

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Domaine : Sciences et de la Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des matériaux
Thème

**SYNTHESE D'UN COMPOSITE ET SON
APPLICATION DANS L'ELIMINATION DE CHROME-VI
PAR UN PROCEDE D'OXYDATION AVANCEE(POA)**

- 1) M. MUTEBI Alex
- 2) Melle. MOKONI Precious

Soutenu le 21/06/2023 devant le jury composé de :

Mr. NEHARI Driss	Pr.	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Mr BELDJILLALI Mohammed	Dr.	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinateur
Mme MANSOUR Meriem	MCB	UAT.B. B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à manifester notre louange et notre gratitude à Dieu pour sa grâce et son excellence en nous donnant la volonté, la santé et la patience d'achever ce travail. Qu'il nous guide toujours sur le bon chemin.

Ce travail entre dans le cadre de préparation de mémoire de Master à l'université de Ain Témouchent « Belhadj Bouchaib ». Nous tenons à tout d'abord à remercier Pr. BENTOUAMI Abdelhadi, Directeur de laboratoire à l'université de Abdelhamid Ibn Badis, de nous avoir accepté à travailler dans son laboratoire et d'utiliser tous les appareils correspond à ce travail qui jouent un rôle décisif dans le bon déroulement de ce mémoire,

Nous tenons à remercier Mme Meriem MANSOUR, Maitre de Conférence « B », pour avoir accepté de diriger ce mémoire et pour sa patience durant la période de supervision. Qu'elle trouve notre profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils qu'elle a partagés avec nous tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur **Driss NEHARI**, Professeur à l'université de Ain Témouchent., pour l'honneur qu'il nous fait en présidant le jury de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur **Beldjillali Mohammed**, enseignante à l'université d'Ain Témouchent qui a voulu examiner ce travail.

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

Nous aimerons ensuite exprimer mes reconnaissances à tous les membres du laboratoire de valorisation des matériaux pour leur grande disponibilité, leurs encouragements, leur soutien et leurs précieux conseils.

Enfin, nous remercions tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui nous ont aidé et encouragé de soutenir de près ou de loin pendant toute la durée de stage au laboratoire.

Dédicaces

Aucune dédicace ne serait suffisamment expressive pour décrire ce que tu mérites pour tous les efforts que tu n'as jamais cessé de faire pour moi depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. En témoignage de mon amour profond, je te dédie ce travail. Que Dieu te protège et t'accorde santé, longue vie et bonheur. Je t'aime mama.

A ma sœur, qui est toujours là pour moi, je te dédie également ce travail. Tu es la meilleure, que Dieu te protège et te garde pour moi.

A mon collègue Alex, ton dévouement, ta persévérance et ton soutien indéfectible ont fait de ce projet une réussite. Donc je te dédie ce travail.

Precious

Dédicaces

À ma très chère mère, dont la force et la résistance m'ont inspiré à chaque étape.

À mon oncle exceptionnel qui a supervisé cette opportunité de bourse pour moi, je lui en serai éternellement reconnaissant.

À ma charmante fiancée, ton amour indéfectible et surtout ton soutien tout au long de ma vie en Algérie ont été les piliers qui m'ont soutenu.

Et enfin, à mon collègue d'études, Precious, l'une des étudiants les plus intelligents avec qui j'ai étudié.

Ce mémoire de recherche est dédié à vous en signe de gratitude pour avoir été mon plus grand encouragement et mon plus grand soutien.

Alex

RESUME

Afin d'optimiser la purification de l'eau et le traitement des eaux usées, une nouvelle technique de dégradation "photocatalyse hétérogène" des matières organiques et inorganiques a été mise en évidence. L'objectif de notre travail est la réduction ou la dégradation du métal lourd chrome hexavalent en utilisant le processus de photocatalyse hétérogène. Notre photocatalyseur de prédilection est un matériau composite à base de deux oxydes métalliques, qui est un nouveau semi-conducteur synthétisé au laboratoire. Ainsi, une étude expérimentale a été menée sur la synthèse de ce photocatalyseur et sa forme supportée. Ce matériau a montré une efficacité photocatalytique d'environ 100% après 120 minutes à une concentration de 18mg/L sous une source de lumière visible artificielle avec une grande stabilité photocatalytique, et ce, en comparaison avec le TiO₂-P25. La cinétique de la photoréduction du chrome hexavalent a également été étudiée et modélisée.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène, métaux lourds, semi-conducteur, lumière visible, chrome hexavalent

