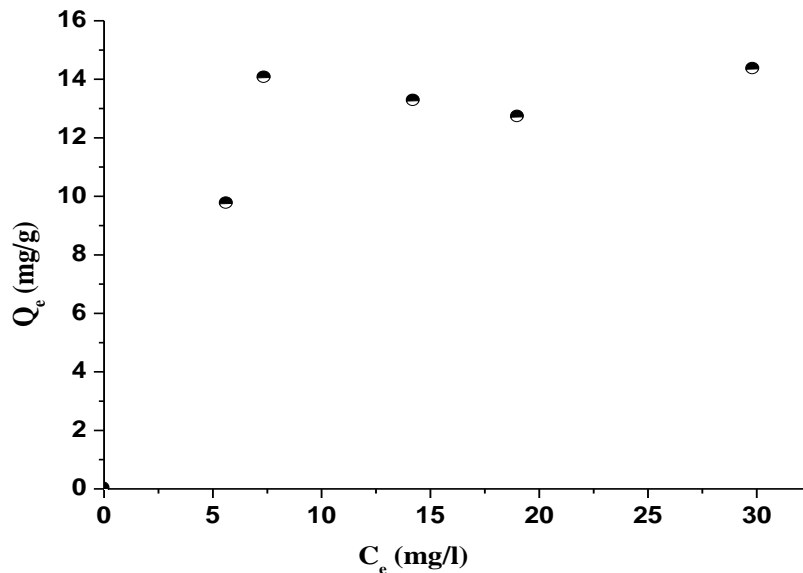


Figure II- 8: Isotherme d'adsorption de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C).

#### a) Modèle d'Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour d'écrire les résultats d'adsorption à température constante des matériaux vis-à-vis des solutés.

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $b$  par l'équation connue par la constante de Langmuir.

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Eq. II.5}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [24]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Eq. II.6}$$

Avec:

$Q_m$  et  $b$ : constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée.

$C_e$ : concentration de la substance à l'équilibre.

$Q_e$ : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide.

En portant  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$ , une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/bQ_m$  est obtenue (Figure II-9), à partir du tracé de cette droite, les deux paramètres du modèle  $Q_m$  et  $b$  ont été déterminés.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $b$ , ont un sens physique. La valeur de  $b$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide; certains auteurs considèrent la constante  $b$  comme un coefficient de distribution du soluté entre le solide et la solution, et la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [25]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

#### *b) Modèle d'isotherme de Freundlich*

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'isotherme d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de molécules de faibles concentrations par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [26]. Elle se présente sous la forme:

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. II.7}$$

Avec:

$Q_e$ : la Quantité adsorbée par gramme du solide,  $C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption,  $K$  et  $1/n$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

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

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. II.8}$$

En traçant  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(K)$  est obtenue (Figure II-10).

