



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
DEMASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**SYNTHESE D'UN NOUVEAU PHOTO CATALYSEUR: APPLICATION
DANS LA PHOTO REDUCTION DE CHROME HEXVALENT SOUS
IRRADIATION DE LA LUMIERE VISIBLE**

Présenté par

BOUNOUA Touati

Soutenu le/.../ 2020 devant le jury composé de:

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

Année Universitaire 2019/2020

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.

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.

J' adresse mes respectueux remerciements à **Mme BENALIOUA Bahia**, Docteur à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a 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.

Je tiens à remercier Monsieur **AZIZ Abdallah**, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de cette thèse.

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

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

Dédicaces

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont cher

A toutes personnes qui m'a encouragé et
aidé au long de mes études.

Touati

Sommaire

I-1. Introduction	1
I-2. Pollution des eaux	1
I-3. Les différents types de pollution	1
c) Pollution domestique	2
d) Pollution accidentelle	2
I-4. Source des polluants.....	2
I-4-1. Les polluants minérale	2
I-4-2. Les polluants organique	2
I-4-3. Polluants Métallique	3
I-4-3-1. La toxicité des métaux	3
I-5. Procédés classiques de traitement	4
I-5-1. Procédés physico-chimiques	4
I-5-2. Procédés biologiques	4
I-5-3. Procédés chimiques	4
I-7. Les procédés d'oxydation Avancés	5
I-7-1. Différents procédés d'oxydation avancés	6
II-1. Introduction	8
II-2. Abondance du chrome (VI) dans la nature.....	8
II-2. Domaines d'application du chrome (VI).....	8
II-3. Matériels et méthodes	9
II-3-1. Dosage du chrome	9
II-3-2. Cinétique d'adsorption.....	9
II-3-3. Isotherme d'adsorption	10
II-3-4. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)	10
a)- En absence du catalyseur (photolyse directe)	10
b)- En présence du catalyseur	10

II-5. Résultats et discussions	11
II-5-1. Cinétique d'adsorption.....	11
a)- Détermination du temps d'équilibre	11
b)- Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	11
II-5-2. Isotherme d'adsorption	14
-Modèle de Langmuir	14
-Modèle de Freundlich.....	15
II-5-3. Cinétique de la Photo réduction du chrome (VI)	17
II-5-4. Modélisation de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI)	18
II-5-4-1. Selon le modèle de premier ordre.....	18
II-5-4-2. Selon le modèle Langmuir-Hinshelwood	20
Conclusion générale	23
Références Bibliographiques	24

Introduction générale

Dans un contexte environnementale notamment la pollution de l'air, le réchauffement climatique ainsi que la pollution des eaux auquel s'ajoute la raréfaction des énergies fossiles à l'origine de la production de l'énergie, il est indispensable de développer des procédés alternatifs et durables pour la production de l'énergie et la dépollution.

Les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole sont souvent chargés en polluants peu ou non biodégradable. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une réglementation de plus en plus stricte s'est progressivement mise en place au fil des ans. Pour répondre à ces contraintes, des efforts importants ont été portés vers la diminution des rejets polluants par la mise en place de technologies propres et la dépollution des effluents gazeux et des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel.

L'industrie de textile grande consommatrice d'eau, est reconnue polluante puisque ses rejets liquides sont chargés en molécules organiques et inorganiques toxiques; leurs éliminations s'avèrent difficiles et onéreuses par les méthodes conventionnelles.

De nouvelles techniques ont été apparues ces deux dernières décennies. Elles sont connues par les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés sont capables de transformer la pollution organique en produits inorganiques (minéralisation en CO_2 et H_2O). Leur principe est basé sur l'oxydation de molécules organiques par des entités radicalaires en particulier, le radical hydroxyle.

La photo-catalyse hétérogène fait parti des procédés d'oxydation avancée, son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photo-catalyseurs, l'oxyde de titane un semi-conducteur très convoité et très utilisé donne par sa phase anatase des bons rendements de photo-dégradation. Son seul inconvénient est d'être photo-actif sous l'irradiation UV.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau semi-conducteur 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.

L'efficacité des propriétés photo catalytique de ce matériau est vérifiée par son application à la photo-réduction sous la lumière visible d'un polluant minérale (chrome hexa valent).

Le manuscrit comporte deux chapitres:

- 1^{er} chapitre: généralités sur la minérale;
- 2^{ème} chapitre: Etude comparative entre deux matériaux différents dans la photo réduction de chrome hexa valent.

Chapitre I: Généralités sur la pollution minérale

I-1. Introduction

L'environnement est le milieu dans lequel un organisme fonctionne, incluant l'air, l'eau, la terre, les ressources naturelles, la flore, la faune, les êtres humains et leurs interrelations selon la norme ISO14001:1996 [1].

L'eau joue un rôle majeur dans le développement économique et social [2] puisque est le vecteur choisi par l'homme pour éliminer la majorité de ses déchets [3]. De plus, elle est un élément classée comme étant une source de vie et est depuis toujours une richesse remplaçable. Ainsi, sa gestion de manière durable est devenue aujourd'hui indispensable. La qualité de l'eau est par ailleurs affectée par des applications industrielles, agricoles et domestiques qui ont une immense influence sur la détérioration de cette ressource. En effet, des substances d'origine chimique n'ont cessées d'être émises dans l'environnement et peuvent devenir une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine. Par conséquent, pour limiter la pollution, les lois doivent être respectées en fixant des normes pour les substances nocives rejetées dans l'eau [4].

I-2. Pollution des eaux

Le terme de pollution peut être défini comme une modification défavorable, donc on peut définir que la pollution de l'eau est tout changement chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet néfaste sur les organismes qui la consomment. Lorsque les humains consomment de l'eau polluée, les conséquences pour leur santé sont généralement graves. La pollution de l'eau peut également rendre l'eau impropre à l'usage prévu [5].

