

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :
DAOUADJI HADIL
SAADI SAMIA

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière: CHIMIE
Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

**Etude cinétique de la dégradation photocatalytique d'une molécule
organique par un semi- conducteur à base de TIO₂**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Mme.HALEM ZAHRA
M.IMESSAOUDENE ALI
Mme.HAMRI NADIA
M.ABERKANE BOUBEKEUR

MCA
MAA
MAA
MCA

UNIV BOUIRA
UNIV BOUIRA
UNIV BOUIRA
UNIV BOUIRA

Président
Encadreur
Co-encadreuse
Examineur

Année Universitaire 2023/2024

Remerciement

Louange à Dieu, avant tout, pour nous avoir accordé la force et la détermination nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos chères familles pour leur soutien moral et leurs encouragements constants au fil des années.

*Nous sommes immensément reconnaissants envers notre superviseur, le professeur **Ali imessaoudenes**, pour ses précieux conseils et orientations, ainsi que pour le temps qu'il nous a généreusement consacré avec bienveillance, et pour ses directives précieuses tout au long de ce projet de recherche.*

Nos remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de réviser ce travail, en reconnaissant leurs efforts et le temps qu'ils y ont consacré.

Nous exprimons notre gratitude envers tous nos enseignants qui ont contribué à notre formation et à notre éducation.

Enfin, nous remercions nos collègues pour leur aide et leur solidarité tout au long de ce parcours.

Hadil et Samia

Dédicaces

Je dédie ce travail à mon père Mustapha et à ma mère Hafida, qui m'ont soutenu et encouragé durant toutes ces années d'études.

À mes frères Islam et Youcef, et à mon petit frère Ishak, qui ont toujours été mon soutien et ma sécurité.

À tous ceux que j'aime.

Hadil

Dédicaces

*Quota Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux,
Que les bénédictions et la paix soient sur Son Prophète Muhammad, le meilleur
des êtres et le*

Seigneur d'existence.

*Louange à Allah qui m'a permis d'accomplir cette tâche grâce à Sa grâce et à Sa
faveur.*

Je dédie ce travail :

*Quota À ma grand-mère (A.T.C.H.A) qui m'a élevé et soutenu pendant
toutes ces années avec ses prières*

Constantes pour mon succès. Quota;

*Quota mère, qui a travaillé pour mon succès grâce à son amour inconditionnel, à
tous les*

*sacrifices consentis, à ses précieux conseils, et à toute son assistance et sa présence dans
ma vie.*

*Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et
de*

privations pour m'aider à avancer dans la vie. Quota;

Quota; Mon mari, qui a été un soutien et un pilier pour moi. Quota;

*Quot; A mes frères, sœurs, tantes et oncles et à tout ma famille (S.A.A.D.I)
avec qui j'ai partagé les plus beaux jours de ma vie quot;*

Quot; A ma deuxième famille (B.O.U.G.A.I.D.I) et à mes amis. Quot;

*Quot; A tous ceux qui m'ont tendu la main et soutenu tout au long de ce
parcours... A ceux qui ont*

*Construit pour moi un palais d'espoir sur le lac du désespoir pour atteindre mes
objectifs. Quot;*

Samia

Résumé :

Dans le but de traiter un effluent industriel provenant de l'industrie textile, une méthode novatrice plus efficace et respectueuse de l'environnement, connue sous le nom de photocatalyse hétérogène, a été employée. En tant que source de lumière, nous avons utilisé des lampes UV ainsi qu'un catalyseur solide composé de (TiO₂/zéolite). Le catalyseur utilisé a été fabriqué en utilisant la méthode de dispersion-solide et a été analysé à l'aide de DRX et de FT-IR. Afin d'évaluer les performances de cette méthode pour éliminer les polluants présents dans cet effluent, nous avons réalisé une analyse paramétrique des principaux paramètres de la photocatalyse. De plus, la méthode des plan d'expérience a été employée pour étudier l'impact de ces paramètres et leurs interactions en utilisant un plan factoriel complet. Les résultats trouvés montrent que plus de 90% de la coloration de l'effluent a été éliminée avec une dose de catalyseur de 1 g/L.

Abstract:

In order to treat an industrial effluent from the textile industry, an innovative, more efficient and environmentally-friendly method known as heterogeneous photocatalysis was employed. As light source, we used UV lamps and a solid catalyst composed of (TiO₂/zeolite). The catalyst used was synthesized using the dispersion-solid method and analyzed using DRX and FT-IR. In order to evaluate the performance of this process in removing the pollutants present in this effluent, we carried out a parametric study of the main photocatalysis parameters. In addition, the experimental design method was employed to study the impact of these parameters and their interactions using a full factorial design. The results found show that over 90% of effluent coloration was removed with a catalyst dose of 1g/Ls

ملخص

في إطار معالجة مياه الصرف الصناعي الناتجة عن الصناعة النسيجية، تم استخدام طريقة مبتكرة أكثر فعالية وصديقة للبيئة تعرف باسم التحفيز الضوئي غير المتجانس. كمصدر للضوء، استخدمنا مصابيح الأشعة فوق البنفسجية بالإضافة إلى محفز صلب مكون من (TiO₂/زيوليت). تم تصنيع المحفز المستخدم باستخدام طريقة التشتت الصلب وتم تحليله باستخدام تقنيات الأشعة السينية (DRX) و FT-IR. ولتقييم أداء هذه الطريقة في إزالة الملوثات الموجودة في مياه الصرف، قمنا بإجراء تحليل بارامتري للمعاملات الرئيسية للتحفيز الضوئي. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام طريقة تخطيط التجارب لدراسة تأثير هذه المعاملات وتفاعلاتها باستخدام خطة عملية كاملة. أظهرت النتائج التي تم العثور عليها أنه تم إزالة أكثر من 90% من لون مياه الصرف الصناعي بجرعة محفز قدرها 1 غرام/لتر.

Tableau des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....1

Partie 01 : Synthèse bibliographique

Chapitre I : la pollution de l'eau et les colorants.....4

I.1.1 La notion de pollution.....4

I .1.2 La définition de la pollution de l'eau4

I .1.3 Les différents types de pollution de l'eau5

I.1.3.1 La pollution chimique :5

I.1.3.2 La Pollution physique :6

I.1.3.3 La pollution biologique6

I .1.4 Sources de la pollution.....7

I.1.4.1 Source industrielle :7

I.1.4.2 source agricole :7

I.1.4.3 Source urbain ;7

I.2.1 La définition des colorants8

I.2.2 Différents types des colorants8

I.2.3 Utilisations des colorants9

I.2.4 Les effluents industriels textiles qui ont été examinés.....9

Chapitre II : Adsorption et adsorbant13

II.1.1 Définition d'adsorption.....13

II.1.2 Type d'adsorption13

II.1.3 Mécanisme d'adsorption.....15

II.1.4 Isothermes d'adsorption.....16

II.1.5 Cinétiques d'adsorption18

II.2.1 Définition20

II.2.2 Propriétés et applications des zéolites21

Chapitre III : la photocatalyse et la photocatalyseur22

III.1.1 La photocatalyse22

III .1.1.1 Etapes de la photocatalyse22

III.1.2 La photocatalyse hétérogène.....22

III.1.2.1 Le Principe :	22
III.1.2.2 Le mécanisme de dégradation par photocatalyse hétérogène	23
III.1.2.3 Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	24
III.1.3 Cinétique de la réaction photocatalytique	25
III.1.4 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène ..	28
III.2.1 Le catalyseur	29
III.2.2 Le dioxyde de titane (TiO ₂)	29
III.2.2.1 Les propriétés cristallographiques de Tio ₂	30
III.2.2.2 Propriété électrique et optique de TiO ₂	31
III.2.3 Les avantages et les inconvénients	32
Partie 02 : l'expérimentale	
Chapitre IV: Matériel et Méthodes expérimentales	33
IV.1 Les produits et les solutions utilisés	33
IV.2 Les outils utilisent :	33
IV.3 L'expérience de la photocatalyse et de l'adsorption.....	36
IV.4 Analyse de paramètre physico-chimique	40
IV.5 Caractérisation de matériaux préparés ;	44
Chapitre V : RESULTATS ET DISSCUTIONS	49
V.1. Préparation des catalyseurs.....	49
V.2.Caractérisation des catalyseurs	51
V.2.1 Analyse par spectroscopie infra rouge (IR).....	51
V.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	52
V.3.Etude paramétrique de la dégradation du colorant (EV).....	53
V.3.1.Effet du pH initial	53
V.3.2. Le plan d'expérience.....	56
V.4.Etude cinétiques du colorant sur le matériau.....	59
V.4.1. Cinétique d'adsorption du colorant(EV) sur le matériaux	59
V.4.2. La photodégradation de la solution du colorant	61
CONCLUSION GENERALE	65

Liste des abréviations

- **V (L)** : est le volume de la solution traité
- **m (g)** ; est la masse de l'adsorbant utilisée
- **C0 (mg/L)** : représente la concentration initiale du polluant en solution (à t=
- **P** : la pression à l'équilibre
- **kAp (1-□)** : adsorbée par unité de temp
- **K** : La constante d'équilibre de la réaction
- **Ce**: Concentration en adsorbat à l'équilibre (mol.L-1) ou (mg.L-1)
- **Qe**: Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g-1) ou (mg.g-1)
- **Qmax**: Quantité maximale adsorbable par le catalyseur (mol.g-1) ou (mg.g-1)
- **KL**: Constante cinétique d'adsorption de Langmuir (L.mg-1.min-1)
- **qmax** : capacité maximale de sorption (mg/ Qt : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),
- **k1**: la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min-1
- **Qt** : la quantité adsorbée au temps t (mg/g),
- **α** : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min),
- **β** : la constante de désorption (g/mg),
- **t** : le temps de contact (min).
- **E** : énergie libre moyenne (J/mol).
- **Kt** : le coefficient de diffusion externe (cm/min),
- **kD□, :** la quantité désorbé
- **DRX**: analyse par diffraction des rayons X
- **UV** : Ultra-violet.
- **IR** : Infra Rouge Ki : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g/min^{0,5}),
- **Ci** : la constante du modèle de diffusion interne (mg/g),
- **C** : Concentration.
- **A** : Adsorption.
- **D.C.O** : Demande Chimique en Oxygène.
- **hν** : Energie des photons.
- **λ** : la longueur d'onde.
- **Ti**: TiO₂.
- **EV** : leffluent industriel de l'industrie de textile violette

Liste des figures

Figure (II.1) : La découverte initiale de la première zéolithe naturelle.....	20
Figure(III.1) :Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO ₂	23
Figure III.2 - Équations de formation des espèces réactives à la surface du TiO ₂	24
Figure III. 3 - Exemples de minéralisation par photocatalyse.....	24
Figure. III.4: Isotherme d'adsorption de premier type	25
Figure III.5: forme de Tio ₂	29
Figure (III.6) : Structures cristallines de TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutile, et (c) brookite[2].	30
Figure (IV.1): lampe UV	34
Figure (IV.2): la centrifugeuse (ROTOFIX 32 A)	35
Figure (IV.3) : Four électrique(Nabertherm)	35
Figure IV.4; montage de l'expérience de photocatalyse	36
Figure IV.5 ; montage de l'expérience d'adsorption.....	37
Figure (IV.6) : ph mètre (STARTER300)	41
Fuguer IV.7 : conductimètre (STARTER300C).....	41
Figure IV.8 : Spectrophotomètre AL200.....	42
Figure IV.9 : Réacteur thermique AL125.....	42
Figure IV.10: Appareil du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)...	44
Figure (IV.11) : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé lors de la manipulation.....	45
Figure I12: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).....	46
Figure (IV.13/ IV.14) : diffractomètre (PROTO).....	47
Figure (V.1) : ultrasons	49
Figure (V.2) : l'agitateur magnétique	50
Figure (V.3) : bain-marie	50
Figure (V.4) : produit finale	51

Figure (V.5) : Spectre FI-TR du photocatalyseur TiO ₂ –Zeolite.....	51
Figure (V.6) : Diagramme de diffraction des rayons X.....	52
Figure (V.7): Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption et la photocatalyse (D = 1g/L,T =25°C, F = 3, t = 3 heures)	53
Figure V.8 : dégradation de couleur en fonction de PH	55
Figure (V.9): spectres d'absorption.....	56
Figure V.10 : dégradation de couleur du plan d'expérience.....	58
Figure (V.11) : Les spectres d'absorption relatifs aux essais du plan d'expériences	59
Figure (V.12) : Cinétique de décoloration du rejet : D = 1, pH = 2, F= 1.....	60
Figure (V.13) : dégradation de couleur après l'adsorption D = 1, pH = 2, F= 1	61
Figure (V.14) : La photodégradation de la solution du colorant, D = 1 g/L.....	62
Figure V.15 : La photodégradation de la solution du colorant, D = 0.6 g/L	62
Figure V.16 : La photodégradation de la solution du colorant, D = 0.3 g/L.....	63
Figure V.17 : dégradation de couleur en fonction de C _m (0.3 g/l ;0.6 g/l ;1 g/l).....	63
Figure (V.18): Spectres d'absorption des solutions résiduelles après la photodégradation...	64

Liste des tableaux

Tableau .I.2 : Caractéristiques physico-chimiques d'effluent industriel violet (EV).....	10
Tableau II.1 : présente une comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique	14
Tableau III.1 : Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	24
Tableau III.2 : Comparaison des propriétés intrinsèques des principaux polymorphes de Tio2 [2].....	31
Tableau III.3 : caractéristique de Tio2	31
Tableau IV.1: solution et matières utilise.....	33
Tableau IV.2: préparation de mélange (EV +catalyseur).....	37
Tableau IV.3 : La méthode du plan d'expériences	38
Tableau IV.4 : temps spécifiés de prélèvement des échantillons.....	39
Tableau IV.5 : le jeu de tubes selon la plage de mesure nécessaire	42
Tableau V.1 : Paramètres expérimentaux et leurs niveaux	57
Tableau V.2 : Matrice d'expériences du plan factoriel complet.....	57
Tableau V.3 : Effets et coefficients du modèle.....	57
Tableau V. 4 : Analyse de la variance	58



Introduction général

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est le secret de la vie pour les humains et les autres êtres vivants. C'est le composant essentiel de chaque cellule vivante et sans lui, la vie ne serait pas possible. L'eau est utilisée dans de nombreux domaines de la vie quotidienne. Comme le dit le Coran dans la sourate des Prophètes, verset 30 : **(وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ)**, soulignant ainsi l'importance de l'eau comme source de vie.

Si l'environnement est le berceau de la vie, alors la première priorité est de le protéger de la pollution, qui est l'un des plus grands problèmes auxquels sont confrontés les êtres vivants et l'environnement, surtout après le développement technologique qui accompagne la vie contemporaine. La pollution se manifeste sous différentes formes, qu'il s'agisse de la pollution de l'air, de l'eau ou du sol, et elle résulte de l'intervention humaine ou des phénomènes naturels.

La pollution de l'eau est considérée comme l'une des formes les plus dangereuses de pollution en raison du rôle crucial de l'eau dans la vie quotidienne et de son importance fondamentale dans l'industrie. En effet, les différentes industries ont besoin de quantités massives d'eau, dont la qualité et la pureté varient, et qui doivent répondre à des spécifications particulières selon le type d'industrie [1]

L'Organisation mondiale de la santé estime que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement transmises par l'eau. Selon cette estimation, 400 millions de personnes souffrent constamment de gastro-entérites, 160 millions de personnes sont touchées par le paludisme et 30 millions de personnes sont atteintes d'onchocercose [2].

Le modèle de polluants utilisé dans cette étude est l'effluent industriel de l'industrie de textile violette (EV) et les analogues des transports qui ont été comparés en termes d'efficacité de photocatalyse entre le dioxyde de titane et la zéolithe.

Actuellement, il existe une grande variété de méthodes pour purifier l'eau, incluant des approches physiques, chimiques et biologiques. Parmi les techniques utilisées pour traiter les écosystèmes aquatiques, on peut citer la photocatalyse [3].

La photocatalyse est un processus d'oxydation avancée (POA) qui combine les radiations lumineuses avec un photocatalyseur. Ce processus a démontré son efficacité pour le traitement des polluants récalcitrants [4]. En effet, elle se présente comme une solution abordable pour dégrader les composés organiques, permettant ainsi leur minéralisation. Cette méthode, utilisant des semi-conducteurs comme catalyseurs sous l'irradiation lumineuse,

représente l'une des approches les plus performantes parmi les procédés d'oxydation avancée de type photochimique. Le dioxyde de titane a suscité un intérêt particulier dans la communauté scientifique en raison de ses caractéristiques et de ses applications. Voici quelques exemples d'utilisation :

1. ****Peintures et pigments**** : Le dioxyde de titane est utilisé comme agent blanchissant dans les peintures et les pigments, fournissant une couleur blanche brillante et aidant à améliorer la répartition des couleurs.
2. ****Crèmes solaires**** : Le dioxyde de titane est ajouté aux crèmes et aux produits de protection solaire pour ses propriétés de blocage des rayons ultraviolets.
3. ****Aliments et médicaments**** : Le dioxyde de titane est utilisé comme additif alimentaire (E171) dans certains produits alimentaires et médicaments pour améliorer l'apparence.