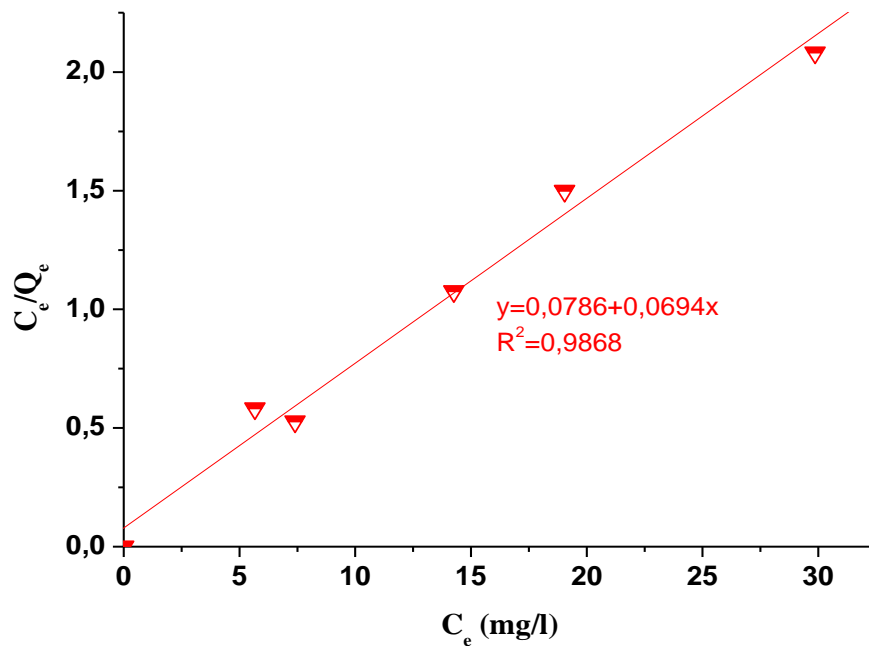
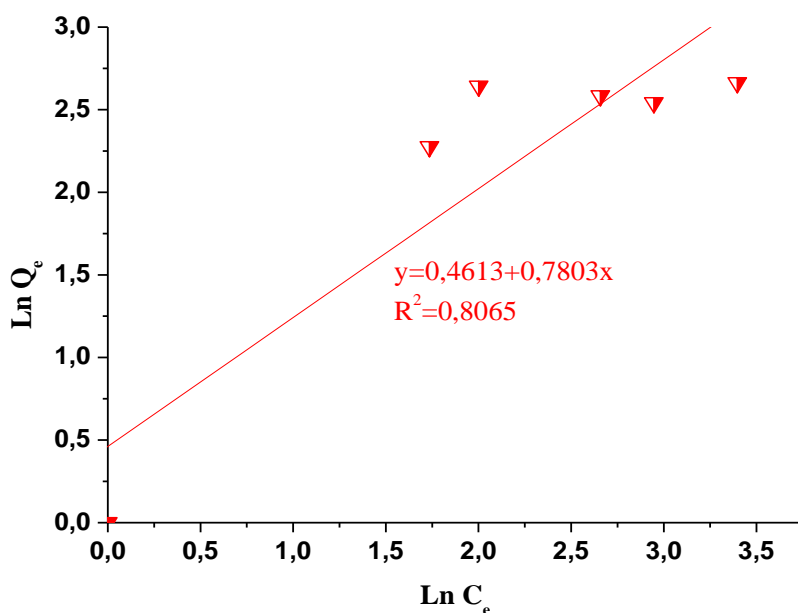


Figure II- 9: Représentation des résultats d'adsorption de rhodamine B par W-S-Cell (400°C) selon le modèle de Langmuir.



**Figure II- 10: Représentation des résultats d'adsorption de rhodamine B par W-S-Cell (400°C) selon le modèle de Freundlich.**

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

**Tableau II- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de Rh B par les deux matériaux.**

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R <sup>2</sup>	b (L/g)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>W-S-Cell (400°C)</b>	1,2820	1,5856	0,8065	0,0053	14,4927	0,9868

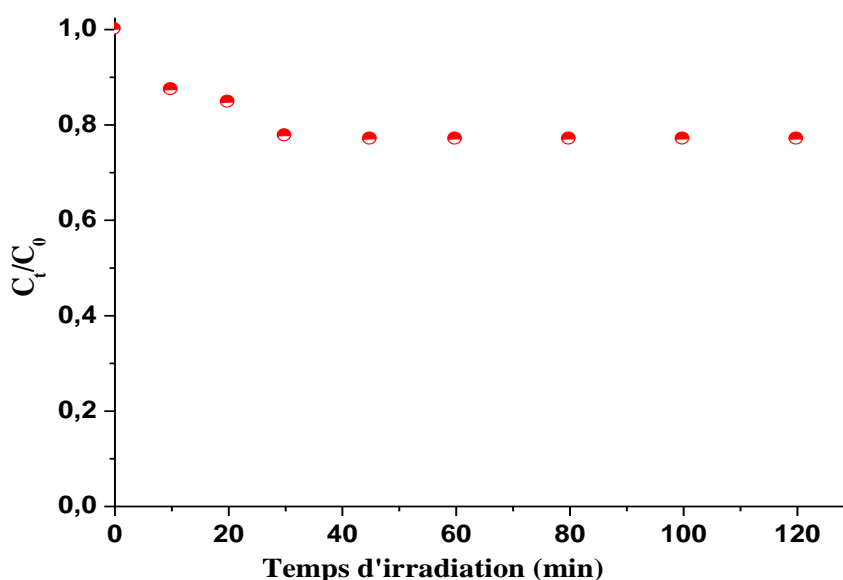
Les constatations faites à partir des graphes de la figure II-9 et II-10 révèlent que les résultats d'élimination de la Rh B par le matériau sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ( $R^2 > 0,98$ ) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