ABSTRACT

In order to optimize water purification and wastewater treatment, a new "heterogeneous photocatalysis" degradation technique for organic and inorganic matter has been identified. The aim of our work is to reduce or degrade the heavy metal hexavalent chromium using the process of heterogeneous photocatalysis. Our photocatalyst of choice is a composite material based on two metal oxides, which is a new semiconductor synthesized in the laboratory. An experimental study was carried out on the synthesis of this photocatalyst and its supported form. This material showed a photocatalytic efficiency of around 100% after 120 minutes at a concentration of 18mg/L under an artificial visible light source, with high photocatalytic stability, in comparison with TiO₂-P25. The reaction kinetics of the photoreduction of hexavalent chromium was also studied and modelled.

Key words: heterogenous photocatalysis, heavy metals, semi-conductor, visible light, hexavalent chromium

ملخص

من أجل تحسين تنقية المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي، تم تحديد تقنية جديدة لتحلل «التحفيز الضوئي غير المتجانس» للمواد العضوية وغير العضوية. الهدف من عملنا هو تقليل تحلل معدن الكروم الثقيل سداسي التكافؤ باستخدام عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس. المحفز الضوئي المفضل لدينا هو مادة مركبة تعتمد على أكاسيد معدنية، وهي أشباه موصلات جديدة يتم تصنيعها في المختبر. وبالتالي، تم إجراء دراسة تجريبية حول توليف هذا المحفز الضوئي وشكله المدعوم. أظهرت هذه المادة كفاءة تحفيز ضوئي تقارب 100% بعد 120 دقيقة بتركيز 18 mg/L تحت مصدر ضوء مرئي اصطناعي مع ثبات تحفيز ضوئي عالي، مقارنة بـ TiO₂-P25. كما تمت دراسة ونمذجة حركية توصيل الكروم سداسي التكافؤ. الكلمات الرئيسية: تحفيز ضوئي غير متجانس، معادن ثقيلة، أشباه موصلات، ضوء مرئي، كروم سداسي التكافؤ

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS ET LES PROCEDES DE TRAITEMENT CONVENTIONNELS

I.1 Introduction	4
I.2 Pollution des eaux	5
I.2.1 Pollution des eaux par les métaux lourds	5
I.3 Généralités sur les métaux lourds	5
I.3.1 Notion des métaux lourds.....	6
I.3.2 Sources de métaux lourds.....	7
I.3.2.1 Sources naturelles.....	8
I.3.2.2 Activités anthropiques	10
I.3.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement	11
I.4 Procédés classiques de traitement des eaux	13
I.4.1 Procédés physiques	13
I.4.1.1 Adsorption	13
I.4.1.2 Procédés de transfert membranaire	14
I.4.2 Procédés biologiques.....	14
I.4.3 Les procédés chimiques	15
I.4.3.1 Les techniques de récupération	15
I.4.3.2 Les méthodes d'oxydation classiques	16
I.5 Les procédés d'oxydation avancés (POA)	17
I.5.1 Présentation des POA.....	17

I.5.2 Principe	18
I.5.3 Principaux types d'oxydation avancées	19
I.5.3.1 Les POA photochimiques.....	21

CHAPITRE II : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

II.1 Introduction.....	24
II.2 Généralités sur la photo catalyse hétérogène.....	24
II.2.1 Définitions	24
II.2.2 Réaction photochimique	25
II.2.3 Aspect cinétique de la photo catalyse hétérogène.....	25
II.2.4 Les photo catalyseurs : les matériaux semi-conducteurs.....	26
II.2.4.1 Définition d'un semi-conducteur	27
II.2.4.2 Progrès récents dans le champ des matériaux photo-catalytiques	28
II.2.4.3 Les semi-conducteurs co-catalyseurs.....	29
II.2.4.4 Les semi-conducteurs composites	30
II.3 Les sources lumineuses.....	31
II.3.1 La lumière artificielle.....	31
II.3.2 La lumière solaire	33
II.3.2.1 Propriétés du rayonnement solaire.....	33
II.4 La photo catalyse hétérogène solaire : l'hélio photo catalyse	34
II.5 Réacteurs photo catalytiques	34
II.5.1 Photo réacteurs avec lumière artificielle (les photo réacteurs de laboratoires)	35
II.5.2 Les photoréacteurs solaires (semi – industriels).....	35