Les excellentes propriétés photocatalytiques de ces matériaux ont été largement étudiées, en particulier dans la dégradation des polluants présents dans les eaux usées colorées.

Le but de ce travail est de démontrer l'efficacité de la catalyse photocatalytique dans la dégradation des colorants textiles, en mettant particulièrement l'accent sur le bleu indigo.

Il vise également à développer un catalyseur photocatalytique basé sur l'oxyde de titane dopé au zéolithe et à établir une relation entre sa capacité d'adsorption et son activité de catalyse photocatalytique.

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en deux parties :

La première partie est destinée à une étude théorique, elle est divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre est concerné par des généralités sur la pollution de l'eau, les antibiotiques, les colorants, leur impact environnemental et les procédés de traitements ; on s'intéresse essentiellement à une description générale du colorant bleu indigo cible d'étude.
- Le deuxième chapitre offre des généralités sur les zéolites et l'adsorption ; complétant ainsi la compréhension théorique nécessaire à l'étude.
- Le troisième chapitre présente une vue d'ensemble de notre photocatalyseur, dioxyde de titane en mettant en lumière les méthodes d'élaboration de ces catalyseurs, le fonctionnement de la photocatalyse hétérogène, ses principes de base, ainsi que les

facteurs qui influencent son efficacité. Les avantages et inconvénients de ce processus sont également discutés.

La deuxième partie du manuscrit se concentre sur le volet pratique et elle est subdivisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre IV, décrit en détail le matériel utilisé et les méthodes expérimentales employées pour mener à bien l'étude. Il comprend les protocoles expérimentaux, les produits utilisés ainsi que les techniques de caractérisation.
- Le chapitre V présente les résultats de l'étude ainsi que leur interprétation. Cela inclut la préparation et la caractérisation des matériaux, l'analyse des effets des paramètres opérationnels sur la photocatalyse, ainsi que la modélisation de la cinétique de dégradation de leffluent industriel de l'industrie de textile violette (EV)

Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude, offrant ainsi une synthèse des découvertes et de l'implication.

Référence

[1];Zahra Ismail Hassan, Élimination des polluants de eau par phénomène ; adsorption, Mémoire présenté pour obtention du diplôme de baccalauréat, Irak, Université Al-Qadisiyah, 2017, p. 8- 9

[2] : Desjardins R. Le traitement des eaux, 2èmeEd, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 1997,p. 1-10.

[3]: Andreozzi R, Caprio V, Insola A & Marotta R. Advanced Oxidation Processes (Aop) for Water Purification and Recovery. Catal, Today 53(1):51-59, 1999.

[4] : Anne CARABIN, Traitement photocatalytique des eaux contaminés par des résidus médicamenteux, Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître es sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau, Université du Québec, 2014.

PARTIE 01 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : la pollution de l'eau et les colorants

Introduction

L'eau joue un rôle essentiel dans notre existence quotidienne, étant omniprésente dans toutes nos activités, de la cuisine aux diverses tâches ménagères telles que les lavages, en passant par l'évacuation des déchets dans les toilettes, les éviers et les baignoires. Elle est indispensable pour maintenir un environnement propre et hygiénique.

Avec le passage du temps, l'humanité est entrée dans l'ère industrielle et minière, découvrant des sources d'énergie comme le charbon et le pétrole, ainsi que les gaz et les déchets qui en découlent. De plus, l'homme a introduit de nombreux produits chimiques qui n'existaient pas naturellement dans l'environnement, comme les colorants industriels et les pesticides. Ainsi, un défi majeur auquel l'humanité moderne est confrontée est celui de la pollution [1].

I.1.1 La notion de pollution

La pollution est l'un des problèmes majeurs auxquels le monde est confronté actuellement, car elle se manifeste sous différentes formes, qu'il s'agisse de la pollution de l'air, du sol ou de l'eau. Il convient de mentionner que la pollution de l'eau est l'un des problèmes de pollution les plus graves en raison de son importance dans la vie quotidienne.

I.1.2 La définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau se réfère à une altération néfaste des caractéristiques physico-chimiques et biologiques, résultant directement ou indirectement des activités humaines, rendant ainsi ces ressources inadaptées à leur utilisation normale prévue. Ce phénomène peut impacter divers environnements tels que les fossés, les cours d'eau, les canaux, les lacs, les océans, ainsi que les nappes souterraines [3].

Cela se traduit également par une altération ou une détérioration de la qualité de l'eau, entraînant un dysfonctionnement de son écosystème, réduisant sa capacité à jouer son rôle naturel et la rendant impropre à l'utilisation par l'homme, les animaux, les plantes ou les organismes vivants qui habitent les zones aquatiques. En d'autres termes, elle perd beaucoup de sa valeur (3).

Souvent, différentes formes de pollution sont distinguées en fonction de la nature des agents polluants :

- La pollution physique.
- La pollution biologique.
- La pollution chimique.

I.1.3 Les différents types de pollution de l'eau

I.1.3.1 La pollution chimique :

a) La pollution industrielle :

Type de pollution est causé par le rejet, sans traitement, des déchets et des sous-produits industriels dans les cours d'eau, ce qui constitue un réel danger pour tous les éléments de l'environnement en raison de la présence de composés chimiques toxiques. Ce qui rend la situation encore plus préoccupante, c'est que la plupart de ces composés sont extrêmement stables et ont un impact à long terme [4] .

b) La pollution par les pesticides et les engrais agricoles :

L'enrichissement des sols pour intensifier l'agriculture par différentes catégories d'engrais et de pesticides est également à l'origine de la pollution chimique des sources et des nappes souterraines [5].

c) Les polluants organiques :

La plupart de ces substances proviennent de produits industriels résultant de l'activité humaine, notamment :

- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- Les composés polychlorés-biphényles.
- Les solvants chlorés.
- Les pesticides [6].

d) La pollution par les pluies acides :

Les pluies polluées par des gaz acides tels que le dioxyde de soufre et le dioxyde d'azote, qui se transforment en acide sulfurique et en acide nitrique, émis par les volcans et la combustion des carburants, retournent ensuite au sol et aux autres sources d'eau naturelle. Elles nuisent à tous les plans d'eau, en particulier ceux qui sont fermés, en augmentant leur acidité, ce qui affecte les organismes vivants qui y habitent. Ces pluies provoquent la dissolution de certains métaux lourds du sol, les transportant vers les lacs, les rivières et les eaux souterraines, causant ainsi des dommages aux êtres vivants [7].

I.1.3.2 La Pollution physique :

C'est un type de pollution qui entraîne la présence de particules de différentes tailles et matériaux dans l'eau, ce qui lui donne des caractéristiques de turbidité. De plus, il distingue entre les matériaux qui se déposent au fond (plus lourds que l'eau), ceux qui flottent à la surface (plus légers que l'eau), et ceux qui restent en suspension (de même densité que l'eau) [8].

a) La Pollution mécanique :

Il semble que vous parliez de la pollution résultant des déchets et des particules solides transportés par les eaux résiduaires industrielles (ERI) ainsi que par les eaux de ruissellement. Ces polluants peuvent inclure des éléments grossiers comme le sable, ainsi que des matières en suspension (MES). La présence de ces substances peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine, d'où l'importance de contrôler et de réduire cette pollution.

b) Les polluants nucléaires

Résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Ces polluants sont notamment une série d'éléments et des composés radioactifs y compris les éléments dérivés de l'uranium, le plutonium, le césium, et l'iode [9].

c) Les Pollution radioactive

La turbidité est causée par une concentration élevée d'éléments fins en suspension dans l'eau, tels que des particules de charbon et de silice, du sable, des limons, provenant soit des effluents industriels soit des eaux provenant de chantiers [10].

I.1.3.3 La pollution biologique

a) Les polluants biologiques :

Les humains sont les principaux responsables du dépôt de polluants biologiques sur la planète, notamment les contaminants fécaux, qui sont parmi les principales sources de pollution des eaux potables. En conséquence, les êtres humains et les animaux domestiques sont souvent exposés à des micro-organismes pathogènes. Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale, tels que les streptocoques et les Escherichia coli. De plus, la pollution virale de la biosphère peut

également avoir des conséquences dévastatrices, car il existe dix fois plus de virus sur Terre que de cellules vivantes [11].

I .1.4 Sources de la pollution

I.1.4.1 Source industrielle :

Les industries produisent une multitude de polluants avec une toxicité variable. La pollution industrielle englobe les particules solides en suspension, les sels dissous, les hydrocarbures, ainsi que les éléments traces ou micropolluants [12].

I.1.4.2 source agricole :

La pollution agricole est principalement due aux intrants agricoles tels que les engrais et les pesticides présents dans le sol sur de vastes étendues près des cours d'eau. Ce type de pollution a augmenté avec l'industrialisation avancée de l'agriculture. La concentration des exploitations agricoles entraîne un surplus de déchets animaux qui enrichissent les cours d'eau et les nappes phréatiques en composés azotés, favorisant ainsi une forme de pollution bactériologique. De plus, l'utilisation extensive d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) altère également la qualité des nappes phréatiques vers lesquelles ils se dirigent [13].

I.1.4.3 Source urbain ;

Ces eaux urbaines sont un mélange d'eaux usées contenant des déchets humains tels que l'urine, les matières fécales, les eaux de toilette et de nettoyage, ainsi que les eaux domestiques. Elles proviennent principalement des foyers, mais résultent également de la collecte des eaux usées des activités artisanales et commerciales, ainsi que du ruissellement des eaux de pluie dans les zones urbaines, où elles sont diluées [14].

Source microbiologique Les eaux usées renferment une diversité de microorganismes, y compris ceux excrétés avec les matières fécales. Cette population microbiologique comprend à la fois des organismes non pathogènes, constituant la flore intestinale normale, ainsi que des agents pathogènes. Ces microorganismes peuvent être catégorisés en quatre principaux groupes selon leur taille croissante : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes [15].

Historique des colorants

Les eaux usées contiennent divers microorganismes excrétés avec les matières fécales, y compris des virus, des bactéries, des protozoaires et des helminthes. Les colorants jouent un rôle significatif dans notre vie quotidienne et leur utilisation remonte à l'Antiquité, où ils étaient d'origine naturelle, dérivés des animaux, des plantes et des minéraux. Par exemple, les Égyptiens anciens ont créé des colorants minéraux tels que le bleu d'Alexandrie et le bleu égyptien. À partir du XVIIe siècle, les colorants organiques synthétiques ont commencé à se développer pour répondre aux besoins de l'industrie textile, un développement qui se poursuit encore aujourd'hui. Parmi les colorants historiques notables, on trouve la mauvéine découverte en 1856, le magenta en 1859 et la chrysoïdine en 1876 [20].

I.2.1 La définition des colorants

C'est une substance colorée qui peut se lier d'une manière ou d'une autre à la substance à teindre ou à colorer pour lui donner des couleurs vives, tout en la protégeant contre les rayons lumineux, l'oxygène, certains acides et bases, ainsi que pendant le lavage. Elle contient dans ses molécules des groupes qui lui donnent sa couleur appelés chromophores, ainsi que d'autres groupes qui lui permettent de se fixer appelés auxochromes. Ces groupes sont classés selon l'intensité de la couleur. De plus, les colorants se distinguent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible de 380 à 750 nm [21].

I.2.2 Différents types des colorants

Perkin a synthétisé le premier colorant artificiel, la mauvéine, en 1856, qui a été employée pour teindre la soie et le coton. À la suite de cette avancée, de nombreux autres colorants ont été créés et initialement nommés d'après des plantes (comme l'amarante, la fuchsine, la garance, la mauvéine, etc.), des minéraux (comme le vert de malachite, l'auramine, etc.), puis finalement selon leur composition chimique (tel que le bleu de méthylène, le violet de méthylène, etc.).

Aujourd'hui, les colorants sont classés en fonction de leur couleur, de leur marque commerciale, de leur méthode d'application et sont caractérisés par un code composé de chiffres et de lettres. Par exemple, B pour bleuâtre, R pour rougeâtre, Y ou G ou J pour jaunâtre. Cette classification est détaillée dans l'Index des Couleurs. De plus, les colorants largement utilisés dans l'industrie textile sont désignés par un code indiquant leur classe, leur teinte et un numéro séquentiel (par exemple, C.I. acid yellow1).

En général, la classification des colorants peut également se faire en fonction de leur composition chimique (comme les colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, etc.) ou de leur domaine d'application, ce dernier étant directement lié à l'intérêt que porte le fabricant pour les matières colorantes. Cette étude exposera les colorants utilisés dans les secteurs textile et alimentaire [22].

a) Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement :

- Les colorants à mordant
- Les colorants acides
- Les colorants directs (ou substantifs)
- Les colorants cationiques (ou basiques)
- -Les colorants azoïques insolubles [22]

b) Colorants utilisés dans l'alimentation

Les colorants alimentaires, classés parmi les additifs utilisés dans l'industrie alimentaire, servent principalement à améliorer l'aspect visuel des produits. Cependant, les fabricants ont remarqué leur impact sur l'attrait du produit et même sur la perception gustative. Malgré cela, les colorants sont souvent critiqués par le grand public, accusés de provoquer divers problèmes de santé comme des réactions allergiques, des troubles cutanés, des affections respiratoires, voire même des maladies plus graves comme le cancer. Les allergies aux colorants sont fréquemment signalées par les patients [23].

I.2.3 Utilisations des colorants

- Industrie textile.
- Industrie des matériaux plastiques et des peintures de construction.
- Industrie des produits cosmétiques.
- Industrie alimentaire (colorants alimentaires).
- Impression (encre et papier)[24].

I.2.4 Les effluents industriels textiles qui ont été examinés.

Les eaux usées traitées dans cette étude proviennent d'une usine textile locale située à environ 70 km de la capitale de la wilaya de Bejaïa, dans le nord-est de l'Algérie. Le processus de production textile dans cette usine comprend trois étapes principales : le filage, le tissage et la finition. L'étape de filage permet de convertir les matières premières en fils de

différents diamètres. Le tissage permet la formation du tissu (connu sous le nom de tissu brut) en assemblant les fils, et l'étape de finition comprend le lavage, la teinture du tissu brut et la formation du produit final.

Les eaux usées analysées dans cette étude ont été récupérées du département de finition. Les caractéristiques des eaux usées industrielles peuvent varier en fonction des colorants utilisés dans le processus de fabrication. Dans cette étude, des échantillons ont été collectés tout au long du mois de février 2023, où les eaux usées générées étaient colorées en violet (appelées par la suite effluent industriel de l'industrie de textile violette (EV))

Les eaux usées collectées ont été homogénéisées et soumises à une analyse pour déterminer le pH, la température, les matières solides dissoutes (à l'aide du multi paramètre Hanna HI9829), ainsi que la turbidité (mesurée à l'aide du turbidimètre Hanna HI93703). De plus, la demande chimique en oxygène DCO a été déterminée (conformément à la norme ISO 6060:1989) ainsi que les matières en suspension (mesurées à l'aide du spectrophotomètre WTW PhotoLab 6100 Visible). Ensuite, les échantillons ont été conservés dans un réfrigérateur à une température de 4°C pour une utilisation ultérieure.

Tableau .I.2 : Caractéristiques physico-chimiques d'effluent industriel violet (EV)

Paramètre	Effluent violet (EV)	Norme algérienne * N° 06-141, 2006 [260]	Spécifications internes de l'usine textile	Norme de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [233]
Température (°C)	17,31	35	<30	/
PH	9,24	6,0-9,0	6,5-8,5	6,5-8,5
Turbidité (FTU)	8,09	—	—	—
DCO (mg O2/L)	115	300	120	<90
Matières en suspension (mg/L)	45,00	40	40	<20

Matières	1397,00			
solides		—	—	—
dissoutes				
totales (TDS)				
(mg/L)				
Matières	1442,00	—	—	—
solides totales				
(mg/L)				

Conclusion

Les déchets industriels issus des usines de textile, de teinture et d'autres secteurs sont largement reconnus pour leur contenu important en colorants, substances chimiques actives et sels solubles, qui ont des répercussions environnementales graves. De nombreux pays entreprennent des études visant à traiter ces déchets et à extraire les colorants avant leur rejet dans les cours d'eau. Les recherches ont mis en lumière différentes méthodes de traitement, incluant des approches biologiques (aérées et non aérées), chimiques (comme l'échange d'ions, l'oxydation par l'oxygène et l'ozone) et physico-chimiques (comme la séparation par membranes, la coagulation, la floculation et l'adsorption)[26][27].