I-3. Les différents types de pollution

L'eau qu'elle soit douce, salée, de l'eau de pluie, de l'eau souterraine ou de l'eau superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon l'origine des déchets (industriels, agricoles, urbains...), qui est majoritairement anthropique [6].

Cette pollution peut avoir différentes origines:

a) Pollution industrielle: avec le rejet de produits chimiques tels que les hydrocarbures ou les PCB des industries ainsi que l'eau rejetée des usines [7].

b) Pollution agricole: avec la nouveauté animale mais aussi avec les produits phytosanitaires / pesticides (herbicides, insecticides et fongicides) présents dans les engrais et utilisés en agriculture. Ils pénètrent ensuite dans le sol jusqu'à ce qu'ils atteignent les eaux souterraines [8].

c) Pollution domestique: avec les eaux usées des sanitaires, les produits d'entretien ou les cosmétiques (savon à lessive et détergents), les peintures, les solvants, les huiles usagées et les hydrocarbures, etc [9].

d) Pollution accidentelle: rejet accidentel de produits toxiques dans l'environnement naturel qui perturbent l'écosystème [10].

I-4. Source des polluants

I-4-1. Les polluants minérale

Ces polluants libèrent divers composés comme les nitrates, les phosphates et autres sels utilisés en agriculture, divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités des hydrocarbures Les acides et alcalis déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, sont indésirables pour les activités récréatives (nage, pêche) et la vie aquatique. Ils gênent aussi le fonctionnement d'une station d'épuration est perturbé par la présence de ces polluants parce qu'ils gênent la formation de floes par les coagulants [10].

I-4-2. Les polluants organique

Elle concerne les microorganismes pathogènes présents dans l'eau comme les bactéries et les virus. Cette pollution bactériologique se caractérise par un taux élevé de coliformes fécaux. La pollution organique provient principalement des excréments, des ordures ménagères et des déchets végétaux [11].

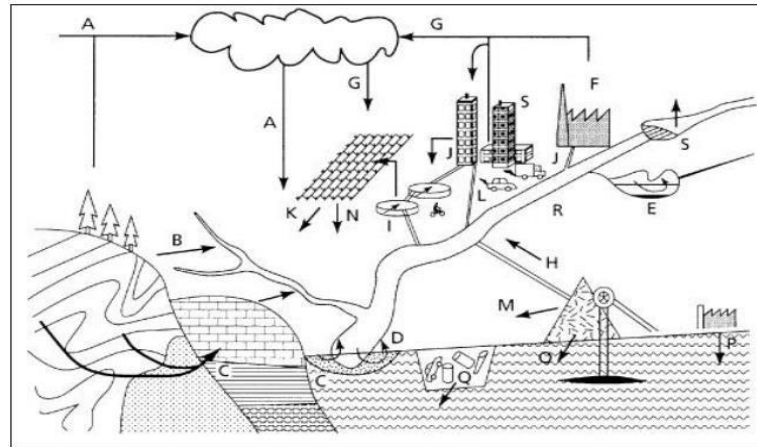


Figure I- 1: Les principales sources naturelles et anthropiques des polluants de l'eau.

I-4-3. Polluants Métallique

Les éléments métalliques sont sous différentes formes toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [12]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [13]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [14]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [15].

I-4-3-1. La toxicité des métaux

- **Sur la santé**

Les métaux lourds sont des éléments chimiques qui ont un poids spécifique (une mesure de la densité) au moins cinq fois celle de l'eau. Les métaux lourds les plus souvent impliqués dans l'empoisonnement de l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium.

Certains métaux lourds, tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le fer et le manganèse, sont requis par le corps en petites quantités, mais ces mêmes éléments peuvent être toxiques en grande quantité [17].

L'exposition aux métaux lourds est potentiellement dangereux, en particulier les composés métalliques qui n'ont aucun rôle physiologique dans le métabolisme cellulaire. L'ingestion des métaux par l'eau ou des aliments peut modifier le métabolisme d'autres éléments essentiels tels que Zn, Cu, Fe et Se [18].

- **sur le milieu aquatique**

A des faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette "bioaccumulation" explique leur très forte toxicité [19].

I-5. Procédés classiques de traitement

Les procédés de traitement sont choisis en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution. Par exemple, la non-biodégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération.

Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en trois catégories [16]:

I-5-1. Procédés physico-chimiques

- La coagulation-floculation;
- Filtration sur membrane;
- L'osmose inverse;
- L'adsorption (charbon actif, l'alumine, les argiles, les zéolites).

I-5-2. Procédés biologiques

- Traitement aérobie;
- Traitement anaérobie.

I-5-3. Procédés chimiques

- Les méthodes d'oxydations classiques (ozone, oxygène, des oxydants tel que: H_2O_2 , $NaOCl$...).

I-7. Les procédés d'oxydation Avancés

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques toxiques que les procédés d'oxydation avancées (POA) ont vu le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (**OH•**), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des **OH•** [20].

Les radicaux libres **HO₂** et leur base conjuguée **O₂** sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres.

Les différents avantages et inconvénients des POA peuvent être résumés dans le tableau II-1.

Tableau I- 1: Les principaux avantages et inconvénients des POA.