### II-3-5 : Aspect cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B

#### a) Cinétique de la photo-décoloration

##### *Etude de l'effet de l'absence du matériau*

La cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B par photolyse direct pendant 180 minutes (en absence du matériau) est présentée dans la figure II-11. Il apparaît à partir du graphe de cette figure que la rhodamine B résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration de 23,01% a été obtenu après 120 minutes d'irradiation sous la lampe visible. Ce faible taux de décoloration est resté inchangé même après 180 minutes.



**Figure II- 11: Cinétique de la photo-décoloration de la rhodamine B en absence de matériau: ( $C_{i(Rh B)} = 15 \text{ mg/L}$ ,  $V = 100 \text{ mL}$ , sous la lampe visible)**

##### *Etude de l'effet de présence du matériau*

L'étude de cinétique de la photo-dégradation de la Rh B en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en Rh B de 15 à 44 mg/L à pH naturel (5,65). Les résultats obtenus en présence sont présentés dans la figure II-12. Les courbes tracées montrent que pour chaque concentration de colorant, la photo-décoloration est plus rapide et meilleure. En effet et à titre d'exemple pour une concentration de 15mg/L en rhodamine B, le temps de photo-décoloration est de 60 minutes.

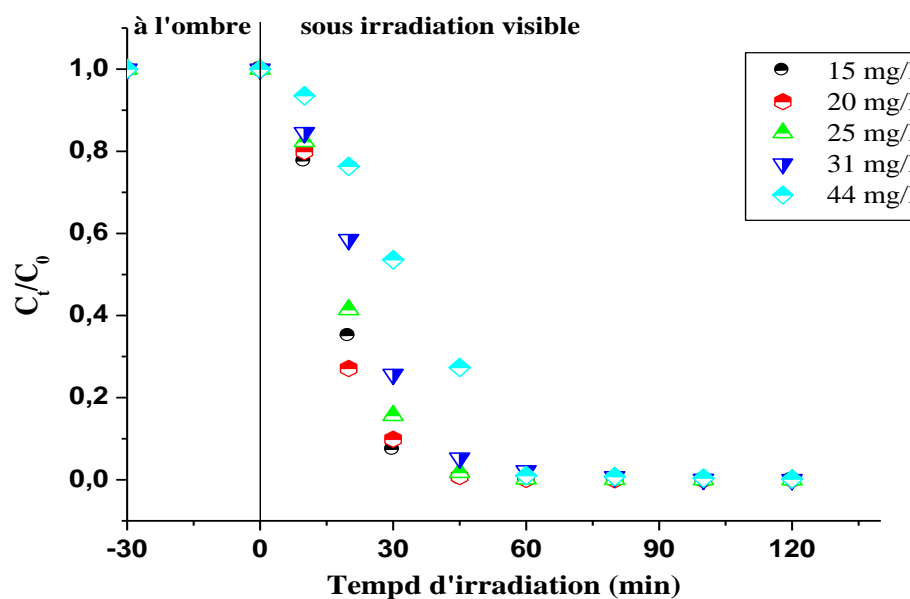


Figure II- 12: Cinétique de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C) à différentes concentrations.