Référence

- [1] : A. Al-Soruri, Introduction à la chimie de la pollution de l'environnement, Dar Hamed pour l'édition et la distribution, Jordanie
- [2] (Schmitzberger K ,(2008).la prévention des pollution ,la pollution de l'eau ,édition agence de l'eau,rhin-meuse,p127-130
- [3] : F.M. Mouslihi, Géographie de la santé et médicale, Dar El-Majid pour la publication et la distribution, Le Caire.
- [4] : Ibrahim Al-Aabid, Traitement des eaux usées de la région de Touggourt à l'aide de plantes épuratrices locales, Thèse de doctorat, Ouargla, Université Kasdi Merbah, 2015, p. 5.
- [5] : FATIMA-ZOHRA MEZAH Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-g
- [6] : Atiya Jamal, Élimination de la pollution organique des eaux usées de la région de l'Oued en utilisant des minéraux argileux, Thèse de doctorat, Ouargla, Université Kasdi Merbah, p.35,36,24.
- [7] : F. Ramade, Élément d'écologie appliquée, Editions Mc Graw-Hill, 1982 , 452P
- [8] : Bouziani M. (2000)- L'eau de la pénurie aux maladies. Edition ibn-Khaldoun. Oran. 247p [3] Mizi. A. (2006).Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de bejaia e
- [9] : Balouki Karima.Etude de la Qualité Physico-chimique et Biologique de trois Sources dans la Région de Midelt (Haut Moulouya).Mémoire de magister. Faculté des Sciences et Techniques.2012.74p.
- [10] : Aminot; A; Guillaud, J .F. 1993 : Spéciation du phosphore et apports en baie de seine orientale, IFREMER, Océanologie acta, Vol 16, N°5-6, pp 617-623.
- [11] : GAAMOUNE Sofiane. Le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux, Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas -Sétif. Département de Biologie ; 2010.
- [12] Zeghoud Mohamed Seifeddine , (2014), Etude de système d'épuration des eaux usées Urbaines par lagunage naturel de village de Méghibra. Mémoire de Master. Université d'El-Oeud.
- [13] A.H. Meniai, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels, These de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2017
- [14] : Y. Zidane, Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables, Memoire de Master, Université Mouloud Mammeri,2014 .
- [15] : Dixon, B.A. 2001. The biology of antibiotic resistance. World Aquaculture 32(4): 63-65, December 2001
2 M.R.Christie: ColourChemistry; A BriefHistorical Perspective; RSC (2007)
- [16] : Olivier Legrand, Implication du pharmacien hospitalier dans la série en charge des infections à bactéries multirésistantes : Revue de pertinence des prescriptions de PIPERACILLINE/TAZOBACTAM et épargne des antibiotiques à large spectre au centre hospitalier d'Aubagne, thèse doctorat Université d'Aix-Marseille, 2017.
- [17] : -Rana M, Akhtar N, Rahman S, Jamil HM, Asaduzzaman SM (2017) Extraction of Hydroxyapatite from Bovine and Human Cortical Bone by Thermal Decomposition and Effect of Gamma Radiation: A Comparative Study. Int J Complement Alt Med 8(3): 00263. DOI: 10.15406/ijcam.2017.08.00263.
- [18] : .Benamraou, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014

- [19] : Faria P. C. C. Pereira M. F. R., Orfão J. J. M., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research* 38, 2043-2052, 2004.
- [20] : M.R.Christie: *Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective*; RSC (2007)
- [21] : H. Sahraoui, H. Yahia mohammed, Etude de la dégradation du colorant bleu de méthylène par l'électrocoagulation, *Mémoire de Master*, Khemismiliana, Université Djilali Bounaama, 2018.
- [22] : Aliouche.S, Etude de l'alimentation d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieux aqueux , *Mémoire en magister*, Université Mentouri - Constantine.(2007).
- [23] : Lemoine.A,et Tounian.P , Allergie aux colorants alimentaires : une pathologie à évoquer avec parcimonie. *Revue française d'allergologie*, Elsevier, 2018, 58 (7), pp.506-512
- [24] : M.N Crepy, *Dermatoses professionnelles aux colorants*, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital cochin, 2004.
- [25] : Huang, Y.; Zhu, J.; Liu, H.; Wang, Z.; Zhang, X. Preparation of porous graphene/carbon nanotube composite and adsorption mechanism of methylene blue. *SN Applied Sciences* 2019, 1, 37.
- [26] Mirada Issa, Mohammed Shahir Hashem, Mohammed Ali Al-Munjed, et François Qurah Beit. "Élimination des colorants des eaux usées industrielles des usines textiles par la technique de décomposition photo-catalytique - Partie II." *Revue de l'Université de Damas pour les sciences fondamentales*, Volume 20, Numéro 1, 2004-2003.
- [27] N. Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique, *Mémoire de magister*, Souk-Ahras, université Mohamed Cherif Massaadia, 2013-2014.

Chapitre II : Adsorption et adsorbant

II.1 Généralité sur l'adsorption

II.1.1 Définition d'adsorption

Pour la première fois, Kayser a introduit le concept d'adsorption en 1881 afin de distinguer entre la condensation du gaz à la surface et une absorption du gaz, un processus où les molécules de gaz pénètrent dans la masse. La mise en adsorption à l'interface Il s'agit d'un phénomène physique ou chimique qui consiste à fixer des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux à la surface d'un solide. Ce phénomène est influencé par cette interface ainsi que par les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbât. Cette manifestation est due à la présence de forces à la surface du matériau, qu'elles soient de nature physique ou chimique. Deux types d'adsorption sont entraînés par ces forces, à savoir la chimisorption et la physisorption [5].

II.1.2 Type d'adsorption

En se basant sur les interactions existantes entre l'adsorbat et l'adsorbant, on peut identifier deux catégories d'adsorption.

a) La physisorption (adsorption physique)

L'adsorption physique est un processus réversible qui se produit lorsque les molécules d'adsorbant présentes sur la surface du solide sont attirées par les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, y compris les forces dites de Van Der Waals qui ne détruisent pas l'individualité des molécules. Lorsqu'elles sont actives, elles sont représentées par des énergies faibles, d'environ quelques kilojoules par molécule. Il s'agit principalement de la condensation de molécules sur la surface du solide, ce qui est favorisé par une diminution de la température [6].

b) La chimisorption (adsorption chimique)

La durée de rétention est longue dans ce genre d'adsorption. Une interaction chimique se crée entre la substance adsorbée et l'adsorbant, qui est le résultat d'un transfert ou d'une mise en contact.

Il existe un partage d'électrons entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat.

Les molécules subissent des transformations, libérant une énergie allant de 40 à 200 KJ/Mol.

En règle générale, le processus est indéfini, il est donc impossible de récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale après une désorption. Comme chimisorption exige une énergie d'activation, la chaleur a un impact positif sur la vitesse du processus.

Néanmoins, grâce au principe de Le Chatelier – Van't Hoff, une température basse favorise quantitativement l'adsorption car l'adsorption physique et chimique sont toutes deux exothermiques [6].

Tableau II.1 : présente une comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [6].

Propriété	La physisorption	La chimisorption
Types des liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de la Procédure	Faible en comparaison avec la température d'ébullition de l'adsorbât.	-Haute par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbât
Diversité des molécules	Les molécules sont préservées de leur individualité.	L'indivision des molécules est détruite.
Désorption	Facile	Difficile
La cinétique	Rapide et sans tenir compte de la température.	Très lentement
La chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole

Mise en jeu de l'énergie	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

II.1.3 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est souvent causé par diverses forces physico-chimiques qui se manifestent à l'interface entre le solide et le liquide, tels que :

- Les forces de van der Waals : une attraction dipôle-dipôle causée par des perturbations électriques de faible intensité entre les atomes ou les molécules. Ce genre d'attraction joue un rôle crucial dans l'adsorption des substances organiques.
- Les forces coulombiennes : sont des forces électrostatiques qui se manifestent entre une surface chargée et une autre charge. Le pH peut entraîner une substitution isomorphe ou une protonation ou une déprotonation des groupes fonctionnels de surface, ce qui peut entraîner une charge de surface. On observe principalement ce type de forces lorsqu'il s'agit d'adsorber des ions inorganiques et des molécules organiques ionisées.
- Les interactions hydrogène : il s'agit d'une interaction entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, S, Cl).
- Les interactions hydrophobes : se rapportent aux molécules non polaires. La nature précise de cette interaction d'adsorption demeure incertaine. Certaines études suggèrent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans avoir de concurrence avec les molécules d'eau. Certains estiment qu'il s'agit d'un simple événement.

Partition. Il est courant que les composés apolaires se propagent de la phase aqueuse vers les sites hydrophobes de la surface des adsorbants [1][2].

II.1.4 Isothermes d'adsorption

Le graphique de l'isotherme d'adsorption illustre la quantité adsorbée par unité de masse ou par unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre.

Les interactions adsorbant/adsorbat peuvent être caractérisées grâce à cette représentation, qui examine l'impact de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

L'équation suivante permet de calculer la quantité adsorbée par unité de masse :

$$q = (C_i - C_e)V/m$$

Avec

- C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l)
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)
- q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).
- V : le volume de soluté en litre (L)
- m : masse d'adsorbant en gramme (g)

Différents modèles mathématiques ont été créés afin de caractériser les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans le cadre de notre recherche, nous avons utilisé deux modèles empiriques les plus couramment utilisés. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Dans la majorité des cas, ces deux modèles offrent une représentation précise des isothermes d'adsorption.

a) Modèle de Freundlich

Selon le modèle de Freundlich, la surface de l'adsorbant est hétérogène, ce qui entraîne une distribution énergétique inégale des sites d'adsorption sur cette surface [3].

L'équation suivante exprime la forme non linéaire de ce modèle :

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec

- K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;
- C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg/L ;

- $1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption ;
- q : quantité d'adsorption en mg/g ;

On peut calculer les constantes K_f et $1/n$ en utilisant la forme linéaire suivante :

$$\log(q) = \log(K_f) - \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Une valeur élevée de K_f indique que la capacité d'adsorbant de la phase solide est considérable. Si la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, cela signifie que le processus d'adsorption est bénéfique.

b) Modèle de Langmuir

Les approximations du modèle de Langmuir sont les suivantes [3] :

- La surface de l'adsorbant est idéalement homogène, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption présentent les mêmes caractéristiques d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interaction entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est restreinte à la monocouche.

L'équation suivante exprime le modèle de Langmuir :

$$q = \frac{K_L M C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec

- K_L : constant de Langmuir
- M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g)

On peut calculer les deux constantes K_L et M en utilisant la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M}$$

II.1.5 Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est utilisée pour évaluer le temps requis pour établir un équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle donne également une vision du processus d'adsorption et du transfert entre les deux phases liquide et solide. Différentes approches cinétiques ont été élaborées afin de décrire la vitesse d'adsorption et de préciser la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans cette étude, nous avons choisi deux modèles cinétiques pour analyser le comportement cinétique des polluants présents à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo-premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre.

a) Modèle cinétique du pseudo premier ordre

La proposition de ce modèle cinétique de Lagergren suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t [4]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Avec

- q_t : concentration d'adsorption à l'instant t en mg/g ;
- q_e : concentration d'adsorption à l'équilibre en mg/g.
- K_1 : Vitesse constante de premier ordre (min⁻¹) ;

$$\log(q_e - q_t) = \log q - \frac{K_1}{2.303}t$$

La quantité adsorbée à l'équilibre **q_e** et la constante de vitesse **K_1** peuvent être calculées en utilisant la pente et l'ordonnée initial.

b) Modèle cinétique du pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption est caractérisée par ce modèle qui admet une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [4].

La cinétique du pseudo-second ordre est représentée par l'équation ci-dessous

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Avec une vitesse du pseudo-second ordre constante de K_2 (g. mg⁻¹. min⁻¹).

Une fois intégrée, l'équation 8 se transforme en :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Il est possible de calculer la quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t .

II.2 Généralité sur l'adsorbat

Historique

La première découverte des zéolites remonte à 1756, lorsque le minéralogiste suédois Cronstedt remarqua que le minéral stilbite semblait bouillir lors du chauffage. Il suggéra alors l'utilisation du terme « zéolite », qui est dérivé du grec « zéo : bouillir » et « lithos : pierre ». Actuellement, ce mot peut également être écrit comme « zéolite » qui est plus proche du terme utilisé en anglais [7].

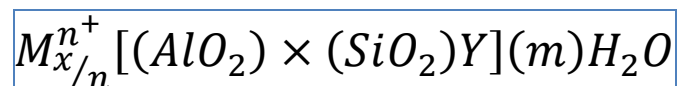


Figure (II.1) : La découverte initiale de la première zéolithe naturelle

II.2.1 Définition

Les zéolites sont des composés cristallins et poreux d'aluminosilicates, qui sont issus de l'enchaînement de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Des atomes d'oxygène sont liés entre ces tétraèdres.

Cela entraîne la formation de réseaux cristallins de taille uniforme. L'oxygène neutralise la charge globale négative induite par le cation compensateur $[\text{Mn}^+]$. Les zéolites ont la formule brute suivante [8]:



M est un cation échangeable de valence n, qu'il soit métallique-alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition, dont la structure tridimensionnelle est constituée d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , reliés entre eux par les ions $-\text{O}_2$ en suivant les règles suivantes [8]:

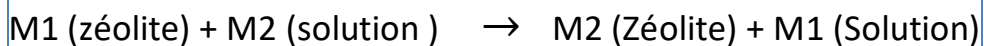
- Tout sommet d'un tétraèdre appartient également à un autre tétraèdre
- Un tétraèdre donné ne peut partager qu'un seul sommet avec un autre tétraèdre
- Deux (ou plus de deux) tétraèdres d' AlO_4 ne peuvent pas être voisins: règle de Loewen Stein

II.2.2 Propriétés et applications des zéolites

Les zéolites sont largement utilisées dans différents secteurs industriels tels que la catalyse, l'adsorbant et le tamis moléculaire en raison de leur stabilité chimique et thermique, de leur large capacité de sorption, de leur capacité d'échange cationique (CEC) et de leurs surfaces spécifiques élevées [9][10].

La capacité cationique d'échange (CEC) est une caractéristique essentielle des zéolites. La CEC est due à la présence dans la structure des zéolites de cations d'éléments alcalins et alcalino-terreux, communément désignés sous le nom de cations échangeables (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc.), dont les liaisons sont assez faibles. Lorsque les zéolites entrent en contact avec des solutions d'ions saturants telles que NH_4^+ , ces cations sont aisément échangés.

La description de la réaction d'échange entre une zéolite et une solution ionique est la suivante :



Ainsi, M1 correspond au cation échangeable présent dans la zéolite et M2 correspond à l'ion échangeable présent en solution.

Ainsi, l'emploi des zéolites en tant que membranes présente un intérêt majeur en raison de leur pore homogène et de leur sélectivité des molécules, ce qui permet de réaliser des séparations entre liquide et gaz. L'utilisation des zéolites dans des conditions de température critique et dans des solvants organiques est possible grâce à leur stabilité thermique et chimique.

Les propriétés catalytiques des zéolites sont intéressantes en tant que membranes catalytiques [11]

Référence

- [1] : Dzombak DA, Luthy RG: Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. Soil Science 1984;137:292-308.
- [2] : Chiou CT, Peters LJ, Freed VH: A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. Science 1979;206:831-832.
- [3] : Freundlich H: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann,Leipzig, 1906.
- [4] : Lagergren S: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens 1898;Handlingar 24 1–39
- [5] : BENAMRAOUI F. élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif 2014.
- [6] : SEKIRIFA M. Étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba 2012/2013
- [7] : FARDJAOUI Nor-El-Houda. Thèse de Doctorat-Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine)
- [8] : Lee, S.-W., et al., Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and toluene. Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 25(5) 2008. p. 1154-1159
- [9] : H. He, S. Xu, R. Han, Q. Wang, Nutrient sequestration from wastewater by using zeolite Na-P1 synthesized from coal fly ash., Environ. Technol. 3330 (2016) 1–8
- [10] : I. Majchrzak-Kucęba, W. Nowak, A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolites synthesized from fly ash, Thermochim. Acta. 437 (2005) 67–74.
- [11] : C. Algieri, A. Comite, G. Capannelli, Zeolite membrane reactors, Handbook. Membr. React. (2013) 245–270.

Chapitre III : la photocatalyse et la photocatalyseur

III.1. Généralité sur la photocatalyse

III.1.1 La photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide [7].

III .1.1.1 Etapes de la photocatalyse

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut être divisé en cinq étapes distinctes, similaires à tout procédé de catalyse hétérogène :

1. Le transfert des réactifs depuis la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. L'adsorption d'au moins un réactif sur la surface du catalyseur.
3. Les réactions se produisant dans la phase adsorbée.
4. La désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
5. Le transfert de ces produits depuis la région de surface vers la phase fluide.

(J.M. Herrmann, 1999)[8].

III.1.2 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un domaine d'étude récent, où le terme "hétérogène" indique que le catalyseur est solide tandis que le milieu réactionnel peut être gazeux, liquide, voire aqueux [9].

III.1.2.1 Le Principe :

La photocatalyse hétérogène repose sur l'interaction des photons avec un semi-conducteur, absorbant des photons d'énergie suffisante pour permettre le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ce processus crée des lacunes électroniques, ou des trous, dans la bande de valence, formant ainsi un système oxydoréducteur. Sous réserve d'une durée de vie suffisante, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électrons, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons. Ces réactions, si elles se produisent avant que les transferts électroniques inverses ne se produisent, conduisent à des transformations chimiques photocatalytiques (Figure III. 1) [7].