Avantages	Inconvénients
Production in situ des radicaux réactifs Pas ou peu de produits chimiques utilisés Minéralisation des polluants Pas de production des boues Dégradation rapide	Procédés émergents Problème économique Contraintes techniques Non adapté au traitement de grands volumes

Ses procédés basés sur la production d'une espèce en commun qui est le radical hydroxyle **OH•** qui est très réactifs. Et l'un des plus puissant oxydant, son potentiel redox est de 2,8 V/ENH (électrode normal d'hydrogène) en milieu acide, sa durée de vie est très courtes environ 2 nanoseconde. Le radical hydroxyle **OH•** est l'espèce responsable de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant (Eq.I-1).



Les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) jouent le rôle d'un agent oxydants, Ils ont pour caractéristique principale de présenter un électron libre unique à la place d'une paire d'électrons.

Pour générer des radicaux OH^\cdot en exposant l'eau oxygénée (H_2O_2) à la lumière UV. L'eau oxygénée absorbe le rayon UV et se divise en radicaux OH^\cdot (photolyse). De cette façon, il est possible de produire deux radicaux OH^\cdot à partir d'une molécule d'eau oxygénée. Application lors du traitement de l'eau.

Le radical OH^\cdot a été choisi comme un oxydant puissant parmi les autre oxydants parce que:

- Il n'est pas toxique;
- Il est simple à produire et a utilisé;
- Ne détruisent pas les équipements;
- Ne produisent pas de pollution secondaire;
- Agent oxydants très puissants capables d'oxyder presque toute matière organique.

Tableau I- 2: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

Oxydant	E° (V/ENH)
OH^\cdot	2,8
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
O_2	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
MnO_4^-	1,23

1-7-1. Différents procédés d'oxydation avancés

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles, le Tableau I-3 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques et non photochimique.

Tableau I- 3: Différents procédés d'oxydation

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photolyse directe UV
Ozonation (O_3)	Photo-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Péroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ H_2O_2 ,
Sonochimie	UV/ O_3 ,
Radiolyse	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/ \text{O}_3$
Oxydation électrochimique	Sono-photocatalyse
Electro-Fenton	Photocatalyse hétérogène

La photo catalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photo catalyseur tel que TiO_2) par une source de lumière ultraviolette. Des charges positives et négatives qui vont être photo générées et qui vont migrer à la surface du photo catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices.

Le traitement de l'eau par photo catalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400\text{nm}$) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction. De nombreux chercheurs travaillent sur ce contexte à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique et plus biodégradable.

Chapitre II: Etude comparative entre deux matériaux différents dans la photo réduction du chrome hexa valent

II-1. Introduction

Le Cr (VI) est un polluant très toxique ayant des effets cancérigène, mutagènes sur les organismes spécifiques. Et la concentration maximale autorisée dans l'eau potable en Chine est limitée à 0.05 mg / L. En revanche, le Cr (III), a beaucoup moins de toxicité que celle de Cr (VI) et peut être facilement précipité sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans des solutions neutre ou alcaline. Les sources industrielles telles que le chromage, électronique, métallurgie, transformation du bois et de tannage du cuir industries libèrent le Cr (VI) dans les effluents. Ces effluents doivent être traités avant le rejet dans les eaux de surface. Les méthodes généralement utilisées pour traiter les eaux usées contenant du chrome hexa valent sont l'adsorption, l'échange d'ions et la réduction par des méthodes chimiques suivies par coagulation-précipitation [35]. Il s'avère que même après le traitement les eaux sortent des stations d'épuration avec des faibles concentrations en Cr(VI).

II-2. Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [44], il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocrite (PbCrO_4) [45]. Le chrome (VI) utilisé dans différentes d'applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4).

II-2. Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent.

Dans les industries chimiques, les bichromates sont les plus employés. Les sels hexa valent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Cependant, le stockage inadapté et des structures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an.

Le chrome est aussi utilisé dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux.

II-3. Matériels et méthodes

La solution de chrome hexa valent a été préparée à des concentrations désirées à partir de K_2CrO_4 .

La solution d'acide oxalique a été préparée à des concentrations désirées à partir de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

La fixation des pH a été réalisée par des solutions 0,1 M de HCl ou de NaOH.

Une lampe de 500 Watts de marque Tungstam a été utilisée à une distance de la solution de 17 cm.

II-3-1. Dosage du chrome

Le chrome hexa valent résiduelle a été suivi par complexation au 1,5 diphénylcarbazine, le complexe formé est détecté par spectrométrie UV-vis à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis Hach DR/4000. Pour cela une courbe d'étalonnage a été réalisée. Cette méthode d'analyse est valable uniquement à des faibles concentrations, ainsi pour le suivi de la concentration résiduelle en Cr(VI) des dilutions sont nécessaires.

II-3-2. Cinétique d'adsorption:

Dans un bécher de 250 ml, des suspensions de matériaux (M-S1-A, M-S1-B,) dans une solution de chrome (VI) seul à 10 mg/L et à pH naturel sont mises sous agitation à l'ombre. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers (chaque 5min) pendant 120 minutes, puis centrifugés. La concentration résiduelle en Cr(VI) est déterminée comme indiqué ci-dessus.

II-3-3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant un mélange de solution de chrome VI et d'oxalate à différentes concentrations initiales. Les solutions sont agitées pendant le temps optimal (30 minutes) pour les deux matériaux, puis centrifugées. La concentration résiduelle en Cr(VI) est déterminée comme indiqué ci-dessus.

II-3-4. Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)

a)- En absence du catalyseur (photolyse directe)

Une étude préliminaire de photo-réduction directe a été effectuée pour vérifier la réduction du Cr(VI) en absence du catalyseur et sous irradiation directe de la lumière, dont le but d'étudier l'effet de l'absence du catalyseur. Cette étude a été effectuée dans un bécher de 250ml contenant 100ml de solution de chromate à 10mg/L à pH = 3,2. Les prélèvements d'environ 10 ml sont effectués chaque 10 minute, centrifugés et analysés comme indiquées ci-dessus.

b)- En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) en présence du catalyseur

M-S1-A , M-S1-B, avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différentes concentrations en Cr(VI) comprise entre 7,4 et 16 mg/L à un pH = 3,2 et à température ambiante.