II.6 Principe de la photo catalyse hétérogène	36
II.7 Influence des différents paramètres en photo catalyse hétérogène	37
II.7.1 Température	38
II.7.2 Influence de la masse de catalyseur	38
II.7.3 Effet de la concentration initiale en polluant	38
II.7.4 Influence du pH	39
II.7.5 Influence de flux lumineux	39
II.7.6 Influence de la longueur d'onde	40
II.7.7 Influence de l'oxygène dissout (d'accepteurs d'électrons O ₂ , H ₂ O ₂)	40
II.8 Domaines d'application de la photo catalyse hétérogène	40
II.8.1 Traitement de l'eau	41
a) Polluants organiques.....	41
b) Polluants inorganiques	41
II.8.2 Traitement de l'air.....	41
II.8.3 La réduction de CO ₂	42
II.8.4 Production d'Hydrogène.....	42
a) A partir d'un alcool.....	42
b) A partir de l'eau (H ₂ O)	43
II.8.5 Les traitements antibuée	43
II.8.6 Verre autonettoyant	43
II.8.7 Autres applications.....	43
II.9 Avantages et inconvénients de la photo catalyse hétérogène.....	43

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PHOTO-REDUCTION DU CHROME VI PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE

III.1 Introduction	46
III.2 Matériels utilisés.....	46
III.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible	46
III.2.2 Réacteur à lampe visible.....	46
III.3 Réactifs et produits	47
III.3.1 Le polluant examiné : le chrome VI.....	47
III.3.1.1 Chimie du chrome VI	47
III.3.1.2 Toxicité du chrome VI.....	48
III.4 Méthodologie expérimentale	48
III.4.1 Préparation de la solution du chrome (VI)	48
III.4.2 Analyse des solutions de chrome VI par spectrophotométrie UV-Visible	48
III.4.2.1 Principe de la spectrophotométrie UV-Visible.....	48
III.4.3 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du chrome VI.....	49
III.4.4 Courbe d'étalonnage du chrome VI.....	49
III.4.5 Préparation et analyse granulométrie de la poudre des déchets de verre coloré :	50
III.4.6 Synthèse et préparation des matériaux	52
III.4.7 Caractérisation de matériaux	53
III.4.7.1 Par Spectroscopie UV-vis-solide.....	53
III.4.7.2 Par mesure de la texture	54
III.4.8 Photo-réduction de chrome (VI) par le matériau.....	56
III.4.8.1 Cinétique d'adsorption	56
III.4.8.2 Isotherme d'adsorption.....	56

III.4.8.3 Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI).....	56
III.5 Cinétique d'adsorption	58
III.5.1 Détermination du temps d'équilibre.....	58
III.5.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	58
III.5.3 Isotherme d'adsorption.....	62
III.6 Etude de photo-dégradation du Cr(VI).....	65
III.6.1 Etude de l'effet de la présence de matériaux	65
III.6.2 Modélisation de la cinétique de photo-réduction	67
III.6.3 Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)	69
Conclusion générale	69
Références bibliographiques	71

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Les éléments mis en évidence sont les métaux	6
Figure I. 2 : L'altération des roches.....	8
Figure I. 3 : L'écoulement du sol dû à l'érosion	9
Figure I. 4 : Les eaux de ruissellement peuvent transporter les produits chimiques liés au sol dans les rivières	9
Figure I. 5 : Activité volcanique libérant des cendres et des matériaux pyroclastiques	10
Figure I. 6 : Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau	20
Figure II. 1 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue globale).....	26
Figure II. 2 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue zoomée).	26
Figure II. 3 : La structure électronique d'un semi-conducteur.....	28
Figure II. 4 : Des nombreuses options de développement pour les matériaux photo-catalytiques	29
Figure II. 5 : Propriétés du rayonnement solaire.....	33
Figure II. 6 : Principe général de la photo-catalyse sur un semi-conducteur.....	37
Figure II. 7 : Applications de la photocatalyse hétérogène	41
Figure III. 1 : Balayage spectral dans le domaine visible du complexe formé entre le Cr(VI) et le diphénylcarbazine	49
Figure III. 2 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI) à $\lambda_{\max}=542\text{nm}$	50
Figure III. 3 : Verre broyé et tamisé à $80\mu\text{m}$	50
Figure III. 4 : Lavage des bouteilles	51
Figure III. 5 : Appareil du concassage de verre	51
Figure III. 6 : Tamisage du verre.....	51
Figure III. 7 : Synthèse des matériaux MS-A et MS-B.....	52