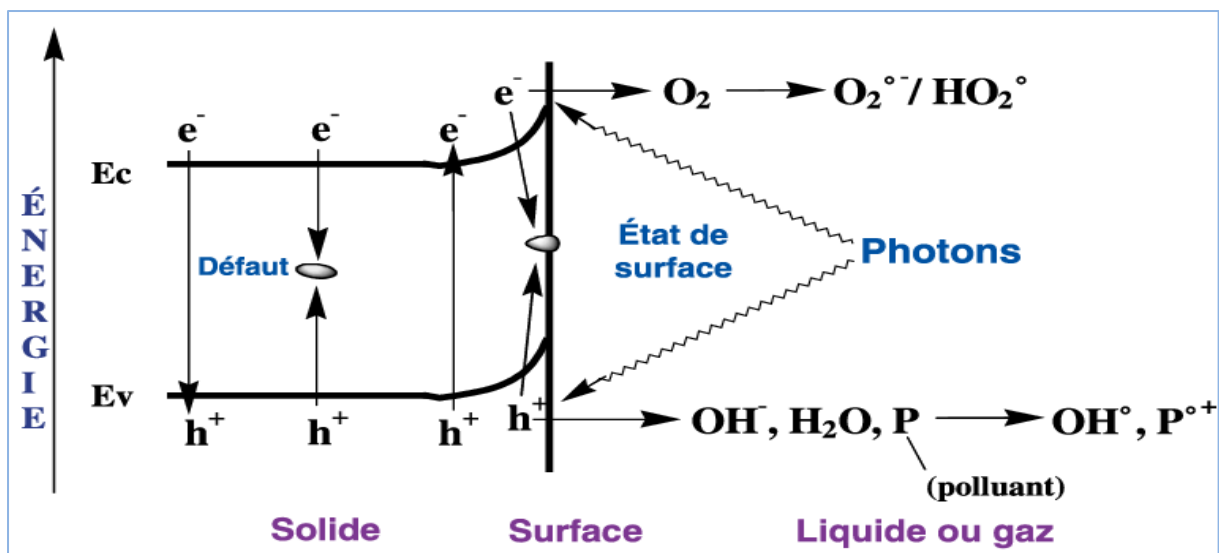


Figure III. 1 :- Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO_2 .

III.1.2.2 Le mécanisme de dégradation par photocatalyse hétérogène

Comme l'oxygène moléculaire O_2 est généralement le principal accepteur d'électrons, il peut être réduit en radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou, selon le pH, en radical hydroperoxyle $\text{HO}_2^{\bullet}$ ($\text{pK}_a = 4,7$). Bien que moins réactifs que le radical hydroxyle $\text{HO}^{\bullet}$ vis-à-vis des composés organiques, ces radicaux peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle $\text{HO}^{\bullet}$ par des réductions successives. La formation la plus directe du radical hydroxyle $\text{HO}^{\bullet}$ se produit généralement par l'oxydation par un trou d'eau H_2O ou d'un ion OH^- adsorbés. Ce radical, très réactif mais peu sélectif, attaque la plupart des molécules, produisant ainsi d'autres radicaux qui réagissent avec l'oxygène O_2 . De plus, les composés organiques P, ayant un potentiel d'oxydoréduction supérieur à EV, peuvent agir comme donneurs d'électrons, conduisant souvent à la formation d'un radical cation $\text{P}^{\bullet+}$ (figures 2 et 3). Ce dernier peut ensuite réagir avec diverses substances telles que l'eau H_2O , le superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ et l'oxygène O_2 , voire perdre un proton s'il est très acide. Enfin, les cations en solution aqueuse et certains composés organiques tels que le CCl_4 ou d'autres halométhanés peuvent être réduits si leur potentiel d'oxydoréduction est inférieur à EC [7].

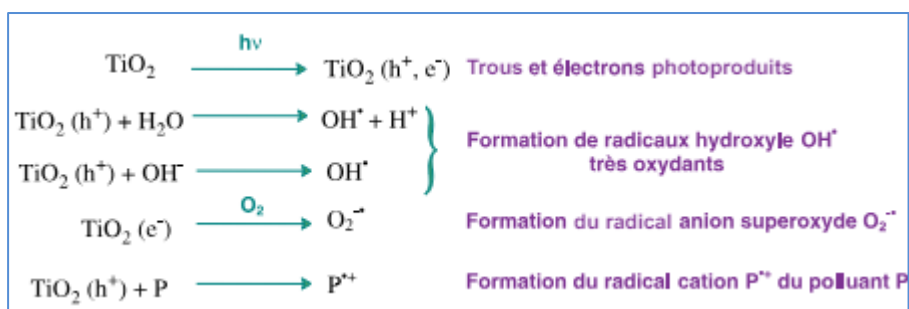


Figure III.2 - Équations de formation des espèces réactives à la surface du TiO_2 .

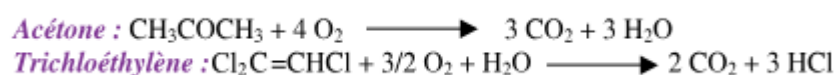


Figure III. 3 - Exemples de minéralisation par photocatalyse.

Ces échanges d'électrons variés sont fondamentaux pour les transformations chimiques des composés et des microorganismes adsorbés ou déposés sur le semi-conducteur. Dans la plupart des contextes de dépollution, l'objectif ultime souhaité est la minéralisation des polluants, pour autant que cela reste économiquement viable [7].

III.1.2.3 Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Le tableau suivant résume les principaux facteurs qui affectent le processus de dégradation catalytique d'un polluant [10].

Table III.1 : Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Le pH.	Les composés organiques ionisés subissent une dégradation photo-catalytique qui est fortement influencée par le pH. Le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation du pH
La concentration initiale de polluant	Une concentration initiale élevée de polluant diminue l'efficacité de la dégradation photo-catalytique.
L'intensité lumineuse	Une intensité lumineuse élevée peut diminuer l'efficacité de la dégradation photo-catalytique.

La température	Une diminution de la température favorise l'adsorption des polluants.
La turbidité	Une augmentation de la turbidité peut réduire la pénétration de la lumière, alors qu'une faible turbidité favorise la photocatalyse.
La masse du catalyseur	La masse optimale du catalyseur doit être choisie pour assurer une absorption efficace des photons.

III.1.3 Cinétique de la réaction photocatalytique

a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood « L-H »

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption sur la surface du matériau est constant et que chaque site peut adsorber une seule particule (adsorption en monocouche). De plus, on ignore les interactions entre les particules adsorbées, ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption uniforme [11].

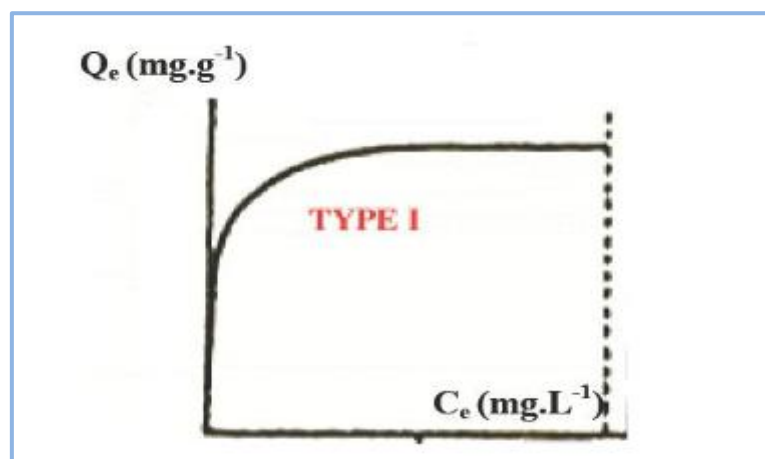


Figure. III.4: Isotherme d'adsorption de premier type

En supposant que θ représente le taux de recouvrement à la surface du photocatalyseur, on peut exprimer la vitesse de la manière suivante :

$$r = K\theta \quad \dots\dots (III.1)$$

k : étant la constante de la vitesse de réaction ;

Et si on a :

$$r_a = K_a C(1 - \theta) \text{ et } r_d = K_d \theta \quad \dots\dots (III.2)$$

Avec:

r_a et r_d : La vitesse d'adsorption et la vitesse désorption ;

K_a et K_d : La constante de la réaction d'absorption et de désorption.

On aura donc :

$$\theta = \frac{K_a C}{K_d + K_a C} = \frac{KC}{1 + KC} \quad \dots\dots (III.3)$$

Avec :

$K = \{K_a/K_d\}$: la constante d'adsorption ;

Et finalement :

$$r = \frac{K KC}{1 + KC} \quad \dots\dots\dots (III.4)$$

Le modèle précédemment décrit ne peut être utilisé que lorsque la solution ne contient qu'une seule espèce. Dans la plupart des cas, la dégradation d'un polluant par photocatalyse produit des intermédiaires qui, à leur tour, subissent une dégradation par photocatalyse. Ainsi, le système sera composé de différentes espèces concurrentes en ce qui concerne l'adsorption et la dégradation sur le photocatalyseur.

Pour remédier à cette situation, deux méthodes sont généralement employées :

- a) Une approche consiste à surveiller au fil du temps le TOC (carbone organique total), qui se présente généralement comme une réaction d'ordre zéro ou de premier ordre, plutôt que de suivre la dégradation du polluant primaire et de ses intermédiaires successifs selon son mécanisme réactionnel [11].

Ainsi on a [11-12] :

$$r_{\text{TOC}} = - \frac{d[\text{TOC}]}{dt} = \frac{a_1[\text{TOC}]}{a_2 + a_3[\text{TOC}]} \dots\dots\dots(\text{III.5})$$

Avec :

a1, a2, a3 : Des constantes empiriques,

L'intégration de l'équation précédente, donne ces constantes :

$$\frac{a_2}{a_1} \ln \left(\frac{[\text{TOC}]_0}{[\text{TOC}]} \right) + \frac{a_3}{a_1} ([\text{TOC}]_0 - [\text{TOC}]) = t \dots\dots\dots(\text{III.6})$$

b) Lorsque les espèces intermédiaires, qui s'adsorbent et réagissent sur la surface du TiO₂, sont prises en compte, l'application d'un modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) étendu devient envisageable. Cette approche suppose [13-14] :

- L'absence de photolyse
- Le produit final est du dioxyde de titane sans produits adsorbés
- Toutes les espèces issues de la dégradation s'adsorbent sur le photocatalyseur
- La réaction photocatalytique est en équilibre dynamique

Ainsi, on peut formuler la cinétique de dégradation d'un composé quelconque soumis à un processus photocatalytique de la manière suivante :

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} = \frac{K_i^k K_i^A C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j^A C_j} \dots\dots\dots(\text{III.7})$$

Avec :

- **r_i** : La vitesse de réaction du composé [mol/gcat.min]
- **K_i^k** : La constante de réaction cinétique [mol/gcat.min]

- K_i^A : La constante d'adsorption [L/mol]
- C_i : La concentration en polluant primaire
- C_j : La concentration des espèces présentes dans la solution

III.1.4 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

a) Les avantages de la photocatalyse

- Installation facile et dégradation efficace des composés organiques
- Absence d'additifs chimiques
- Possibilité de fonctionnement à température ambiante
- Efficace pour les faibles concentrations de polluants
- Minéralisation complète des polluants organiques
- Dégradation performante des composés organiques

b) Les inconvénients de la photocatalyse

- Efficacité et durée de vie de la lampe restreintes.
- *Limitation due au transfert de masse.*
- Encrassement des filtres.
- Nécessité de récupérer le photocatalyseur après la réaction [15].

III.2 Généralité sur la photocatalyseur

III.2.1 Le catalyseur

Un catalyseur est un élément qui accélère une réaction chimique, généralement possible sur le plan thermodynamique mais très lente sur le plan cinétique, voire impossible, sans subir de modifications lui-même [9].

Un catalyseur solide est soumis à la règle en cinq étapes du génie chimique [9] :

1. transfert des réactifs dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) ;
2. adsorption des réactifs à la surface du catalyseur ;
3. réaction en phase adsorbée (à la surface du catalyseur) ;
4. désorption des produits finals ;
5. évacuation de ces produits.

III.2.2 Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane (TiO₂) est l'un des meilleurs photocatalyseurs car il est biologiquement et chimiquement inerte. Grâce à son intervalle d'énergie de bande de transition UV proche, il est non toxique, peu coûteux, très actif et stable dans l'eau, ce qui le rend sûr à manipuler, il existe sous forme de poudre inodore de couleur blanche (figure III.5) ou se forme de cristal massif [1].



Figure III.5: forme de Tio₂

III.2.2.1 Les propriétés cristallographiques de TiO_2

Le titane appartient au groupe IVA des éléments et, comme de nombreux autres métaux, est capable de former une large gamme d'oxydes. Le dioxyde de titane (titane) existe dans trois phases cristallines courantes : le rutile, qui est la phase thermodynamiquement stable, et les phases métastables anatase et brookite. L'anatase et le rutile ont des applications plus étendues car ils sont plus stables que la brookite (Figure 1). Dans les trois formes, les atomes de titane (Ti^{4+}) sont coordonnés à six atomes d'oxygène (O^{2-}), formant des octaèdres " TiO_6 ". L'anatase et le rutile ont une géométrie tétragonale, contrairement à la brookite, qui a une géométrie orthorhombique. Dans le rutile, l'octaèdre " TiO_6 " est légèrement déformé, tandis que l'anatase se compose d'unités octaédriques fortement déformées. Dans la structure rutile, chaque octaèdre est entouré de dix octaèdres voisins ; en revanche, dans le polymorphe anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit voisins. Les distances interatomiques diffèrent également entre les polymorphes. Pour l'anatase, par rapport au rutile, les distances Ti-Ti sont plus longues et, au contraire, les distances Ti-O sont plus courtes. Ces différences dans les structures de réseau entraînent des densités de masse et des structures de bande électronique différentes entre les deux formes de TiO_2 . En raison de ses propriétés intrinsèques, la phase anatase est la plus intéressante pour les applications. [2]

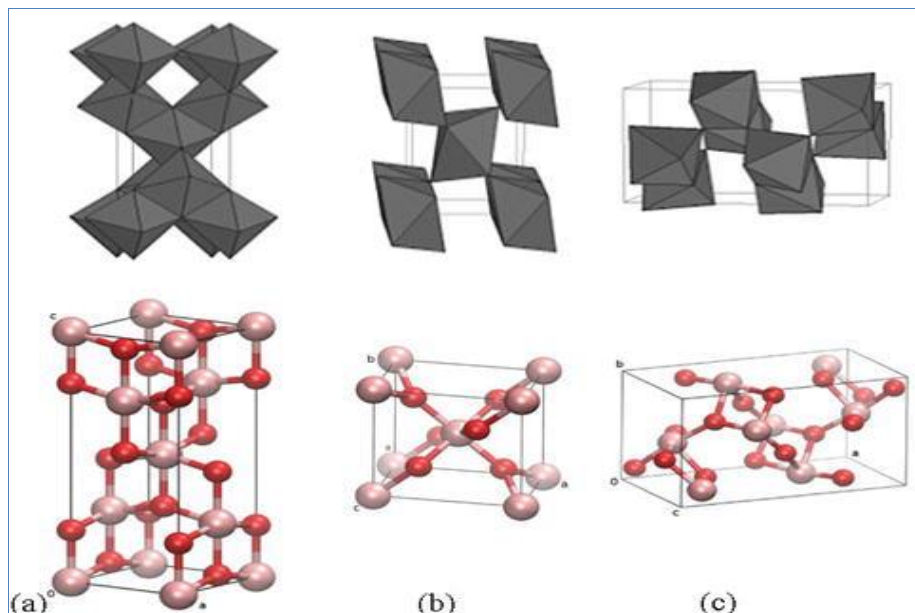


Figure (III.6) : Structures cristallines de TiO_2 : (a) anatase, (b) rutile, et (c) brookite[2]

Tableau III.2 : Comparaison des propriétés intrinsèques des principaux polymorphes de TiO_2 [2].