Un échantillon est d'abord, prélevé pour chaque concentration, en vue de vérifier la valeur de sa concentration initial ($t=-30\text{min}$), ensuite, la solution est laissée sous agitation à l'ombre, en contact avec les particules de semi-conducteur, pendant 30 minutes jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Un échantillon est prélevé pour être analysé avant l'allumage de la lampe ($t=0\text{min}$). La cinétique de la réduction photo-catalytique débute dès que la lampe soit allumée. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps, centrifugés puis analysés comme indiqué ci-dessus.

II-5. Résultats et discussions

II-5-1. Cinétique d'adsorption

a)- Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de Cr(VI) par les deux matériaux M-S1-A, M-S1-B, sont tracés sous forme des courbes et présentés dans la figure II-1. A partir des tracés, on peut observer que l'adsorption du chrome (VI) est rapide avec les deux matériaux, en effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes respectivement. Par ailleurs, La quantité Maximale de Cr(VI) adsorbée par le M-S1-A est de 8,73 mg/g, par contre, cette capacité est de 10,74 mg/g pour le M-S1-B

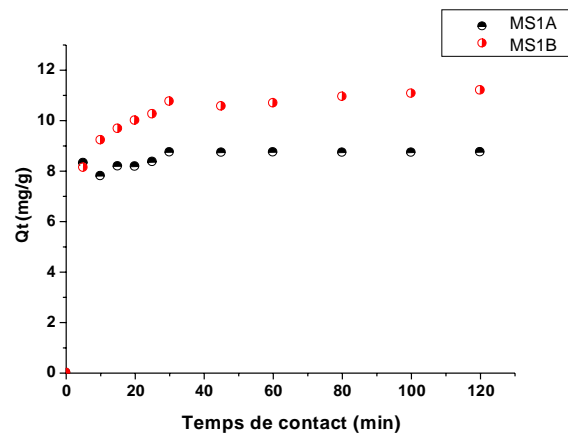


Figure II- 1: Cinétique d'adsorption de chrome (VI) par M-S1-A, et M-S1-B

Nous remarquons que la quantité maximale du chrome (VI) adsorbée par M-S1-B (10,74mg/g) est supérieure dans le cas de M-S1-A (8,73mg/l)

b)- Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz vers une phase solide. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas et ce à cause de la taille des molécules de soluté et des propriétés de surface du solide. La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques. La cinétique d'adsorption est en général du pseudo-premier ou pseudo-second ordre. Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre connu par l'équation de Lagergren [46] est de la forme suivante:

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

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

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

Q_e et Q_t représente les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche et à l'instant t respectivement; k_1 (min^{-1}) la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (min) le temps de contact.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre connu par le modèle de Ho et McKay [47, 48] peut être exprimé par l'équation suivante :

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

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

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

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_e^2$.

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

L'application des modèles cinétiques aux résultats qui sont tracés dans les graphes des figures de II-2 et 3 montre que:

La cinétique d'adsorption de Cr(VI) suit mieux le modèle du pseudo-second ordre que celui du premier. En effet les coefficients de corrélation R^2 du pseudo-second ordre sont largement supérieurs à 0,99, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo-premier ordre.

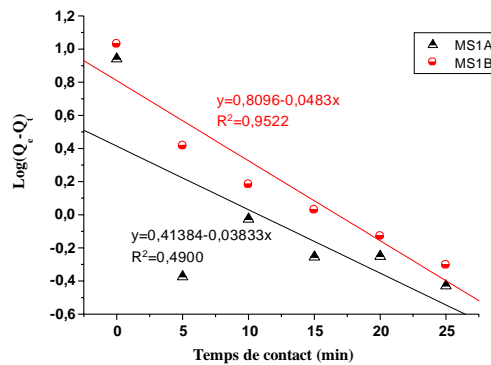


Figure II-2: Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption du Cr(VI) par M-S1-A et M-S1-B.

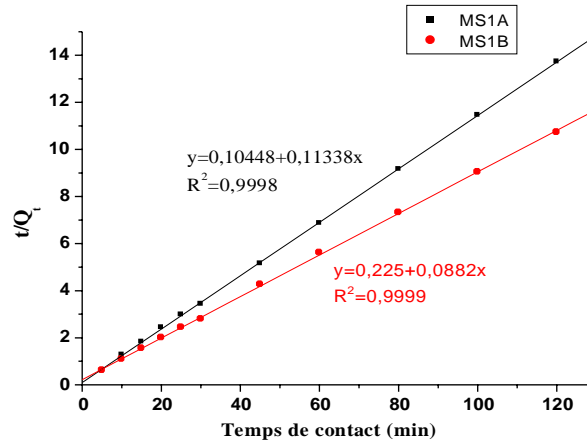


Figure II- 3: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l’adsorption du Cr(VI) par M-S1-A et M-S1-B.

Les paramètres cinétiques ont été déterminés à partir des tracés selon les deux modèles appliqués aux résultats cinétiques d’adsorption de Cr(VI) par les deux matériaux et sont regroupés dans le tableau II-1

Tableau II- 1: Les paramètres des deux modèles cinétiques de l’adsorption du Cr(VI) par M-S1-A et M-S1-B.