En récapitulatif, l'efficacité des matériaux (sans matériau, W-S-Cell, W-S-Cell (400°C)) a été comparée et tracée sous forme d'historgramme dans la figure II-13 et ce dans le cas d'une concentration en rhodamine B de 15 mg/L et un rapport solide sur solution de 1 g/L, il en ressort qu'un taux de 100 % a été obtenu durant 120 min en présence de W-S-Cell (400°C), alors que en présence de W-S-Cell, un taux de 20,19% a été obtenu avec W-S-Cell et ce après 120 min d'irradiation.

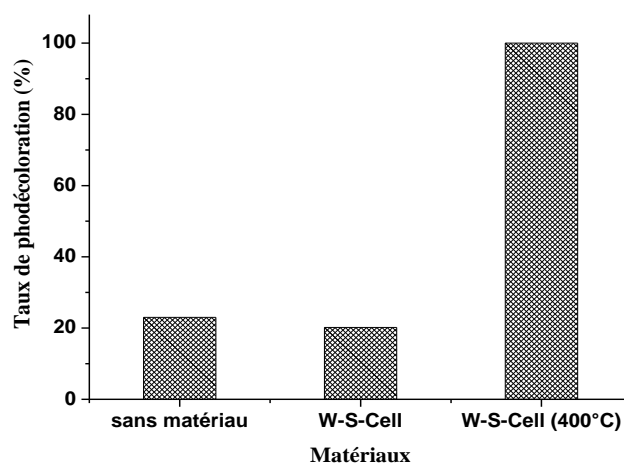


Figure II- 13: Récapitulatif des résultats de photo-décoloration de la rhodamine B après 120 min d'irradiation en présence de W-S-Cell (400°C) et W-S-Cell.

*b) Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation*

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photo-dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app}C \quad \text{Eq II. 8}$$

Où:

V: Vitesse de dégradation photo-catalytique ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

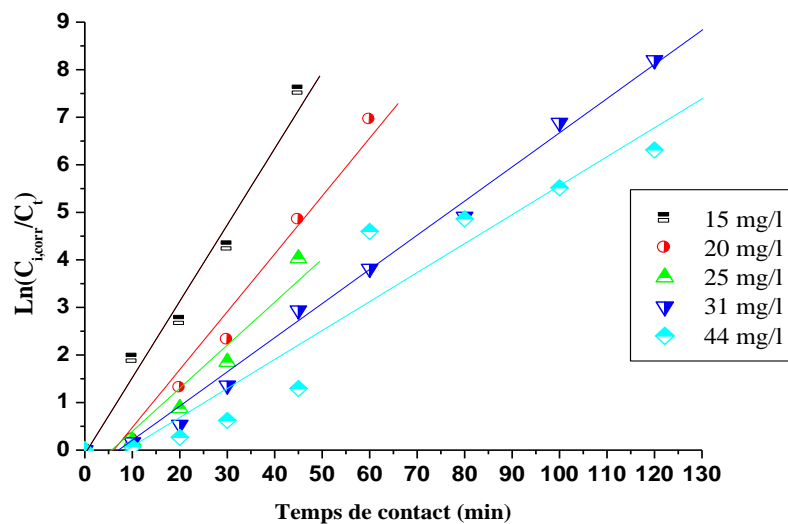
$K_{app}$ : Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ );

C: Concentration en solution du colorant ( $\text{mg/L}$ ); t: temps d'irradiation (min).

L'intégration de l'équation III-11 (avec la limitation:  $C_t=C_{icorr}$  quand  $t = 0$ ) aboutit à l'équation suivante:  $\text{Ln} \frac{C_{icorr}}{C_t} = K_{app}t$  **Eq II. 9**

Le tracé de  $\text{Ln} (C_{icorr}/C_t)$  en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à  $k_{app}$ .