<i>Propriété</i>	<i>Anatase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Brookite</i>
<i>Indice de réfraction</i>	2.52	2.72	2.63
<i>Constante diélectrique</i>	31	114	
<i>Structure cristalline</i>	<i>Tétragonale</i>	<i>Tétragonale</i>	<i>Orthorhombique</i>
<i>Groupe d'espace</i>	<i>$I4_1/amd$</i>	<i>$P4_2 / mnm$</i>	<i>Pbca</i>
<i>Constante de réseau (Å)</i>	$a = b = 3784$ $c = 9515$	$a = b = 4593$ $c = 2959$	$a = 9184$ $b = 5447$ $c = 5145$
<i>Molécule/cellule</i>	4	2	8
<i>Volume (Å³)</i>	136.25	62.07	257.38
<i>Densité(g cm³)</i>	3.79	4.13	3.99

III.2.2.2 Propriété électrique et optique de TiO_2

Le TiO_2 est considéré comme un semi-conducteur ayant une bande interdite (band-gap) assez large. Cependant, la transition directe vers l'état d'énergie la plus basse n'est pas permise en raison de contraintes de symétrie. Ainsi, les bandes interdites du rutile, de l'anatase et de la brookite sont indirectes, avec des valeurs respectives de 3,0 électron-volts (411 nanomètres), 3,2 électron-volts (384 nanomètres) et 3,10 électron-volts (400 nanomètres).[3] Ces caractéristiques optiques, en plus de son innocuité, font du TiO_2 un choix idéal comme écran solaire protecteur contre les rayons UV dans les crèmes solaires, en raison de la concordance des transitions photoniques avec les rayons UV. En outre, le TiO_2 est reconnu pour son indice de réfraction élevé, et parmi les trois phases cristallines stables, le rutile se distingue par son indice de réfraction le plus élevé. Ces caractéristiques, combinées à une diffusion notable de la lumière visible, font du rutile la phase blanche préférée dans diverses industries, telles que les peintures, les colorants alimentaires ou pharmaceutiques. [4]

Tableau III.3 : caractéristique de TiO_2

<i>Phase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Densité</i>	4.13	3.79	3.99

Indice de réfraction	2.605	-2.903	2.561
Energie du gap/eV	3.05	3.20	3.14
Module d'Young /GPa	243	194	199

III.2.3 Les avantages et les inconvénients

- **Les avantages :** Le TiO₂ est un matériau semi-conducteur stable et économique, qui ne présente aucun danger chimique. Il offre une efficacité satisfaisante. De plus, l'efficacité photocatalytique du TiO₂ est influencée par sa surface spécifique et sa structure cristalline.[5]
- **les inconvénients :** Malgré ses nombreux avantages, le TiO₂ présente quelques limitations. Il ne peut être activé que par la lumière UV, limitant ainsi son efficacité dans des conditions de lumière naturelle. De plus, sa faible sélectivité peut entraîner une oxydation non spécifique des substrats organiques. En outre, la recombinaison des porteurs de charges peut limiter son efficacité dans certains cas, nécessitant des stratégies supplémentaires pour améliorer la séparation et la migration des porteurs de charges [6].

Référence :

- [1] : Hossein Faghihian et al. / Iranian Journal of Catalysis 1(2011) 45 -50
- [2] : Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art WRITTEN BY Francesca Scarpelli, Teresa F. Mastropietro, Teresa Poerio and Nicolas Godbert Submitted: 19 October 2017 Reviewed: 22 January 2018 Published: 27 June 2018 DOI: 10.5772/intechopen.74244
- [3]: H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," Journal of Applied Physics, vol. 75, no. 4, p. 2042, 1994.
- [4]: L. G. Phillips and D. M. Barbano, "The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks," Journal of Dairy Science, vol. 80, no. 11, pp. 2726-2731, Nov. 1997. S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, "Fabrication of TiO nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine," Materials Science and Engineering: C, vol. 25, no. 4, pp. 479-485, Jun. 2005.
- [5]: Raf Dewil a , Dionissios Mantzavinos b , Ioannis Poullos c , Manuel A. Rodrigo R. Dewil et al. / Journal of Environmental Management 195 (2017) 93e99
- [6] : Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, United States, and State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China
- [7]: Sylvie Lacombe et Thu-Hoa Tran-Thi (coordinatrices), Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, Valérie Keller-Spitzer, Nicolas Keller, Marie-Thérèse Maurette, Pierre Pichat, Thierry Pigot, Cesar Pulgarin, Angela-Guiovana Rincon et Didier Robert 'actualité chimique - mai-juin 2007 - n° 308-309
- [8] : Fassi, S., Djebbar, K., Sehili, T., J. Mater. Environ. Sci. 5, 1093, 2014.
- [9] : Jean-Marie Herrmann 'actualité chimique - juin-juillet 2015 - n° 397-398
- [10] : J Grzechulska, AW Morawski. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental 36: 45 -51s
- [11] : - E. J. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis of aqueous phenol. Trans. Faraday Soc. 63, (1967), 1181-1190.
- [12] : - P. O'Neill, S. Steenken, et al., Reaction of OH radicals with nitrophenols in aqueous solution. Radiation Physics and Chemistry. 12(1-2), (1977), 13-17.
- [13] : J. Baker, J. Arey, et al., Rate constants for the reactions of OH radicals with a series of 1,4-hydroxyketones. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 176(1- 3), (2005), 143-148.
- [14] : X. Fang, G. Mark, et al., OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter. Ultrasonics Sonochemistry. 3(1), (1996), 57-63.
- [15] : H. KAHINA, B. Salima "l'élaboration des matériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible pour la dégradation des polluants dans les eaux" UNV. Blida 1, 2022

PARTIE 02 : L'EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV: Matériel et Méthodes expérimentales

Introduction :

Dans ce chapitre, nous examinerons les aspects pratiques de notre étude, notamment les méthodes utilisées pour préparer et caractériser les matériaux. Ensuite, nous décrirons comment les solutions ont été préparées et la procédure de mise en contact du catalyseur avec la solution de Bleu Indigo, ainsi que les techniques de mesure et d'analyse utilisées. L'étude expérimentale a été menée au sein du laboratoire de recherche de la Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurance Qualité de l'université d'Akli Mohand Oulhadj BOUIRA.

IV.1 Les produits et les solutions utilisés

Les produits et les solutions utilisés Pendant cette expérience sont indiqués dans le tableau :

Tableau IV.1: solution et matières utilise

<i>Matière chimique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>société</i>
Titanium 2oxide	TiO ₂	BIOCHEM CHEMPHORMA
Zéolithe	M2/n0aAL203 XSiO ₂ 4H ₂ O	SIGMA
Chlorure hydrogène	Hcl	BIOCHEM CHEMPHORMA
Hydroxyde de Sodium	NaoH	BIOCHEM CHEMPHORMA
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	BIOCHEM
l'effluent industriel de l'industrie de textile violette (EV)	/	/

IV.2 Les outils utilisent :

Cette recherche a été réalisée en utilisant les instruments suivants :

Partie 1 :

- Des Béchers (250 ml)
- Agitateur magnétique
- pipette
- erlenmeyer (100ml)
- burette
- cuillère de laboratoire
- des flacons.
- Tubes à essai pour centrifugeuse

Partie 2

- **Lampe UV :**

La production de rayonnement ultraviolet est réalisée par une lampe UV à basse pression contenant de la vapeur de mercure dans de l'argon, fournie par le groupe de lampes Philips de type 2023-07-274p2 (24W, 3(9w). , avec une distance de 8 cm entre la lampe et la solution.



Figure (IV.1): lampe UV

- **Centrifugeuse :**

Les centrifugations réalisées à une vitesse de 3000 tours par minute pendant 10 minutes À chaque utilisation, en utilisant la centrifugeuse (ROTOFIX 32 A), afin d'assurer la séparation de la solution hétérogène avant de procéder aux analyses spectroscopiques.



Figure (IV.2): la centrifugeuse (ROTOFIX 32 A)

- **Four électrique :**

L'échantillon a été exposé à une température de 400 degrés Celsius pendant une durée de 6 heures dans un four électrique afin d'assurer une décomposition thermique uniforme. Le modèle Nabertherm, capable de supporter des températures allant de 30 à 3000 degrés Celsius.



Figure (IV.3) : Four électrique(Nabertherm)

IV.3 L'expérience de la photocatalyse et de l'adsorption

Cette étape repose sur deux processus fondamentaux : la photocatalyse et l'adsorption. La photocatalyse consiste à fournir une source continue de lumière en présence d'un catalyseur approprié pour stimuler des réactions chimiques qui décomposent les polluants présents dans le milieu. Quant à l'adsorption, elle repose principalement sur l'utilisation de matériaux adsorbants qui absorbent les polluants du milieu en se liant à leur surface.

En combinant ces deux processus, nous visons à obtenir un effet plus efficace, en plus de choisir le catalyseur approprié pour chacun d'eux. Ainsi, la photocatalyse peut être utilisée pour décomposer les polluants, puis l'adsorption est employée pour absorber ces polluants. Cette combinaison des deux processus accroît l'efficacité de la dépollution environnementale. Et Nous avons étudié les paramètres suivants (l'effet de pH, plan d'expérience, l'étude cinétique d'adsorption et photocatalyse)

- *Le catalyseur utilisé dans cette opération se compose de la solution solide (TiO₂/zéolite).*

IV.3.1 Dispositif expérimentale :



Figure IV.4; montage de l'expérience de photocatalyse.

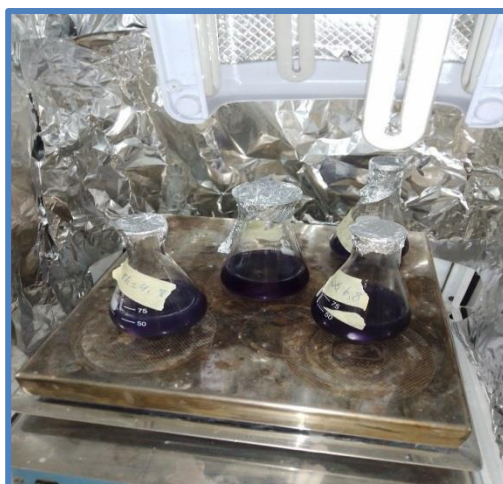


Figure IV.5 ; montage de l'expérience d'adsorption.

Dans les figures (IV 4/5) ci-dessus, le montage expérimental comprend principalement les éléments suivants :

- Agitateur magnétique
- Erlenmeyer
- Lampe UV

IV.3.2 Mode Opératoire :

a. Etude de l'effet de ph (adsorption et photacatalyse)

Les mélanges ((EV) avec délitons de 03 fois) + catalyseur) prépare a déférent ph son regroupe dans le tableau suivant :

Tableau IV.2: préparation de mélange (EV +catalyseur)

Mélange 01			Mélange 02			Mélange 03			Mélange 04			Mélange 05		
PH	m(g)	V(ml)	PH	m(g)	V(ml)	PH	m(g)	V(g)	PH	m(g)	V(ml)	PH	m(g)	V(ml)
2	0.05	50	3	0.05	50	5	0.05	50	7	0.05	50	0.05	10	50

Nous avons effectué cette expérience deux fois, une fois en utilisant le processus d'adsorption et l'autre en utilisant la photo catalyse, conformément aux conditions suivantes :

- **Dans l'adsorption** : l'expérience ont été réalisé avec une agitation continue pendant 3 h.
- **Dans la photo catalyse** : L'expérience a été menée avec agitation continue pendant 3 heures en présence de lumière UV.

b. Le plan d'expérience :

Tableau IV.3 : La méthode des plan d'expériences

<i>N° essai</i>	<i>F</i>	<i>D</i>
1	+1	+1
2	+1	+1
3	+1	-1
4	-1	-1
5	+1	-1
6	-1	+1
7	-1	+1
8	-1	-1

Les Conditions :

- PH initial = 2
- T= 3h
- V= 50 ml avec agitation
- Photocat avec UV (en total 8 essais avec répétition pour la même combinaison de niveaux designer avec la même couleur dans le tableau)
- Chaque ligne du tableau correspond à une manip avec les conditions de F et la dose D le reste on le garde constant comme et donné ci-dessus pH....
 - **F = -1** (niveau min) du facteur de dilution qui correspond à F= 1 (la solution du colorant est prise telle qu'elle est)

- $F = +1$ (niveau Max) du facteur de dilution qui correspond à $F = 3$ (la solution du colorant est diluer 3 fois)
- $D = -1$ (niveau min) du la dose qui correspond à $D = 1\text{g/L}$ (masse = 0.05g)
- $D = +1$ (niveau max) du la dose qui correspond à $D = 3\text{g/L}$ (masse = 0.15g)

c. Etude cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée comme suit :

Préparation de solutions :

- Dans un bécher propre, préparer 200 mL de solution (EV)
- Ajuster le pH de la solution en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à ce que le pH atteigne 2.
- Ajouter avec précision 0,05 gramme de catalyseur à la solution.
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique pour assurer un mélange homogène.

Collecte des échantillons :

- Démarrer le chronomètre simultanément avec l'injection de la solution d'adsorbat.
- Prélever périodiquement des échantillons de 3,5 ml à l'aide d'une pipette afin de mesurer l'absorbance à l'aide de la spectroscopie UV-Vis. Respecter les intervalles de temps spécifiés dans le tableau pour le prélèvement des échantillons.
- Enregistrer les données de l'absorbance en fonction du temps.

Tableau IV.4 : temps spécifiés de prélèvement des échantillons.

échantillons	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temps(min)	0	5	10	15	25	35	45	60	85	105	125	150	180	200	230

d. Etude cinétique de photocatalyse :

L'étude cinétique de photo catalyse a été réalisée comme suit :

Premièrement :

Nous appliquons les mêmes conditions que celles suivies lors de l'opération d'adsorption Pour préparer le mélange que nous étudions ($v=200\text{ml}$, $m=0.05\text{g}$, $C_m=1\text{g/l}$, $\text{ph}=2$).

- Ensuite, nous entamons le processus d'adsorption jusqu'à ce que nous atteignons le temps d'équilibre déterminé à 180 minutes."

Deuxièmement :

Nous procédons selon les étapes suivantes pour l'étude cinétique de la photocatalyse :

- Mettre l'échantillon sous une source continue de lumière ultraviolette et commencer le chronomètre simultanément.
 - Prélever périodiquement des échantillons de 3,5 ml à l'aide d'une pipette afin de mesurer l'absorbance à l'aide de la spectroscopie UV-Vis. Respecter les intervalles de temps spécifiés dans le tableau pour le prélèvement des échantillons.
 - Enregistrer les données de l'absorbance en fonction du temps.
- **Nous suivons le même protocole pour l'étude cinétique de la photocatalyse avec des concentrations de ($C_m=0.6\text{g/l}$ et $C_m=0.3\text{g/l}$).**

Pour conclure, il est important de noter que nous avons utilisé la centrifugation pour séparer le catalyseur de la solution dans les études sur l'effet du pH et le plan d'expérience, tandis que dans l'étude cinétique, nous avons opté pour l'utilisation de la membrane.

IV.4 Analyse de paramètre physico-chimique

IV.4.1 PH mètre :

. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre (STARTER300) équipé d'une sonde en verre. L'appareil de pH a été calibré en utilisant des solutions à pH ($\text{ph} = 4$, $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 10$) et à température ambiante (Figure IV.6).

- Les relevés ont été effectués avant et après le traitement, et les valeurs de pH sont directement indiquées sur l'appareil.



Figure (IV.6) : ph mètre (STARTER300)

IV.4.2 Conductimètre

La conductivité électrique des solutions a été déterminée en utilisant un conductimètre (STARTER300C) équipé d'une sonde en platine, avec une unité de mesure en (ms/cm).

- Les relevés ont été effectués en suivant la procédure opérationnelle à température ambiante.

- Allumer et calibrer le conductimètre.
- Verser une quantité d'échantillon dans un bécher.
- Plonger la sonde dans l'échantillon.
- Attendre jusqu'à ce que la mesure se stabilise et faire la lecture.



Fuguer IV.7 : conductimètre (STARTER300C)

IV.4.3 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

Ce paramètre a été évalué en utilisant les équipements suivants (figure) :

- Réacteur thermique AL125.

- Spectrophotomètre AL200.
- Micropipette de 0 à 1 ml.



Figure IV.8 : Spectrophotomètre AL200. **Figure IV.9 :** Réacteur thermique AL125.

➤ **Le mode opératoire utilisé est le suivant:**

Nous utilisons le jeu de tubes selon la plage de mesure nécessaire :

Tableau IV.5 : le jeu de tubes selon la plage de mesure nécessaire

Réactif	Forme de réactif / quantité	Référence
CSB LR 0-150 mg/l	1 Set (25 tests)	420720

- **Préparation de l'échantillon**

1. Utilisez les équipements de protection personnelle nécessaires pour ouvrir un tube à réactif bouché par un bouchon à vis blanc.
2. Remplissez le tube avec le volume d'échantillon indiqué selon la plage de mesure :
 - Pour la plage LR/MR : 2 ml d'échantillon d'eau.
3. Créez un tube de calibrage en utilisant de l'eau exempte de COT (Carbone Organique Total) à la place de l'échantillon. Remplissez-le avec les mêmes volumes que pour l'échantillon (LR/MR : 2 ml).
4. Fermez solidement les tubes avec les bouchons à vis et mélangez le contenu en retournant les tubes avec précaution. Attention à la chaleur générée !