Figure III. 8 : (a) Spectroscopie UV-vis solide, (b) Racine carré de Kubelka-Munk en fonction hv des matériaux préparés.....	53
Figure III. 9 : Isotherme d'Adsorption-Désorption de N ₂ à 77 K par les composites supportés et non supportés par VV synthétisé par voie hydrothermale	55
Figure III. 10 : Cinétique d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux.....	58
Figure III. 11 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux	60
Figure III. 12 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux	61
Figure III. 13 : Isotherme d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux.....	62
Figure III. 14 : Représentation du modèle linéaire de (a) Freundlich et (b) Langmuir à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux.....	64
Figure III. 15 : Cinétique de dégradation photo-catalytique du Cr(VI) par les deux matériaux à différentes concentrations	65
Figure III. 16 : Spectre de balayage de Cr(VI) à 18mg/L après photo-dégradation en présence de MS-A et MS-B à 1g/L sous l'irradiation visible d'une lampe	66
Figure III. 17 : Récapitulatif des résultats de photo-dégradation du Cr(VI) par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, pH naturel=6,3)	67
Figure III. 18 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation du Cr(VI) par les deux matériaux	68
Figure III. 19 : Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par les deux matériaux sous irradiation de la lampe visible. ([Cr(VI)] = 20mg/L).....	70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : La toxicité de certains métaux lourds	12
Tableau I. 2 : Classification des procédés d'oxydation avancés	19
Tableau I. 3 : Principaux types d'oxydation avancée.....	20
Tableau III. 1 : Présente les énergies de gap des matériaux préparés	54
Tableau III. 2 : Propriétés texturales des composites supporté et non supporté sur VV synthétisés par voie hydrothermale préparé par adsorption-désorption de N ₂ à 77K.....	55
Tableau III. 3 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux.....	61
Tableau III. 4 : Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux	64
Tableau III. 5 : Les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériaux sur la photo-réduction de Cr(VI)	68

LISTE DES ABREVIATIONS

Cr(VI)	Chrome hexavalent
POA	Procédés d'oxydation avancée
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
IR	Infrarouge
e⁻	Electron
h⁺	Trou positif
OH[•]	Radical hydroxyle
O₂[•]	Radical superoxyde
HO₂[•]	Radical hydroperoxyde
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
BI	Bande interdite
E_g	Energie de gap
E_c	Energie de conduction
E_{fermi}	Niveau de Fermi
SM	Semi-conducteur
eV	Electronvolt
Abs	Absorbance
λ	Longueur d'onde
pH	Potentiel d'hydrogène
k_{app}	Constante de vitesse apparent

Introduction Générale

Actuellement, l'eau est perçue comme une préciosité limitée qu'il est impératif de préserver. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités produisent une variété considérable de substances chimiques qui se déversent dans le cycle hydrique.

La préservation de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique crucial. Tous les pays du monde sont concernés par la protection des ressources en eau douce, que ce soit en raison de leur rareté ou de leur pollution. Les écarts entre les besoins en eau et sa disponibilité nécessitent la mise en place de nouvelles méthodes pour améliorer l'approvisionnement et le traitement des ressources. Il est impératif de préserver l'eau et de garantir une quantité suffisante pour les besoins domestiques et industriels, de recycler autant que possible les eaux usées et de limiter les émissions polluantes dans l'environnement naturel.

Parmi les diverses sources de contamination, le déversement de métaux lourds a suscité une attention particulière. Étant donné leur caractère persistant, ces métaux ne peuvent être réduits ou éliminés, mais seulement transformés. Certains d'entre eux se transforment en composés très stables, entraînant des problèmes de santé publique majeurs. En raison de ses propriétés physico-chimiques, l'eau est fréquemment utilisée comme un moyen d'élimination de ces produits, ce qui la rend ensuite polluée. Par conséquent, les eaux douces et marines sont devenues des environnements récepteurs de polluants inorganiques.

Les traces métalliques, qui sont très toxiques, sont le sujet de cette étude. Le chrome est l'élément clé examiné ici, car il existe sous différentes formes d'oxydation et sa toxicité varie selon sa forme chimique. Le chrome hexavalent Cr(VI) est considéré comme la forme la plus toxique en raison de sa solubilité élevée dans l'eau, ce qui lui permet de se déplacer facilement dans les écosystèmes. En raison de sa toxicité élevée et de son potentiel cancérigène, il représente la plus grande menace pour la santé humaine et l'environnement. Une exposition répétée ou prolongée à cet élément chimique peut causer des dommages au foie, des troubles digestifs, des ulcères, ainsi que des irritations de la peau et des yeux.