La figure II-14 illustre le tracé de  $\text{Ln} (C_{icorr}/C_t)$  en fonction du temps pour la photo-dégradation de la rhodamine B par le W-S-Cell ( $400^\circ\text{C}$ ) à différentes concentrations initiales respectivement. La figure montre que, la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B par le matériau suit une cinétique du pseudo-premier ordre.



**Figure II- 14: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de la rhodamine B par W-S-Cell ( $400^\circ\text{C}$ ).**

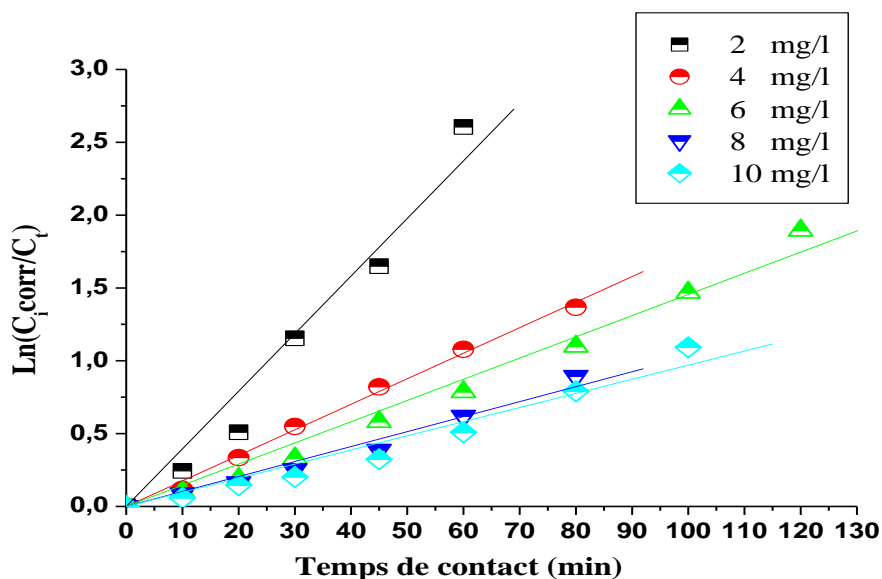


Figure III. 1: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de la rhodamine B par le  $TiO_2$ -P25.

Le tableau II-3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques  $k_{app}$  et les vitesses de concentrations initiales  $V_0$  à différentes concentrations initiales de la rhodamine B avec le rapport solide/liquide de 1 g/L et pH naturel de la solution 5,65. On constate que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant avec des valeurs de coefficient de corrélations ( $R^2$ ) supérieurs à 0,88 dont l'intervalle de concentration initial (de 15 à 44 mg/L).

Tableau II- 3: Les paramètres cinétiques de la photo-décoloration de la rhodamine B par le matériau sous irradiation visible.

Matériaux	$C_i$ (mg/L)	$C_{i,corr}$ (mg/L)	$K_{app}$ ( $min^{-1}$ )	$V_0$ ( $mg L^{-1} min^{-1}$ )	$R^2$
<b>TiO<sub>2</sub>-P25</b>	2,0	0,96343	0,039	0,03757	0,9767
	4,0	2,99947	0,019	0,05698	0,9955
	6,0	5,09449	0,014	0,07076	0,9903
	8,0	7,83090	0,01	0,07830	0,9819
	10,0	9,29102	0,009	0,09098	0,9729
<b>W-S-Cell (400°C)</b>	15,0	5,6714	0,104	0,01993	0,9038
	20,0	7,4051	0,092	0,04325	0,9826
	25,0	14,2617	0,074	0,05794	0,9830
	31,0	19,0433	0,065	0,07090	0,9851
	44,0	29,8642	0,054	0,09098	0,9972