5. Chauffez les tubes pendant 120 minutes à 150°C.
 6. Retirez les tubes du bloc de chauffage et laissez-les refroidir à 60°C ou moins.
 7. Mélangez soigneusement le contenu en retournant plusieurs fois les tubes encore chauds.
 8. Laissez les tubes refroidir à température ambiante avant de procéder à la mesure.
- **Mesure :**
1. Placez l'adaptateur pour tubes de 16 mm sur le compartiment de mesure.
 2. Allumez l'appareil en appuyant sur la touche [ON/OFF].
 3. 3 Mode de mesure :
 - Sélectionnez la plage de mesure en utilisant la touche [MODE](LR).
 - Pour les appareils multiparamétriques, l'appareil affichera automatiquement la plage de mesure précédemment sélectionnée avant son arrêt.
 - 4 Placez le tube de calibration dans la chambre de mesure (rem. 1-4). Les tubes sont spécifiques au jeu de réactif et ne doivent pas être intervertis.
 - 5 Appuyez sur la touche (ZERO/TEST).
 - 6 Attendez que le symbole de plage de mesure clignote pendant environ 8 secondes.
 - 7 Une fois le calibrage du zéro terminé, retirez le tube du compartiment de mesure.
 - 8 Placez le tube de mesure dans la chambre de mesure X (voir les remarques 2-4).
 - 9 Appuyez sur le bouton [ZERO/TEST].
 - 10 Attendez que le symbole de plage de mesure clignote à nouveau pendant environ 3 secondes.
 - 11 Le résultat s'affiche à l'écran.
 - 12 Le résultat est automatiquement enregistré en mg/l pour la plage Lr avec une précision de mesure de $\pm 3,5$ % pour toute la plage.
 - 13 Pour répéter l'analyse, appuyez de nouveau sur le bouton [ZERO/TEST].

IV.5 Caractérisation de matériaux préparés ;

IV.5.1 Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge a pour objectif de faire interagir le rayonnement infrarouge avec l'échantillon, puis de détecter et d'analyser cette interaction de manière spectrale, que ce soit par transmission ou réflexion. Très sélective, cette technique est largement utilisée pour identifier des composés, mais elle offre également des informations précieuses sur les interactions entre les molécules, la structure moléculaire et l'organisation de la matière [1].

Conditions de l'analyse : La Spectroscopie FTIR a été réalisée l'aide d'un (JASCO –FT/IR-4200) sur une gamme de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).



Figure IV.10: Appareil du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

IV.5.2 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible implique la mesure de la diminution de la lumière qui traverse un milieu afin de déterminer les concentrations des substances absorbantes. Cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert.

$$A(\lambda) = \log(I_0/I) = \varepsilon(\lambda)C_iL \quad \text{..... (IV.1)}$$

Ou :

- **A** : absorbance ;
- **I_0** : intensité du rayon incident ;
- **I** : intensité du rayon transmis ;
- **$\varepsilon(\lambda)$** : coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (mol. L – 1 · cm – 1) ;
- **C_i** : concentration molaire du composé i (mol. L-1) ;
- **L** : épaisseur de la solution traversée ; ou bien là l'épaisseur de la cuve (cm) ;
- **λ** : longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm)

La loi de Beer-Lambert s'applique de manière additive à diverses molécules en solution ou à différentes formes d'une même molécule. Elle est valide pour des solutions diluées. Le spectrophotomètre utilisé est d'un certain type (Agilent Technologies Cary 60 uv-vis)

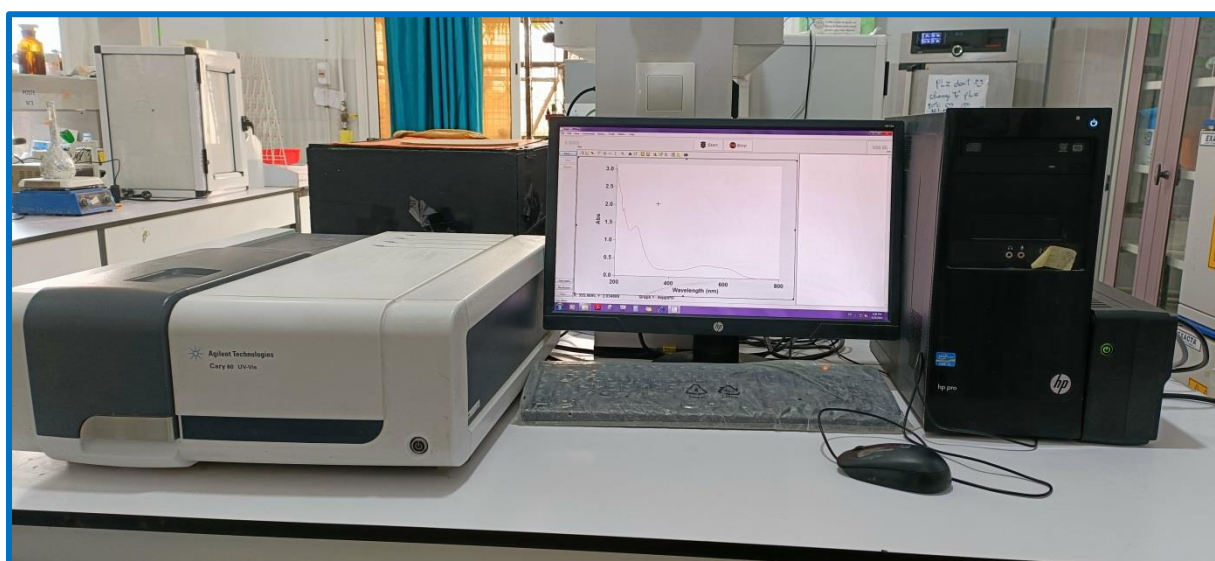


Figure (IV.11) : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé lors de la manipulation

IV .5. 3. Technique et principe de la DRX

L'analyse par diffraction des rayons X constitue un moyen pour identifier les phases cristallines, fournissant ainsi des détails sur la pureté, la cristallinité et les paramètres cristallographiques. Cette méthode permet d'explorer la complexité des solides en examinant en détail leur structure et en exploitant les imperfections dans les réseaux cristallins. Ces recherches ont été menées à l'aide d'un diffractomètre (PROTO). (Université de AKli MOHAND OULHADJ -BOUIRA).

Le principe est basé sur l'interaction entre un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde spécifique λ et les atomes ou groupes d'atomes qui sont arrangés de manière périodique dans les trois dimensions du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent être réfléchis par les plans cristallins déterminés par la loi de Bragg selon un angle θ .

$$n\lambda = 2s \sin \theta$$

n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée.

λ : longueur d'onde du rayon X ;

d : distance entre plans réticulaires ;

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur

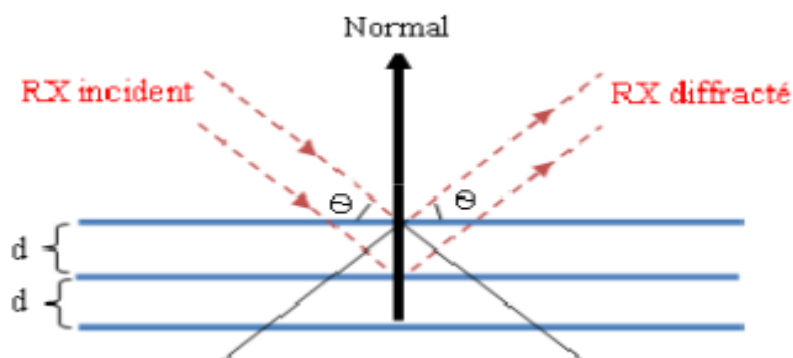


Figure IV.12: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

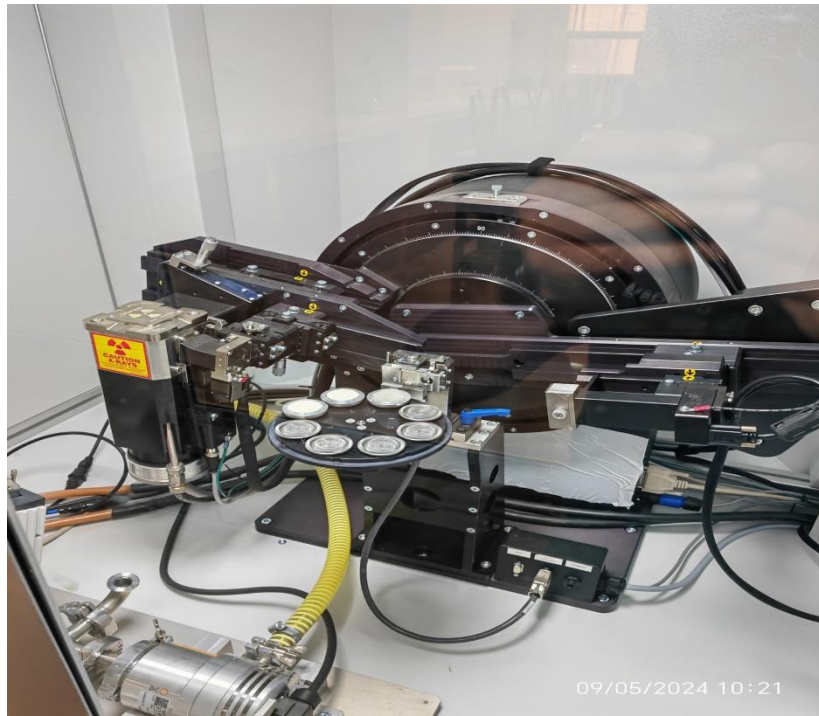


Figure (IV.13)



Figure(IV.14)

Figure (IV.13/ IV.14) : diffractomètre (PROTO)

Référence

[1] : Laurent SERVANT, Gwenaëlle LE BOURDON, Thierry BUFFETEAU Université Bordeaux 1 Institut des sciences moléculaires Groupe de spectroscopie moléculaire l.servant@ism.u-bordeaux1.fr

[2] : Um5a_fsr/Filière SMC/S4/Module 14/E2:Techniques Spectroscopiques/Chapitre I/A. ELHAJJI

Chapitre V : RESULTATS ET DISSCUTIONS

V.1. Préparation des catalyseurs

a) Préparation des mélanges initiaux

Le processus consiste à utiliser une balance précise pour mesurer et mélanger avec précision 0,6 g de TiO_2 avec 20 ml d'éthanol dans un premier contenant, puis à peser 6 g de zéolite et à ajouter 90 ml d'éthanol dans un deuxième contenant, avant de mélanger chaque préparation jusqu'à ce qu'elles soient uniformément mélangées [7].

b) Traitement par ultrasons

Placer les deux béchers dans le bain à ultrasons et régler l'appareil pour fonctionner pendant 30 minutes à température ambiante (environ 25°C). Assurez-vous que le niveau d'eau dans le bain couvre le niveau du mélange dans les béchers pour une efficacité optimale.



Figure (V.1) : ultrasons

c) Combinaison des mélanges :

- Après le traitement par ultrasons, verser le contenu du premier bécher dans le deuxième bécher.
- Utiliser l'éprouvette graduée pour mesurer 10 ml d'éthanol et ajouter cela au premier bécher pour rincer ses parois et transférer toutes les substances restantes dans le deuxième bécher. Répéter le processus pour s'assurer de recueillir toutes les matières.
- Utiliser une barre d'agitation magnétique pour mélanger doucement jusqu'à homogénéité.

d) Agitation :

Placer le deuxième bécher sur l'agitateur magnétique (Figure V.2) et ajouter une barre d'agitation magnétique. Régler l'agitateur pour fonctionner à une vitesse de 300 tours/min (300 rpm) et laisser fonctionner pendant 4 heures. Assurez-vous que le mélange est constamment agité et qu'il n'y a pas de sédimentation au fond du bécher.



Figure (V.2) : l'agitateur magnétique

e) Évaporation à l'aide du bain-marie

Après l'agitation, placer le bécher dans un bain-marie réglé à environ 80°C pour accélérer l'évaporation de l'éthanol, en surveillant attentivement jusqu'à ce que tout le liquide se soit évaporé et qu'un mélange solide soit obtenu.

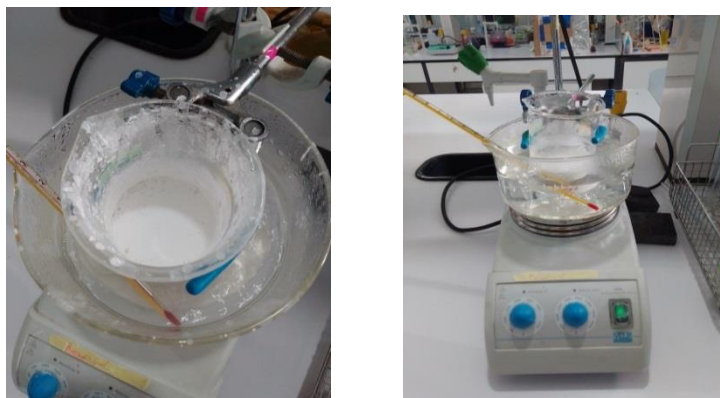


Figure (V.3) : bain-marie

f) Calcination :

Après l'évaporation et l'obtention d'un mélange solide, placer le mélange dans un four électrique. Régler la température à 400°C et laisser le mélange dans le four pendant 6 heures. Assurez-vous que le four fonctionne correctement et que la température est stable pendant toute la durée de la calcination.



Figure (V.4) : produit finale

V.2.Caractérisation des catalyseurs

La caractérisation des matériaux élaborés a été facilitée par l'utilisation de différentes méthodes expérimentales. Nous avons employé des techniques telles que l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer leurs propriétés structurales et texturales.

V.2.1 Analyse par spectroscopie infra rouge (IR)

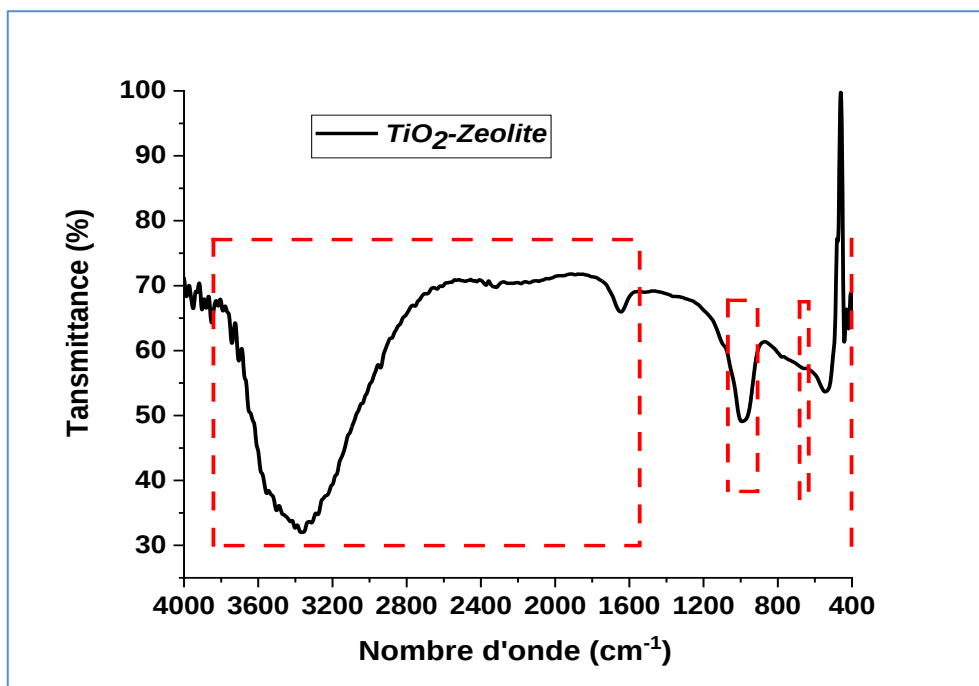


Figure (V.5) : Spectre FI-TR du photocatalyseur TiO_2 -Zeolite

Selon le spectre FI-TR présenté dans la figure(V.5) les bandes d'absorption de la plage 1600-3800 cm^{-1} indiquent la présence de molécules d'eau ou de groupes OH dans la matrice de

photocatalyseur TiO_2 -Zeolite. Par ailleurs, le pic intense de $900\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$ et celui de $640\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués respectivement au mode d'élongation asymétrique et symétrique de T-O (T = Si ou Al de la zéolite). Enfin, le pic fin situé à 419 cm^{-1} peut caractériser les vibrations de déformation Ti-O-Ti de (TiO_2). Cette analyse montre que la structure zéolitique n'a pas subi des altérations lors de la préparation du photocatalyseur et les nanoparticules du TiO_2 sont simplement déposées sur la surface du support zéolitique [1].