Matériaux	Q _{e,exp} (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		K (min ⁻¹)	Q _{e,the} (mg/g)	R ²	k ₂ (min/(mg/g))	Q _{e,the} (mg/g)	R ²
M-S1-A	8,73	0,08	1,52	0,49	0,13	8,83	0,99
M-S1-B	10,74	0,11	2,25	0,95	0,035	11,34	0,99

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

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

Les premières constatations faites à partir du tableau II-1 sont:

- La constante de vitesse du second ordre pour le M-S1-A est supérieure à celle trouvées pour le M-S1-B, ce qui indique que l'adsorption de Cr(VI) par M-S1-A est plus rapide que celle de M-S1-B.
- la capacité d'adsorption de M-S1-B vis-à-vis de Cr(VI) est supérieure à celle M-S1-A, ($Q_e = 10,74$ et $8,73$ mg/l respectivement).

II-5-2. Isotherme d'adsorption

Les résultats d'élimination de chrome (VI) par les deux matériaux M-S1-A et M-S1-B sont tracés dans la figure II-4, il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I

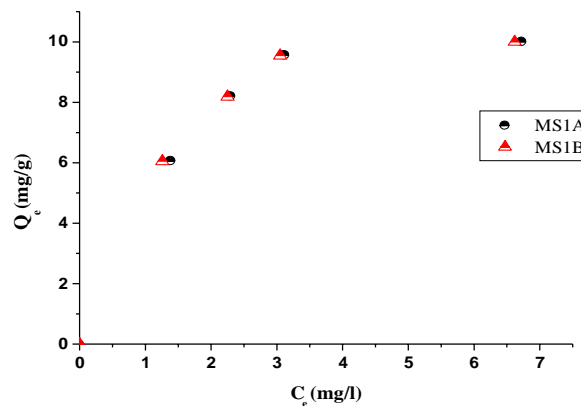


Figure II- 4: Isotherme d'adsorption de Cr(VI) par M-S1-A, M-S1-B.

Afin de déterminer les paramètres d'adsorption pour chaque matériau, deux modèles d'adsorption les plus usuellement appliqués peuvent être utilisés. Le modèle de Freundlich, et celui de Langmuir, dont les équations sont données ci-dessous.

-Modèle de Langmuir

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

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

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la figure II-6 forme linéaire du modèle selon l'équation:

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

-Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = KC_e^n \quad \text{Eq-II.7}$$

$\frac{x}{m}$: Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide, C_e : concentration de la substance à l'équilibre, K et n : constantes. Ces constantes sont déterminées expérimentalement à partir du tracé de la figure II-5 représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques:

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

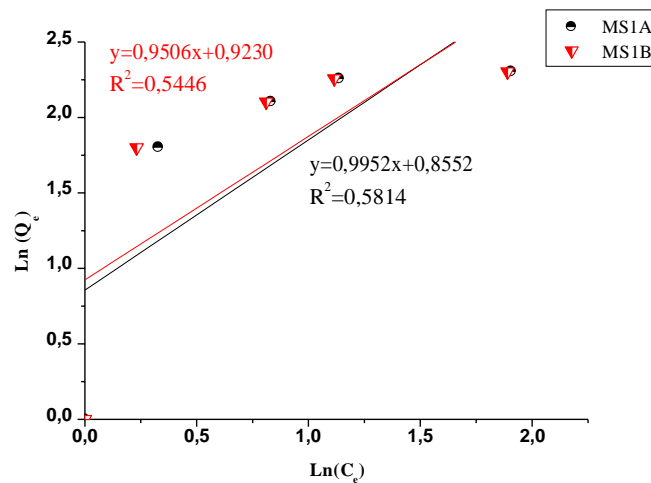


Figure II-5: Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du Cr(VI) par M-S1-A, M-S1-B.

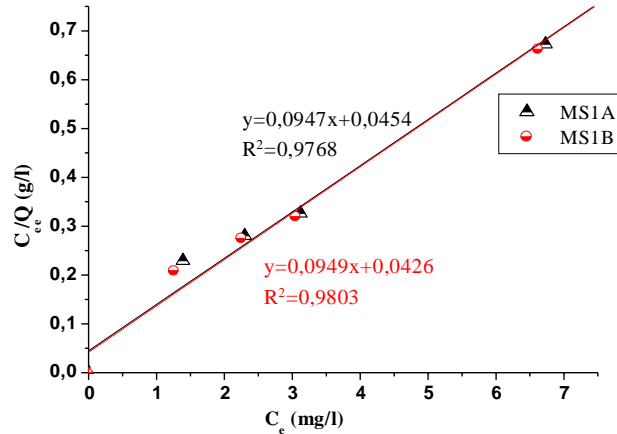


Figure II- 6: Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l’adsorption du Cr(VI) par M-S1-A, M-S1-B.

Il en ressort à partir des coefficients de corrélation que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Ainsi, nous avons déterminés les paramètres des deux modèles à partir de leurs équations linéaires. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau II-2.

Tableau II- 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d’adsorption de Chrome (VI) par M-S1-A et M-S1-B.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	N	K	R ²	b (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
M-S1-A	1,0050	2,3513	0,5814	2,0704	10,6382	0,9768
M-S1-B	1,0526	2,5168	0,5446	2,2300	10,5263	0,9803

- Les constatations faites à partir des graphes des figures II-5 et II-6 révèlent que les résultats d’élimination de chrome (VI) par les deux matériaux M-S1-A et M-S1-B sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation (tableau II-2) du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,96$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.
- En effet, les valeurs du coefficient de corrélation (tableau II-2) du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,96$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

- Il en ressort également du tableau II-2 que la quantité maximale adsorbée de Cr (VI) par le M-S1-B est plus supérieure que celle de M-S1-A.