Dans la catalyse hétérogène, la cinétique réactionnelle peut être suivie par plusieurs modèles, un modèle proposé par Langmuir-Hinshelwood [27-29] est très largement utilisé dans la catalyse et la photo-catalyse hétérogène. Ce modèle repose sur le fait que la cinétique réactionnelle ou comme dans notre cas la cinétique photo-catalytique est intimement liée au phénomène de surface c'est-à-dire à l'adsorption du réactif ou du polluant à la surface du photo-catalyseur. Cette adsorption peut être décrite par le modèle de Langmuir. Ainsi le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est donné par l'équation suivante:

$$V_0 = K_{app} C_0 = \frac{K_{ads}K_{L-H}C_0}{1+K_{L-H}C_0} \quad \text{Eq. II. 10}$$

Avec:

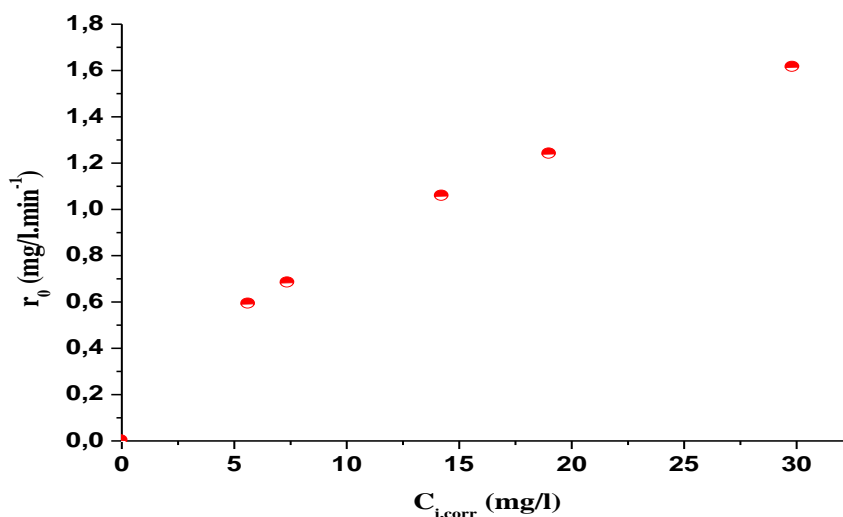
$V_0$ : la vitesse initiale de dégradation (mg/L min);

$K_{L-H}$ : la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (mg/L min);

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

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

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photo-catalytique de solution de la rhodamine B par le matériau est tracé sous forme de graphe sur la figure II-16, L'allure de la courbe tracée suit belle et bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood, cette allure ressemble à l'isotherme de type I.



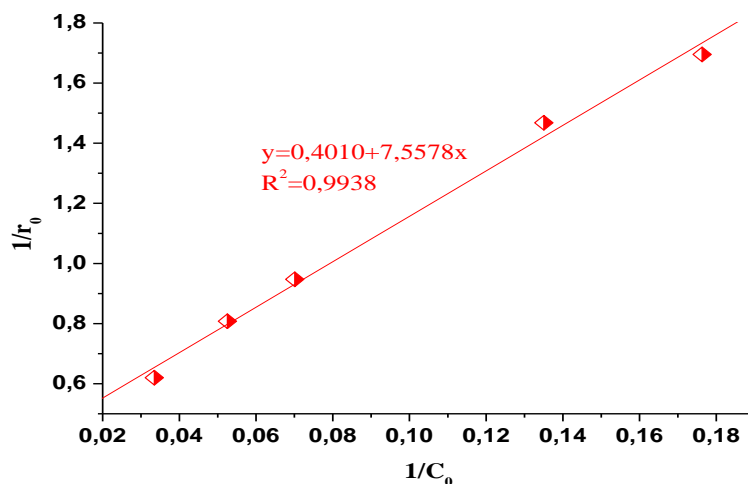
**Figure II- 15: Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C).**

## Chapitre II: Application d'un matériau fibreux dans la dégradation photo-catalytique de la rhodamine B

La détermination des paramètres du modèle Langmuir-Hinshelwood est réalisée par le tracé de la forme linéarisée de ce modèle dont l'équation peut s'écrire comme suit:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} * \frac{1}{C_0} \quad \text{Eq. II. 11}$$

Le tracé donc de l'inverse de la vitesse initial  $1/V_0$  en fonction de l'inverse de la concentration initiale  $1/C_0$  est présenté dans la figure II-16, Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre  $1/V_0$  et  $1/C_0$ .