V.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

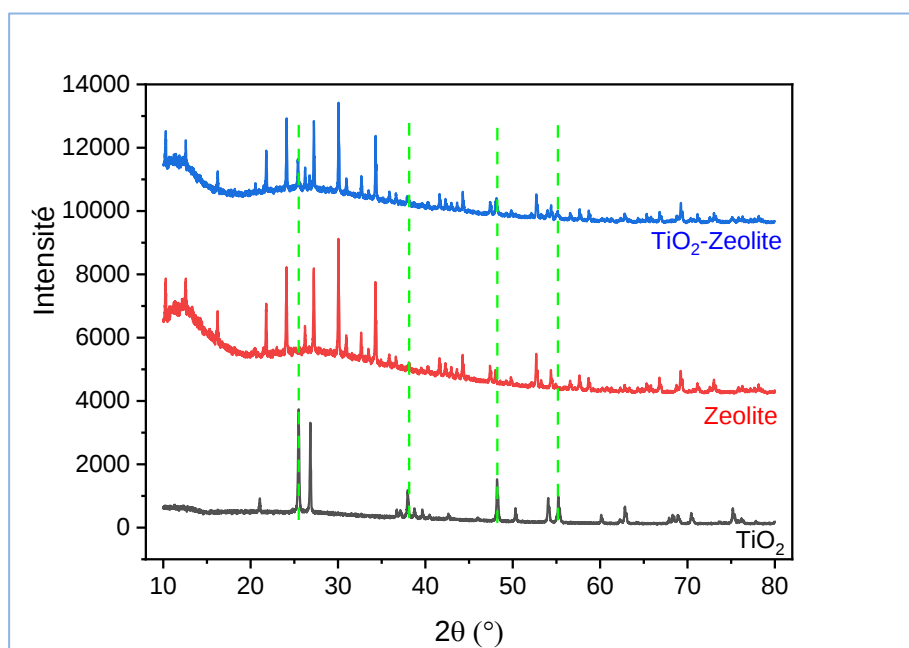


Figure (V.6) : Diagramme de diffraction des rayons X

D'après le diffractogramme illustré dans la figure (V.6) les pics DRX de TiO_2 obtenus sont majoritairement ceux qui caractérisent l'anatase (ICSD: 076173) à $2\theta = 25.48^\circ$ (101), 37.95° (004), 48.17° (200) et 55.15° (211). Le pic d'importante intensité obtenu à $2\theta = 26.64^\circ$ peut-être être attribué au SiO_2 (ICSD: 174). De l'autre côté, les pics obtenus dans l'analyse de la zéolite utilisé (ICSD: 086644) sont ceux caractéristiques de la zeolite A, définies par: $2\theta = 10.30^\circ$ (220), 21.6° (600), 23.97° (622), 27.01° (642), 29.92° (820) et 34.15° (664). L'analyse du photocatalyseur synthétisé montre que, tous les pics de la zeolite sont apparus sans aucun changement en plus de celui de l'anatase en particulier celui de $2\theta = 26.64^\circ$ dont l'intensité est relativement réduite. Ces résultats montrent clairement que, la zéolite et le TiO_2 utilisés comme matériaux de départ pour la synthèse du photocatalyseur n'ont pas été

altérés dans leur structure lors de cette opération et que le l'oxyde de titane est simplement déposé sur la surface de la zéolite. [2]

V.3.Etude paramétrique de la dégradation du colorant (EV)

V.3.1.Effet du pH initial

Les résultats de la figure (V.7) montre l'effet du pH initial (pH_i) de la solution du colorant sur les performances du processus d'adsorption et de la photocatalyse.

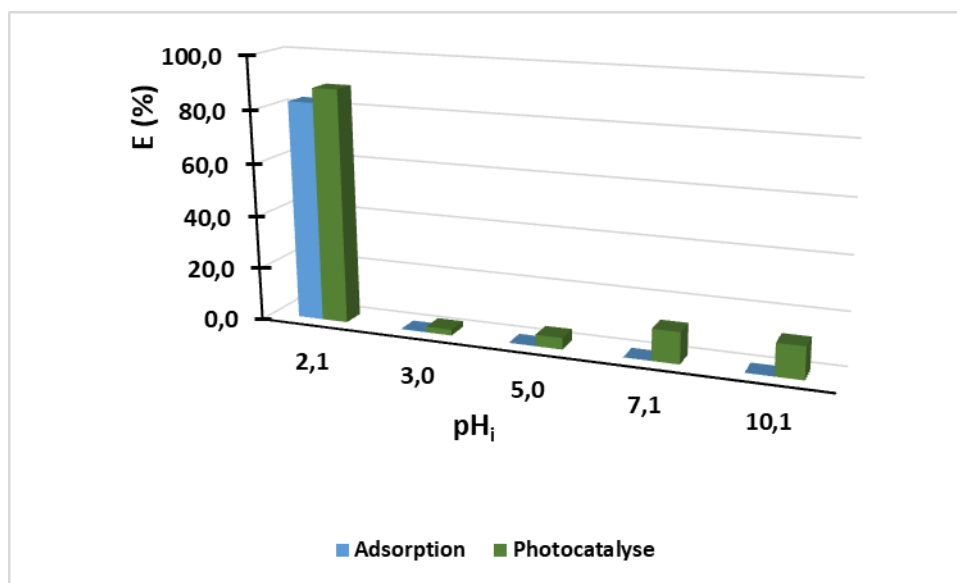


Figure (V.7): Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption et la photocatalyse ($D = 1\text{g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $F = 3$, $t = 3$ heures)

D'après cette figure(V.7), l'élimination du colorant été importante à pH 2.1 pour les deux processus, elle devient nulle pour les autres valeurs de pH dans le cas de l'adsorption. Par contre, dans le cas de la photocatalyse, les valeurs du pourcentage d'élimination obtenue sont très faibles à pH 3 et 5 dont le pourcentage d'élimination ne dépasse pas 4.3%, puis, il commence à augmenter à partir du pH neutre. Le rendement d'élimination à $pH = 10$ est de 12.1%. Ce résultat peut être expliquer par la présence d'une forte attraction entre les molécules du colorant et la surface du photocatalyseur aux pH très acides et relativement moins aux pH plus basiques, elle est très faible entre ces deux cas extrêmes. L'efficacité des processus d'adsorption des colorants est fortement influencée par le pH de la solution. Il affecte la charge électrique de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation des molécules d'adsorbat dans la solution aqueuse et la dissociation des différents groupes fonctionnels sur

les sites actifs de l'adsorbant, indépendamment ou conjointement avec la charge électrique de surface de l'adsorbant [3]. Le caractère amphotère des groupements fonctionnels silanol (SiOH) et Aluminol (AlOH) de la surface de la zeolite, et le TiOH de la surface de TiO_2 , permet facilement la protonation de ces fonctions au milieu très acide donnant SiOH_2^+ AlOH_2^+ et TiOH_2^+ et à la fois leurs déprotonation au milieu basique en produisant SiO^- AlO^- et TiO^- . Ces propriétés des groupements de surface de notre matériau photocatalytique et les rendements d'élimination du colorant obtenus, nous mène à conclure que l'effluent du textile utilisé est très changé en colorants anioniques que cationiques ou neutres. L'attraction électrostatique entre les charges négatives des colorants anioniques et les charges positives des groupements de la surface du matériau est le mécanisme le plus probable de l'adsorption des molécules de la solution du colorant au $\text{pH} = 2$, à l'opposé, L'attraction électrostatique entre les charges positives des colorants cationiques et les charges négatives des groupements de la surface du matériau est le mécanisme hypothétique le plus probable de l'adsorption des molécules de la solution du colorant au $\text{pH} = 10$.

-La photocatalyse est étroitement liée à l'adsorption car la photodégradation des molécules est souvent précédé par son adsorption sur le catalyseur. De ce fait, la cohérence qui existe entre les valeurs des rendements obtenus par l'adsorption et la photocatalyse en fonction du pH avec des valeurs plus élevées dans le cas de la photocatalyse (fig (V.7):) est due au fait que la photocatalyse est un processus qui combine l'adsorption et la photodégradation d'une façon synergétique. [3]



Figure V.8 : dégradation de couleur en fonction de PH

- Pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la décoloration de la solution au pH 2 (qui correspond au niveau maximal d'abattement du colorant), une comparaison des spectres d'absorption (figure V.9) dans le domaine du visible de différentes solutions a été réalisée. Malgré la clarté du pic, qui correspond au maximum d'absorption de la solution initiale du colorant, qui se trouve à $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$ (c'est pourquoi les mesures dans cette étude ont été réalisées à cette valeur de λ), ce pic a diminué significativement dans l'adsorption et presque disparu dans la photocatalyse. Ce résultat démontre que le colorant est presque dégradé lors de la photocatalyse et ne se trouve pas simplement transféré d'une phase à l'autre.

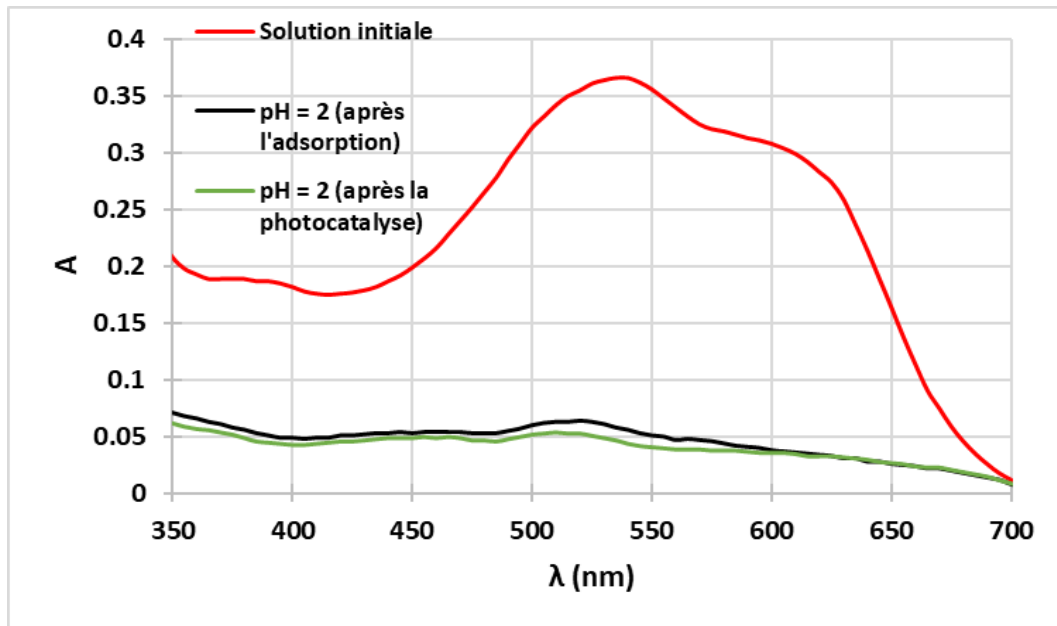


Figure (V.9): spectres d'absorption

V.3.2. Le plan d'expérience

Dans cette partie d'étude, on a pris en compte la dose du photocatalyseur (D), la concentration initiale de la solution du colorant, exprimée ici en facteur de dilution F, comme des variables indépendantes (facteurs) et le pourcentage d'élimination du colorant E (%) comme une réponse. Le processus photocatalytique de l'élimination du colorant a été évalué en utilisant un plan factoriel complet [4] afin de déterminer les effets et les interactions entre les différents facteurs. Le plan factoriel 2^2 comprend deux facteurs à deux niveaux, donne 4 essais avec toutes les combinaisons possibles de variables ont été menées en double. Cela représente un total de 8 essais. Le tableau 1 présente les niveaux bas (-1) et élevés (+1) des facteurs. Le plan factoriel et les E (%) obtenus sont présentés dans la matrice du tableau 2. Afin d'éviter les erreurs systématiques, les expériences ont été effectuées de manière randomisée et les résultats ont été analysés en utilisant le logiciel Minitab17®. Ainsi, Il est très utile de développer la relation mathématique qui donne la réponse en fonction et les facteurs en question dans le domaine de variation des paramètres. Le modèle codifié employé pour plan factoriel complet 2^3 était le suivant [4] :

$$E(\%) = a_0 + a_1D + a_2F + a_{12}D F + \varepsilon \quad (1)$$

où $E(\%)$, a_0 , a_i et a_{12} représentent la réponse prédite par le modèle, la moyenne globale et le coefficient de régression correspondant aux effets des facteurs et aux interactions, respectivement. Le terme ε est la composante aléatoire de l'erreur. Dans ce modèle, les facteurs sont exprimés en valeurs réduites et peuvent prendre les valeurs allant de -1 à +1.

Tableau V.1 : Paramètres expérimentaux et leurs niveaux.

Facteurs	Unité réelle	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
D	g/L	1	3
F	/	1	3

Tableau V. 2 : Matrice d'expériences du plan factoriel complet 2^2 .

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	F	D	E (%)
4	1	1	1	1	1	89.53
8	2	1	1	1	1	89.77
6	3	1	1	1	-1	88.62
1	4	1	1	-1	-1	91.72
2	5	1	1	1	-1	84.56
3	6	1	1	-1	1	79.80
7	7	1	1	-1	1	74.90
5	8	1	1	-1	-1	91.51

Le traitement de la matrice donnée dans le tableau 2 par minitab 17, donne les coefficients du modèle de l'équation 1 montrés dans le tableau 3

Tableau V.3 : Effets et coefficients du modèle

Terme	Effet	Coefficient	SE Coef
Constant	/	86.302	0.796
F	3.638	1.819	0.796
D	-5.600	-2.800	0.796
F×D	8.663	4.331	0.796

L'équation 1 après le remplacement de a_0 , a_1 , a_2 et a_{12} par leurs propres valeurs données dans le tableau 3 devient :

$$E (\%) = 86.302 - 2.800D + 1.819F + 4.331D F \quad (2)$$

De l'autre côté, l'analyse de la variance de cette partie d'étude à donner les résultats donnés dans le tableau 4.

Tableau V. 4 : Analyse de la variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Valeur	P-Valeur
Modèle	3	239.28	79.760	15.73	0.011
Linéaire	2	89.19	44.593	8.79	0.034
F	1	26.47	26.471	5.22	0.084
D	1	62.71	62.715	12.37	0.025
2- Interactions	1	150.09	150.094	29.59	0.006
F×D	1	150.09	150.094	29.59	0.006
Erreur	4	20.29	5.072	/	/
Totale	7	259.57	/	/	/

D'après les valeurs de la probabilité p de différents termes (tableau 4), on remarque que le paramètre D (la dose du photocatalyseur) et l'interaction F-D sont statistiquement significatif ($p < 5\%$). Par contre, le paramètre F (facteur de dilution) est non significatif ($p > 5\%$). De ce fait, dans le domaine de variation des paramètres étudiés, la dilution de la solution du colorant n'a pas d'impact sur le rendement d'élimination, ce qui nous mène dans le reste de l'étude d'utiliser la solution fraîche du colorant sans dilution.



Figure V.10 : dégradation de couleur du plan d'expérience

- L'étude des spectres d'absorption dans le domaine visible de diverses expériences de ce plan révèle que pour la solution initiale du colorant diluée, le pic caractéristique du colorant à λ (535 nm) est presque totalement absent. En revanche, lors de l'essai numéro 4, réalisé à une dose de 1 g/L, on observe une diminution significative de ce pic par rapport à celui obtenu à une dose de 3 g/L. Ce résultat est en parfaite adéquation avec les taux d'élimination obtenus dans le cadre de ces mêmes expériences (figure(V.11)).

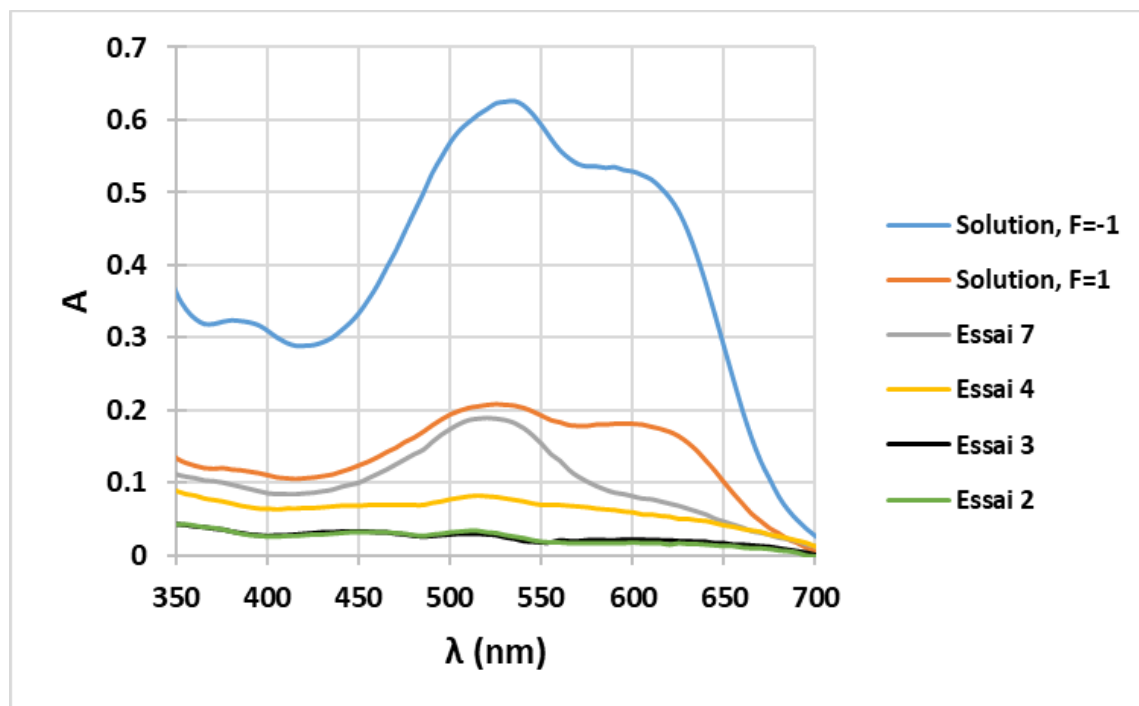


Figure (V.11) : Les spectres d'absorption relatifs aux essais du plan d'expériences

V.4. Etude cinétiques du colorant sur le matériau

V.4.1. Cinétique d'adsorption du colorant(EV) sur le matériaux

Le processus photocatalytique est d'une combinaison synergétique de l'adsorption et de la photodégradation en surface. Les polluants organiques s'adsorbent au premier lieu sur la surface du photocatalyseur aux alentours des sites photocatalytiques puis ils seront dégradés par le phénomène de photodégradation. Alors, la vitesse globale de la photocatalyse est directement liée à la vitesse d'adsorption. Par conséquent, l'étude de la cinétique d'adsorption s'avère d'une utilité majeure pour la compréhension de la cinétique globale de la photocatalyse. Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique de décoloration du rejet en question par adsorption (en obscurité) sur notre matériau. Les résultats obtenus sont montrés dans la (Figure V.12) D'après cette figure, les valeurs de E (%) augmentent avec

l'augmentation du temps de contact. Ce processus d'adsorption peut être divisé en trois étapes. Au cours de la première (0-60 min), l'élimination rapide de la coloration était due au grand nombre de sites d'adsorption inoccupés sur la surface d'adsorbant. Au cours de la deuxième étape (60-180 min), il y a un ralentissement remarquable de la vitesse d'adsorption qui montre l'occupation progressive des sites. Alors que, dans la dernière étape, un plateau a été atteint après 180 min de temps de contact qui est considéré comme un temps d'équilibre dans cette étude qui explique la saturation de la surface de l'adsorbant [5]. Un taux d'élimination de 90,6% a été obtenu à 180 min.