Par conséquent, il est impératif de retirer ces métaux des eaux usées afin de préserver l'environnement et la santé publique. Les techniques ou méthodes actuellement disponibles sont

variées. En général, les techniques traditionnelles sont classées en fonction des étapes de traitement : préliminaire, primaire, secondaire et tertiaire. L'incapacité des méthodes biologiques traditionnelles (méthodes secondaires) à éliminer efficacement divers produits industriels résistants ou toxiques démontre la nécessité de développer de nouveaux systèmes de traitement performants.

En réponse à cette situation alarmante, la communauté scientifique s'unit et œuvre pour développer des méthodes innovantes visant à éliminer les polluants inorganiques. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont parmi les dernières avancées en matière de traitement de l'eau, offrant une solution efficace. Ils permettent la décomposition en milieu aqueux des effluents grâce à la production de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs, tels que les radicaux hydroxyles.

Parmi les techniques d'oxydation avancée, la photo-catalyse hétérogène est devenue très populaire ces dernières années pour l'élimination économique et écologique de composés toxiques dans l'eau. Cette méthode utilise des semi-conducteurs peu coûteux, tels que le dioxyde de titane, et une source d'énergie renouvelable. Cependant, cette technique présente des limites dans les applications réelles sous lumière visible et solaire en raison de la faible absorbance du TiO_2 ($\leq 380\text{nm}$) et de la recombinaison des paires d'électrons/trous. Ainsi, la recherche se concentre sur le développement de nouveaux photo-catalyseurs capables d'absorber la lumière visible pour une utilisation efficace de la photo-catalyse. L'ingénierie des réacteurs photo-catalytiques, en particulier les réacteurs photo-catalytiques de laboratoire, est un champ de recherche relativement récent.

Dans cette étude, notre objectif était de concevoir de nouveaux photocatalyseurs afin d'élargir leur spectre d'absorption dans la zone visible pour faciliter l'étude de la réduction du chrome (VI).

Ce mémoire est composé de trois chapitres. Le premier chapitre aborde une synthèse bibliographique sur les métaux lourds et les méthodes de traitement des eaux usées traditionnelles et innovantes.

Dans le deuxième chapitre on présente un aperçu bibliographique sur la photo-catalyse hétérogène. Cette dernière inclut une analyse des matériaux semi-conducteurs ainsi que leurs récents développements, suivis d'une étude sur le principe du processus d'oxydation. En outre,

quelques paramètres qui influencent l'activation de la photo-catalyse hétérogène et ses domaines d'application seront également abordés. Enfin, cette partie se conclura par une présentation des avantages et des inconvénients de la photo-catalyse hétérogène.

Dans le chapitre III, nous exposerons la partie expérimentale relative à la photo-réduction du chrome hexavalent afin de concevoir des essais photo-catalytiques sur le matériau semi-conducteur conçu, pour évaluer son rendement en présence d'une irradiation artificielle (lumière visible).

Le 3^{ème} chapitre présente également les résultats obtenus de l'étude de l'influence de différents paramètres. La cinétique de photo-réduction du chrome VI par la photocatalyse hétérogène est examinée.

Cette étude est complétée par une conclusion générale.

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et les procédés de traitement conventionnels

I.1 Introduction

Les défis environnementaux sont parmi les plus significatifs auxquels l'humanité est confrontée dans le monde actuel, parmi de nombreux autres problèmes. La pollution est diffusée universellement [1].

La pollution désigne toute modification défavorable du milieu naturel, qui paraît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivants. Ces altérations peuvent affecter l'être humain directement ou indirectement, par le biais de ressources agricoles, d'eau et de produits biologiques. Elles peuvent également affecter l'être humain en altérant les objets physiques qu'il possède ou les capacités réactives du milieu [2].

Depuis l'apparition de la révolution agricole et industrielle, la pollution de l'eau par les métaux lourds est devenue un enjeu environnemental majeur. Aujourd'hui, la plupart des sources d'eau sont encore contaminées par les métaux lourds relâchés par les activités industrielles, domestiques et autres. La menace des métaux toxiques et des traces métalliques dans l'environnement est plus préoccupante que celle des autres polluants en raison de leur caractère non biodégradable, de leur capacité à s'accumuler et de leur longue demi-vie biologique [3].