II-5-3. Cinétique de la Photo réduction du chrome (VI)

L'étude de cinétique de réaction de la photo réduction de chrome (VI) en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en chrome (VI) de 7 à 16 mg/l Les figures II-7 et II-8 présentent les résultats de la cinétique de la photo réduction de chrome (VI) par les deux matériaux M-S1-A et M-S1-B en fonction du temps respectivement. Les courbes montrent que le chrome (VI) sous irradiations de la lumière visible et en présence du matériau est réduit en chrome (III) pour les différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination varie selon la concentration initiale. Notons que la photo réduction de Cr(VI) par le M-S1-B est plus rapide que celle observée pour le M-S1-A.

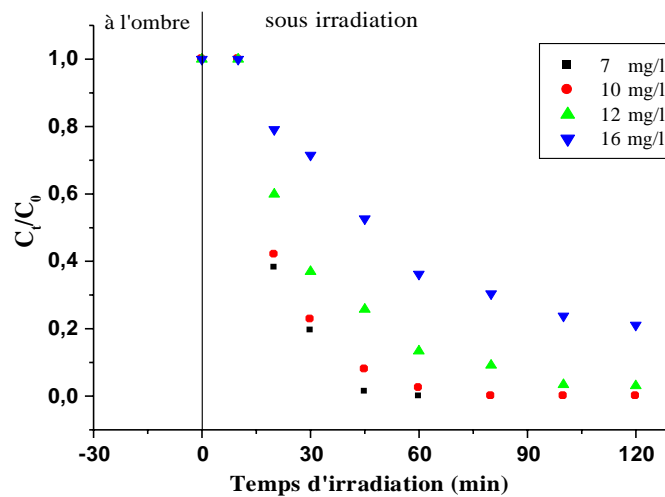


Figure II-7: Cinétique de la photo réduction de Cr(VI) par M-S1-A à différentes concentrations.

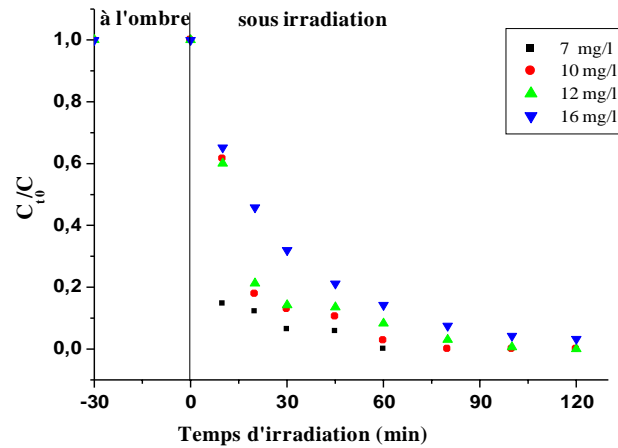


Figure II-8: Cinétique de la photo réduction de Cr(VI) par M-S1-B à différentes concentrations.

II-5-4. Modélisation de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI)

II-5-4-1. Selon le modèle de premier ordre

Selon plusieurs travaux [49, 50], La vitesse de la cinétique de la dégradation photocatalytique de la plupart des composés organiques est décrite par le model cinétique du pseudo premier ordre.

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

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

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

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

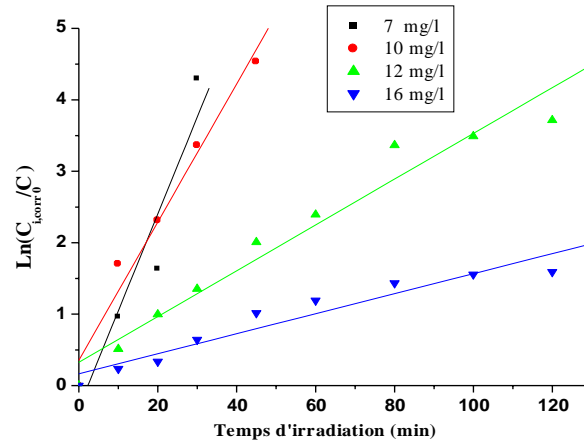


Figure II. 9: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de Cr(VI) par (a) M-S1-A.

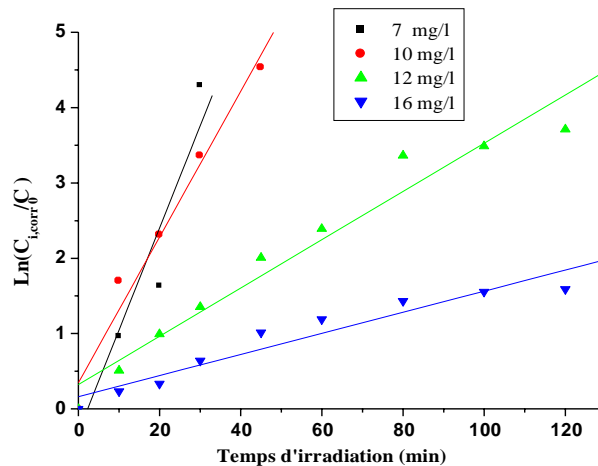


Figure II. 10: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de Cr(VI) par M-S1-B.

Les figures II-9 et II-10 illustrent le traçage de $\ln(C_{i,corr}/C_i)$ en fonction du temps pour la photo-réduction de chrome (VI) par le M-S1-A et M-S1-B à différentes concentrations initiales respectivement. La variation de $\ln(C_{i,corr}/C_i)$ en fonction du temps est une droite dont la pente donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Le tableau II-3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques « k_{app} » et les vitesses initiales « v_0 » à différents concentrations initiales corrigées en Cr(VI). On constate que la

vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale en Cr(VI) avec des coefficients de corrélations (R^2) compris entre 0,5864 et 1 dont l'intervalle de concentration initial (entre 7 et 16 mg/L).