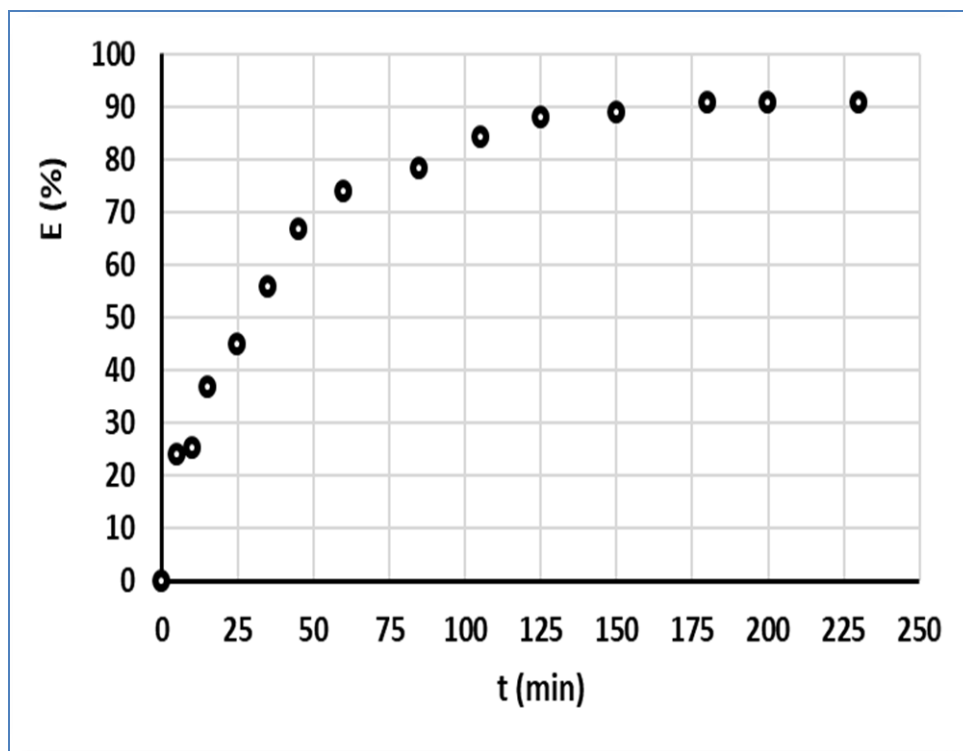


Figure (V.12) : Cinétique de décoloration du rejet : $D = 1$, $pH = 2$, $F = 1$



Figure (V.13) : dégradation de couleur âpre l'adsorption $D = 1$, $pH = 2$, $F = 1$

V.4.2. La photodégradation de la solution du colorant

Dans cette section de l'étude, nous souhaitons examiner la vitesse de la photodégradation de la solution de colorant sous l'effet de la lumière. Une fois que 200 ml de la solution fraîche de l'effluent ont été placés en contact avec une masse spécifique du photocatalyseur dans l'obscurité pendant 200 minutes, afin de garantir l'équilibre d'adsorption-désorption du système. Ensuite, les lampes UV ont été allumées et la cinétique de la décoloration de la solution a été suivie à partir de ce moment. Pendant cette période, le colorant est entièrement éliminé par la photodégradation. On utilise fréquemment le modèle cinétique du premier ordre afin de calculer les constantes cinétiques de la vitesse de photodégradation [6].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot t \quad (1)$$

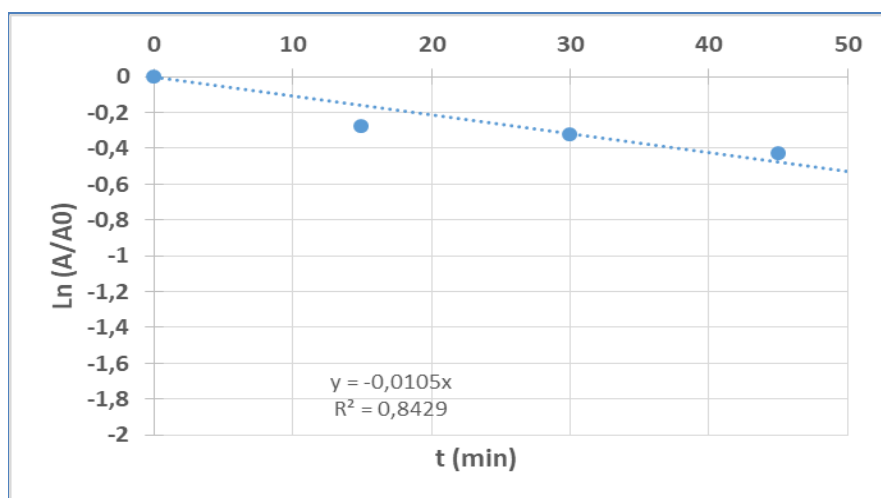
L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0} = e^{-k \cdot t} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k \cdot t \quad (3)$$

Avec A , A_0 , k sont l'absorbance de la solution à l'instant t , à $t = 0$ (à l'équilibre de l'adsorption) et la constante cinétique de vitesse, respectivement.

La valeur de k est obtenue en utilisant le tracer de la courbe de $\ln(A/A_0)$ en fonction de t . Les figures 14, 15 et 16 illustrent les résultats obtenus pour les diverses valeurs de la dose du catalyseur. Selon ces graphiques, il est évident que les valeurs de k sont proportionnelles à D . On peut expliquer ce résultat par l'augmentation du nombre de sites photocatalytiques à mesure que la dose du photocatalyseur augmente.



Figure(V .14) : La photodégradation de la solution du colorant, D = 1 g/L

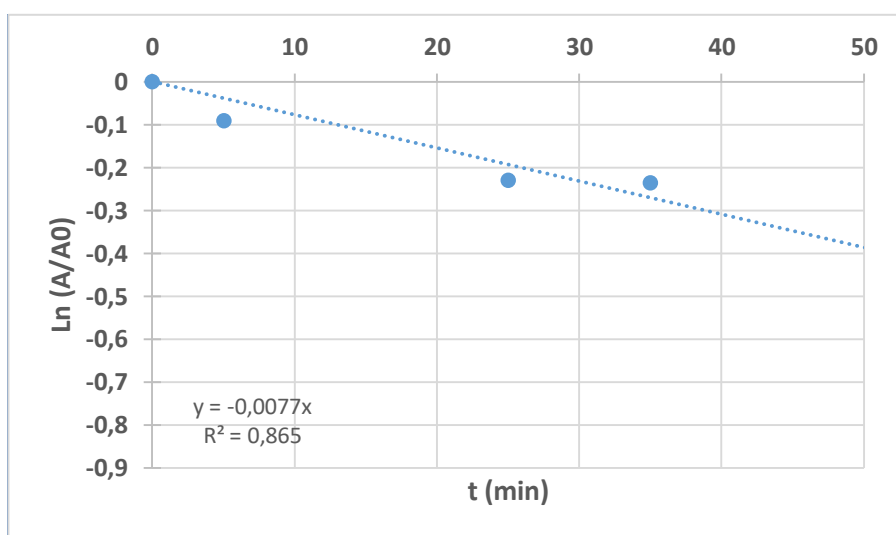


Figure V.15 : La photodégradation de la solution du colorant, D = 0.6 g/L

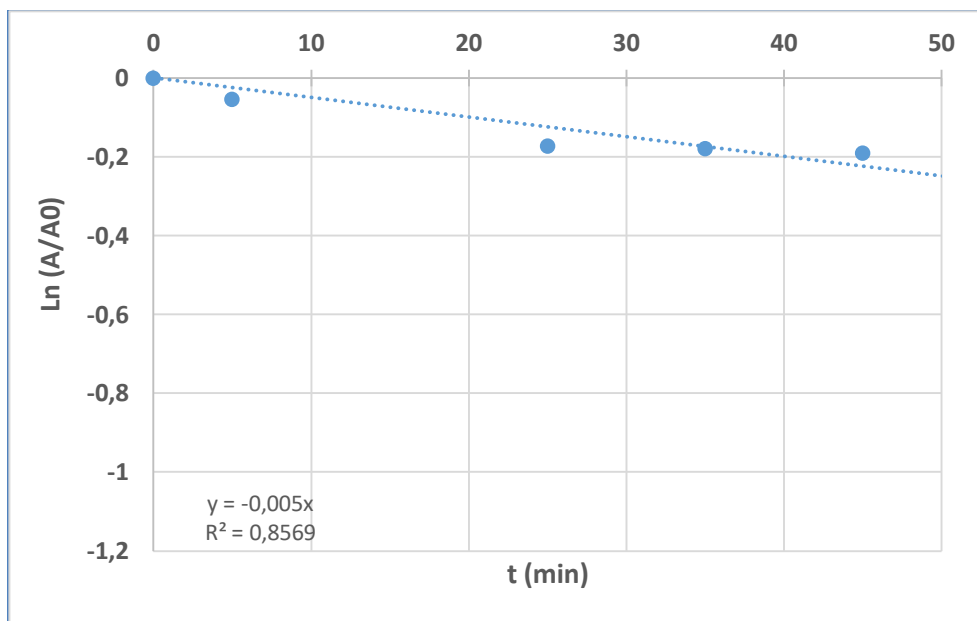


Figure V .16 : La photodégradation de la solution du colorant, D = 0.3 g/L



Figure V.17 : dégradation de couleur en fonction de Cm (0.3 g/l ;0.6 g/l ;1 g/l)

- Après la photodégradation, l'analyse des spectres des solutions révèle que avec une dose de 1 g/L, la bande d'absorption maximale de la solution du colorant est presque totalement

disparue (voir figure **V.18**). En revanche, les spectres obtenus pour les doses de 0.3 g/L et 0.6 g/L présentent un profil similaire, avec une légère diminution du spectre correspondant à 0.6 g/L.

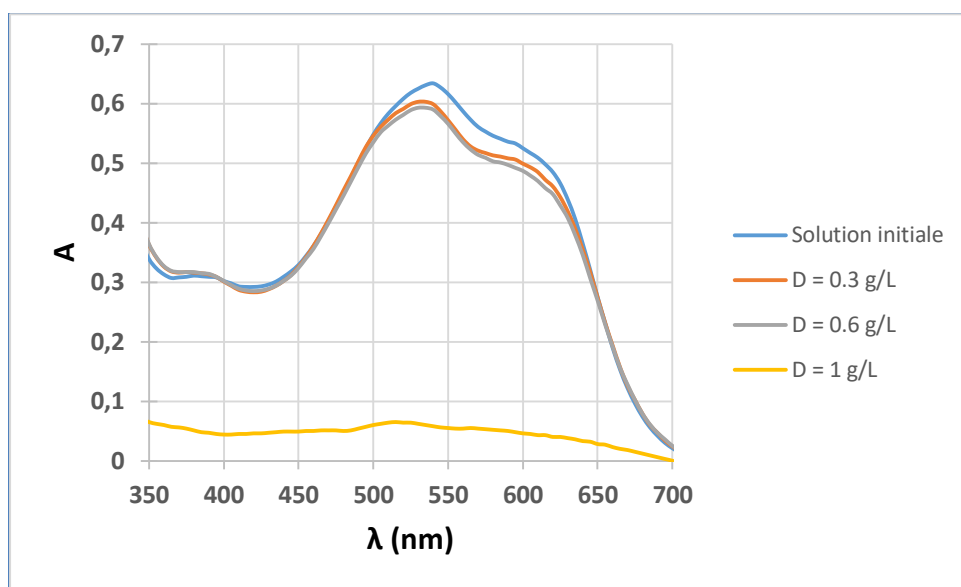


Figure (V.18): Spectres d'absorption des solutions résiduelles après la photodégradation

Références

[1] : **Ali Imessaoudene 1,2, Sabrina Cheikh 1,2, Jean-Claude Bollinger 3 , Lazhar Belkhiri 4 , Ammar Tiri 4 , Abdelkrim Bouzaza 5 , Atef El Jery 6 , Aymen Assadi 5 , Abdeltif Amrane 5,* and Lotfi Mouni 1**, *Appl. Sci.* (2022), pp12- 7587

[2] Goupy, J. *Plans D'expériences Pour Surfaces de Réponse*; Dunod: Paris, France, 1999.

[3] : **Ali Imessaoudene 1,2,* , Sabrina Cheikh 2 , Amina Hadadi 2 , Nadia Hamri 2 , Jean-Claude Bollinger 3 , Abdeltif Amrane 4 , Hichem Tahraoui 5 , Amar Manseri 6 and Lotfi Mouni** *Separations* (2023), pp 1-, 57

[4]: Goupy, J. *Plans D'expériences Pour Surfaces de Réponse*; Dunod: Paris, France, 1999.

[5] : **Nadia Hamri 1,2, Ali Imessaoudene 2 , Amina Hadadi 2 , Sabrina Cheikh 2 , Abdelhamid Boukerroui 1,3 , Jean-Claude Bollinger 4 , Abdeltif Amrane 5 , Hichem Tahraoui 6,7 , Hai Nguyen Tran 8,9 , Abdelrahman O. Ezzat 10 , Hamad A. Al-Lohedan 10 and Lotfi Mouni 2**, *Water* (2024), pp16- 243

[6] : *Sabrina Cheikh 1,2, Ali Imessaoudene 1 , Jean-Claude Bollinger 3 , Amina Hadadi 1 , Amar Manseri 4 , Abdelkrim Bouzaza 5 , Aymen Assadi 5,* , Abdeltif Amrane 5 , Meriem Zamouche 6 , Atef El Jery 7,8 and Lotfi Mouni 1,** *Catalysts* 2023, 13, 336. <https://doi.org/10.3390/catal13020336>

[7] : Maurizio D'Auria*, Lucia Emanuele, Rocco Racioppi, Vincenzina VelluzziM. D'Auria et al. / *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 32–38

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Dans cette recherche, nous avons élaboré un semi-conducteur actif dans le spectre visible (TiO_2). Nous avons évalué son efficacité à travers l'analyse de la réaction catalytique d'une molécule organique modèle, le bleu de nil. Le choix du TiO_2 s'est révélé pertinent grâce à sa remarquable activité photocatalytique. L'utilisation de la zéolite comme support a permis d'accroître la surface active du catalyseur. Les résultats obtenus indiquent que le système TiO_2 /Zéolite est prometteur pour la dégradation photocatalytique du bleu d'indigo et mérite une attention particulière pour les recherches futures dans ce domaine.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1. La vitesse d'élimination du colorant est plus rapide avec la photocatalyse comparée à la photolyse et l'adsorption.
2. Les solutions montrent que la bande d'absorption maximale du colorant disparaît presque complètement avec une dose de 1 g/L.
3. L'analyse des spectres d'absorption a révélé qu'une dose de 1 g/L entraîne une réduction significative du pic d'absorption du colorant à 525 nanomètres.
4. En 180 minutes de contact, 90,6 % de la teinture ont été éliminés.
5. Pour l'adsorption, l'élimination des colorants est très efficace à un pH de 2,1, mais inefficace à d'autres valeurs de pH. En revanche, pour la photocatalyse, les taux d'élimination sont très faibles à pH 3 et 5, augmentant progressivement avec le pH pour atteindre 12,1 % à pH 10. Les interactions électrostatiques entre les charges des colorants et les groupes de surface des matériaux jouent un rôle crucial dans ces processus.

L'utilisation de semi-conducteurs tels que le TiO_2 supporté sur la zéolite pour la dégradation des colorants est une méthode efficace. Ces résultats montrent que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux usées textiles, en particulier l'effluent violet (EV).