**Figure II- 16: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la rhodamine B par W-S-Cell (400°C).**

A partir des tracés de la figure II-16, les constantes  $K_{L-H}$  et  $K_{ads}$  du modèle ont été déterminées et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau II-4.

**Tableau II- 4: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour W-S-Cell (400°C).**

Matériaux	$K_{L-H}$ (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_{ads}$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
TiO <sub>2</sub> -P25	0,092	0,006	0,9711
W-S-Cell (400°C)	2,4937	0,0530	0,9938

La première observation faite est que la valeur de la constante  $K_{L-H}$  est nettement supérieure à celle de  $K_{ads}$ . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature. Lin et al, [30] supposent que cette augmentation de  $K_{L-H}$  est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [30,31], la réaction de photo-dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

---

## Conclusion générale

---

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau par les procédés d'oxydation avancé en particulier la photo-catalyse en milieu hétérogène.

L'objectif de cette étude repose sur la synthèse d'un nouveau semi-conducteur ayant une activité photo catalytique dans la région du visible, et appliqué dans la dégradation d'un colorant cationique (rhodamine B). La synthèse de ce matériau a été réalisée par la méthode de co-précipitation en utilisant deux métaux et un support fibreux. Cette préparation a été réalisée en présence et en absence du support fibreux. L'étude de l'effet de la température sur l'efficacité photo-catalytique a été réalisée avec le matériau qui contient le support fibreux. Ce matériau a révélé une efficacité photo catalytique dans le domaine de la photo catalyse hétérogène par rapport à d'autres procédés de POA sans avoir recours à aucun oxydant.

Les résultats de l'étude de l'effet du support fibreux sur la photo dégradation montrent une meilleure décoloration photo catalytique obtenue avec le matériau contenant le support fibreux.

Les résultats de l'effet de la température de calcination (0, 350, 400, et 450°C) ont montrés que l'efficacité photo-catalytique augmente avec l'augmentation de la température dans la gamme étudiée jusqu'à 400 °C au-delà de cette température l'efficacité diminue.

Dans ce travail l'étude de l'efficacité photo-catalytique sous une lampe visible a été menée en comparaison avec le matériau en absence de support fibreux.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de rhodamine B par W-S-Cell (400°C) ont révélés une cinétique d'adsorption rapide. En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec les deux matériaux. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis la Rhodamine B d'environ 16,48 mg/g obtenue avec W-S-Cell (400°C).

Les résultats des isothermes d'adsorption avec W-S-Cell (400°C) sont de type I, et la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

Dans l'étude de la photo-décoloration de rhodamine B, en absence du matériau, il apparait que la rhodamine B résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration d'environ 23% a été obtenu pour une concentration de 10 mg/L

après 120 minutes d'irradiation sous la lampe visible. Alors que la présence du matériau, révèle la photo-dégradation de la rhodamine B d'une concentration de 15 mg/L après 70 min.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le matériau préparé (W-S-Cell (400°C)) a montré une activité photo-catalytique efficace sous la lumière visible dans la dégradation de la rhodamine B meilleure que celle de W-S-Cell et W-S. En effet, la synthèse d'un nouveau semi-conducteur a réussi dans le déplacement de la bande d'absorption vers la région du visible et ralenti la recombinaison des paires  $e^-/h^+$ .