Tableau II- 3: Les paramètres cinétiques de la concentration initial et deux matériaux sur la photo-réduction de Cr (VI).

Matériau	[Cr(VI)] _i (mg/L)	[Cr(VI)] _{i,corr} (mg/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²	V ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
M-S1-A	7	1,3902	0,122	0.8897	0,16961
	10	2,3003	0,107	0.9551	0,24613
	12	5,1091	0,051	0.8957	0,2605
	16	13,9302	0,02	0.8950	0,27860
M-S1-B	7	0,9921	0,079	0.5864	0,0783
	10	2,0538	0,059	0.9352	0,1211
	12	2,8816	0,047	0.8294	0,1354
	16	6,2057	0,034	0.9843	0,2109

[Cr (VI)]_i: Concentration initiale de chrome (VI).

[Cr (VI)]_{i,cor}: Concentration initiale corrigé de chrome (VI).

II-5-4-2. Selon le modèle Langmuir-Hinshelwood

L'oxydation ou la réduction photo-catalytique est un mécanisme qui se réalise à l'interface solide-liquide. Les paramètres de la cinétique de réduction photo-catalytique de Cr(VI) peuvent être déterminés selon le modèle Langmuir-Hinshelwood qui relie la constante d'adsorption et la constante cinétique dans la même équation qui ressemble au modèle d'adsorption de Langmuir.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood est présenté par l'équation suivante:

$$v_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_L - H K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}} \quad \text{Eq-II.11}$$

La linéarisation de l'équation II-11 donne l'équation II-12 indiquant la relation entre $1/v_0$ et $1/C_{i,corr}$.

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_{i,or}} \quad \text{Eq-II.12}$$

Où:

v_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de la réduction photo-catalytique, K_{L-H} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood, K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption en L mg^{-1} , et $C_{i,cor}$ (mg L^{-1}) est la concentration initiale corrigée.

Les tracés des vitesses initiales en fonction de la concentration initiales corrigées selon le modèle linéarisé de Langmuir-Hinshelwood sont présentés dans la figure II-11.

Les courbes de la figure indiquent que, la vitesse initiale de réduction augmente avec l'augmentation de la concentration de solution en Cr(VI)

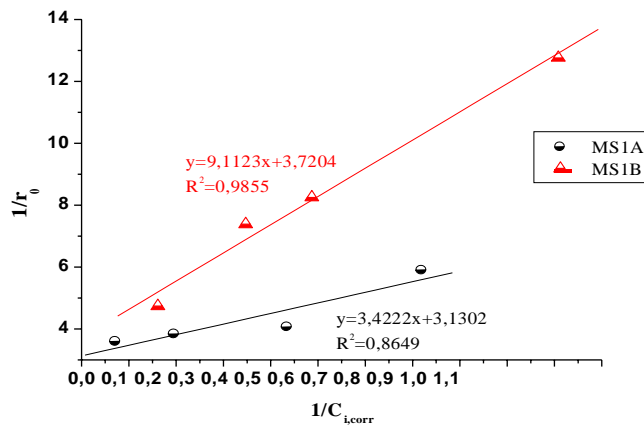


Figure II-11: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de Cr(VI) par M-S1-A et M-S1-B sous irradiation visible.

L'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood est vérifiée en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation des deux tracés dans la figure II-11 obtenus avec les deux matériaux.

En effet, les tracés de la figure montrent une relation linéaire entre $1/r_0$ et $1/C_{i,corr}$, et les coefficients de corrélation sont de 0,8649 et 0,9855 pour le M-S1-A et M-S1-B respectivement.

Les paramètres du modèle déterminés à partir des équations des deux tracés pour les deux matériaux sont regroupés dans le tableau II-4.

Tableau II- 4: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour les deux matériaux.

Matériaux	k_{LH} ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K_{ads} (L mg^{-1})	R^2
M-S1-A	0,3194	0,9148	0,8649
M-S1-B	0,2687	0,4084	0,9855

Conclusion générale

Ce mémoire rassemble un travail réalisé au sein de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem dans le cadre de la dépollution des eaux résiduaires chargés en métaux lourds par la photo catalyse hétérogène.

La photo-catalyse hétérogène fait parti des procédés d'oxydation avancée, son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photo-catalyseurs, l'oxyde de titane un semi-conducteur très convoité et très utilisé donne par sa phase anatase des bons rendements de photo-dégradation. Son inconvénient est qu'il n'absorbe que dans la région de l'UV.

En effet, l'objectif de cette étude est de synthétiser un nouveau semi conducteur ayant des propriétés photo catalytique dans le domaine du visible. La synthèse de ce matériau a été réalisée par la méthode de co-précipitation en utilisant deux métaux déposés sur un support. Cette préparation a été réalisée en absence et en présence de support. 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.

Dans ce travail l'étude de l'efficacité photo-catalytique sous la lumière visible a été menée en comparaison les deux matériaux avec et sans support.

Tout d'abord, les résultats de la cinétique d'adsorption de Cr(VI) par les deux matériaux MS1-A et MS1-B est rapide. En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes pour les deux matériaux. Par ailleurs, les résultats de modélisation montrent que 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 CHROME HEXAVALENT d'environ 10,74 et 8,73 mg/g obtenue avec MS1-B et MS1-A respectivement.

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

L'étude de cinétique de la photo-réduction de chrome (VI), a montré un temps d'élimination totale de 45 et 60 min pour une concentration de 7mg/l en présence MS1-A et MS1-B respectivement.