Sur le plan d'application, et en perspectives, l'utilisation de ce procédé sera envisagée dans le traitement des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires et dans le traitement des solutions industrielles faiblement chargées en matières organiques et inorganiques toxiques comme il pourra également être utilisé dans la purification de l'air d'intérieur.

---

## Références

---

[1] B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo-catalyse, thèse de doctorat, université de Mostaganem (2015).

[2] V. Belessi, G. Romanos, N. Boukos, D. Lambropoulou, C. Trapalis. Removal of reactive red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Hazard Mater*, 170 (2-3) (2009) 836-44.

[3] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination* 263 (2010) 240-8.

[4] J-L Bourges, SE. Gautier, F, et al Delie. Ocular drug delivery targeting the retina and retinal pigment epithelium using polylactide nanoparticles. *Invest Ophthalmol Vis Sci* 44 (8) (2003) 3562-9.

[5] D, Glossman-Mitnik. Computational study of the chemical reactivity properties of the rhodamine B molecule. *Procedia Comput Sci* 18 (2013) 816-25.

[6] N. Abdullah, R. Othaman, I. Abdullah, N. Jon, A. Baharum. Studies on the adsorption of phenol red dye using silica-filled ENR/PVC beads. *J Emerg Trends Eng Appl Sci* 3 (2012) 845-50.

[7] A. Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, Thèse de Doctorat, (2012) Université de Constantine, Algérie.

[8] M. Mansour, Synthèse et Caractérisation d'un Support inorganique et son utilisation environnementale, Mémoire de Magister, (2013) USTO Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie.

[9] L. Ayed, A. Mahdhi, A. Cheref, A. Bakhrouf. Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis*: biotoxicity and metabolites characterization. *Desalination* 274 (2011) 272-277

- 
- [10] Guivarach, E., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-vallée, (2004).
- [11] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Traitement and creuse from the textile wet processing industry: Review of emerging technologie, J. Chem. Technol. Biot. 72 (1998)
- [12] P. Hartemann, Contamination des eaux en milieu professionnel; EMC-Toxicologie Pathologie, 1 (2004) 63–78.
- [13] N. Oubagha, décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Thèse de doctorat en sciences (2011), Université mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [14] M. S. Ouali Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, l'office des publications universitaires (OPU) Alger, (2001). 52p.
- [15] G. Crini., P. M. Badot, «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées». Revue, (2007) 15-62.
- [16] S. Helali, application de la photo-catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), Thèse de Doctorat (2013) Université Claude Bernard - Lyon I.
- [17]. W. H. Glaze, Drinking Water treatment with ozone, Environmental Science and Technology 21 (1987) 224-230.
- [18]. S. Dalhatou, application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries, thèse de doctorat, université de Yaoun I, (2014).
- [19] Le T.G, De Laat J, Legube B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Water Res., 38 (2004) 2384-2394.
- [20] D. R. Lide, Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79<sup>e</sup> Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., (1999) 8-86.

- [21] Y. Mokhbi, réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photo-catalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, mémoire de magister, université d'Ouargla (2001).
- [22] Z. Akzo, The cholesterol absorption inhibitor, ezetimibe, decreases diet-induced hypercholesterolemia in monkeys, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 79-84.
- [23] C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, *J. Hazard. Mater.* 81 (2001) 167-177.
- [24] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed. 2, Wiley inter-science J., Wiley sons (1981).
- [25] P. C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry*, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.
- [26] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, bibliographic review. Adsorption of pesticides by soils and their constituents. II. The adsorption factors. *Ann. Argon* 31 (1980) 239-257.
- [27] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 47-56.
- [28] J. P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87 (1995) 261-266.
- [29] A. M. Peiro, J. A. Ayllon, X. Domenech, TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.
- [30] H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.
- [31] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. Factors influencing efficiencies of TiO<sub>2</sub>-sensitised photodegradation. Part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.
- [32] J. Cunningham, P. Sedlak, In: *photocatalytic purification and treatment of water and air*. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).