Références Bibliographiques

- [1]- Angèle Renaud, « management et contrôle de gestion environnemental », 2015, 200
- [2]. F. Li, T. Zhou, Effects of objective and subjective environmental pollution on well-being in urban China: A structural equation model approach. *Social Science et Medicine*, (2020). 112859.
- [3]. Ferchichi, M., Ghrabi, A., & Grasmick, A. (1994). Epuration d'eau usée urbaine par biodisques et lit bactérien. *Water Research*, 28(2), 437–443.
- [4]. Adjroud, Khadidja, Etude physico-chimique et organique des eaux usées de la ville d'AinBeida, et leur impact sur l'irrigation. Mémoire de fin d'étude. Université de Oum elbouaghi : Faculté des Sciences et Sciences Appliquées. 2015. 115P.
- [5]. Gromaire-Mertz, M. C. (2000). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire - Caractéristiques et origines. *La Houille Blanche*, (2), 66–70.
- [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* 2012; 3: 845-50.
- [7]. hazourli s., boudiba l., ziati m, caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de la zone industrielle d'el-hadjar, annaba, *larhyss journal*, issn 1112-3680, (2007), pp. 45-55.
- [8]. Taha Hocine Debieche, « Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle : application à la basse plaine de la Seybouse Nord-Est algérien ». Thèse doctorat en science de la terre, université de Franche-Comté. UFR des sciences et techniques, 2002.
- [9]. El Mostafa Hassoune et al, « Effets des rejets liquides domestiques et industriels sur la qualité des eaux souterraines au nord de la ville de Settat (Maroc) », *Bulletin de l'Institut Scientifique*, Rabat, section Sciences de la Vie, 2006, n°28, 61-71.
- [10]. Kiss Alexandre-Charles. "Tchernobâle" ou la pollution accidentelle du Rhin par des produits chimiques. In: *Annuaire français de droit international*, volume 33, 1987. pp. 719-727.
- [11]. Mohamed Khamar; Driss Bouya; Claude Ronneau, Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains, *Water Quality Research Journal* (2000) 35 (1): 147–161.

- [12]. B. Hafida, étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister, Université de Skikda, 2008
- [13]. D Mohan, K.P Singh. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural, *Water Res.* 36 (2002) 2304–2318.
- [14]. R. Naseem, S. STahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Wat. Res.* 33 (2001) 3982–3986.
- [15]. Z Reddad, C Gerente, Y Andres, P Le Cloirec, Adsorption of several metal ions on to a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36(2002) 2067–2073.
- [16]. R. Rautenbach, K. Vossenkaul, T. Linn, T. Katz, Waste water treatment by membrane processes New development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination* 108 (1996) 247-253.
- [17]. GAAMOUNE Sofiane, « Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux », Mémoire de magister en biologie végétale, université Farhat Abbas –setif, algérie (2010).
- [18]. Abdulla M. et Chmielnicka J. (1990). New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. *Biol Trace Elem Res.* 23 :25–53.
- [19]. Barbier Olivier .., Grégory, Jacquillet. , Michel, Tauc. , Marc, Cougnon . , Philippe, Poujeol. (2004). Nephron physiology effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol* 99 : 105–110.
- [20]. B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 569-574.
- [21]. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top Catal.* 34(2005) 49-65.
- [22]. G. Shams Khorramabadi, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, A. Rezaee, A.R. Khataee, A. Jonidi Jafari, *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 1539.
- [23]. D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [24] Junpei N, Masahiro T, Hussein T. Z, Yoshinori K. Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. *J. Hazard. Mater. These* (2006) 138.

- [25] Akpan, U.G. and Hameed, B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 170(2–3).
- [26] 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).
- [27] S. C. Bouafia, dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, Université Paris-Est et Saad Dahleb, 18 Octobre 2010.
- [28] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier; Drinking water intended to human consumption; *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*;69; 2008; 496-505.
- [29] A. Mizi, Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles, Thèse de doctorat (2006), Université de Badji Mokhtar Annaba.
- [30]. C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Degradation of methylene blue via photo catalysis of titanium dioxide, *Materials Chemistry and Physics*. 86 (2004) 78– 82.
- [31]. I. Sayah. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. *Matériaux*. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2014.
- [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).
- [33]. J.-C. Saurin, Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales, *Gastroen. Clin. Biol.* (2009) 33S, F1-F6.
- [34]. K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vas motors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. *Endoscopy*, 14 (1982) 119-123.
- [35] SampaChakrabarti, BasabChaudhuri, SekharBhattacharjee, AjayK.Ray, Binay K. Dutta, Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst,
- [36]. H. Gao, Y. Liu, G. Zeng, W. Xu, T. Li, W. Xia,. "Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw", *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 446– 452.
- [37]. B.J. Alloway, *Heavy Metals in Soils*, Springer science and Business Media, 368, 1995.

- [38]. C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.
- [39]. A. El Hraiki, M. Kessabi, Y. Sabhi, P. Bernard, D. R. Buhler, Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. *Rev. Med. Vet.* 143 (1992) 49-56.
- [40]. C. P. Rooney, R. G. McLaren, R. J. Cresswell, Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot, *Water Air and Soil*, 116 (1999) 535-48.
- [41]. K. Nomiya, Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. *Proceeding of the international conference Health. Nashville (Tennessee) Pergamon Press*, (1973) 15-23.
- [42]. D. Purves, Trace element contamination of the environment. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier. 170-82 (1977).
- [43]. 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.
- [44]. S. I. Shupak, The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. *Environ. Health Perspect.* 92 (1991).
- [45]. J. H. Williams, Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles (1988).
- [46]. C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.
- [47] Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption on to peat, *Adsorpt. Sci. Technol.* 16 (1998) 243-255.
- [48]. Y. S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, *Water Res.* 40 (2006) 119-125.
- [49]. A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigment.* 68 (2006) 53-60.
- [50]. S. Senthilkumar, K. Porkodi, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 184-189.