Plusieurs procédés de traitement chimiques ou même physiques sont en cours d'utilisation pour la réduction de ces polluants. Chacune de ces techniques a ses propres avantages et inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires de traitement de l'eau a conduit à l'émergence de nouvelles technologies plus efficaces telles que les procédés d'oxydation avancée [4].

I.2 Pollution des eaux

La pollution de l'eau (ou l'altération de la qualité de l'eau) se produit lorsqu'il y a déversement direct ou indirect de substances polluantes dans l'eau, sans traitement convenable, ce qui a pour conséquence des modifications physiques, biologiques et chimiques de la source d'eau. Ce genre de pollution est principalement dû à la libération de produits chimiques dans les rivières sans traitement préalable, ou à des incidents tels que des déversements ou des fuites de conteneurs de produits chimiques et d'huile [1].

I.2.1 Pollution des eaux par les métaux lourds

Durant de nombreuses années, les entreprises implantées à proximité de cours d'eau (afin de refroidir leurs processus ou pour le transport) ont rejeté leurs résidus dans ces derniers. Outre ce phénomène (de plus en plus restreint grâce à l'installation de stations d'épuration sur les sites industriels), il y a également l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et les routes. L'eau est un élément clé en matière de pollution, car elle favorise de nombreuses réactions chimiques pour les métaux et autres composés. Les métaux lourds sont transportés par l'eau et intégrés dans les chaînes alimentaires (algues, poissons, etc.). Bien que les métaux lourds soient souvent présents en quantités infimes, ils restent très dangereux car leur toxicité se développe dans les organismes par bioaccumulation [5].

I.3 Généralités sur les métaux lourds

Selon la classification périodique des éléments, les métaux sont les éléments situés à droite de la ligne passant par le bore, le silicium, l'arsenic et l'astate, à l'exception de l'hydrogène.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec des légendes indiquant les propriétés générales des éléments : Metal (bleu), Metalloid (vert) et Nonmetal (orange). Les éléments sont classés par numéros atomiques de 1 à 118.

1																	18
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Hf		Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Rf		Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure I. 1 : Les éléments mis en évidence sont les métaux

Ils ont en commun les propriétés suivantes :

- Structure cristalline (solide) à température ambiante, à l'exception du mercure qui est un liquide.
- Electrons de conduction faiblement liée, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques.
- Bonne conductivité thermique et électrique [6].

I.3.1 Notion des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Métaux dont la masse volumique est supérieure à 6 g/cm^3 . Ils sont également connus sous le nom de métaux traces et constituent les éléments métalliques du tableau périodique [7].
- Tout métal dont le numéro atomique est supérieur à celui du sodium ($Z=11$) et dont la densité est au moins 5 fois supérieure à celle de l'eau [8].

- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [9].

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : *métaux essentiels et métaux toxiques*.

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du chrome (Cr), plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement [10].

Les métaux lourds sont dangereux parce qu'ils ont une tendance à la bioaccumulation. La bioaccumulation est l'augmentation de la concentration d'une substance chimique dans un organisme biologique au cours du temps par rapport à la concentration de la substance chimique dans l'environnement [11].

Ces métaux lourds sont l'un des polluants les plus persistants dans les eaux usées, leur persistance dans les eaux usées est due à leur nature non biodégradable et à leur toxicité [7].

Les métaux lourds se présentent sous forme de sulfates, d'hydroxydes, d'oxydes, de sulfures, de phosphates et de silicates [12].

I.3.2 Sources de métaux lourds

La présence de ces métaux lourds dans l'environnement (sol, eau et air) peut être due à des activités naturelles et anthropogéniques (activités humaines).

I.3.2.1 Sources naturelles

Les métaux lourds sont des éléments naturels et sont émis par des phénomènes géologiques comme les éruptions volcaniques, l'altération des roches, l'érosion des sols et le ruissellement dans les cours d'eau, les plans d'eau et les mers par l'effet de l'eau.

a) L'altération des roches

L'altération des roches est la désagrégation ou la dissolution des roches et des minéraux à la surface de la terre. Des éléments tels que l'eau, la glace, les acides, les sels, les végétaux et les variations de température agissent tous en tant qu'agents de modification [12].



Figure I. 2 : L'altération des roches[13]

L'altération des roches sédimentaires comme le calcaire ou la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) provoque la pollution de l'eau avec des particules de métaux lourds qui se trouvent dans ces roches ou minéraux. Lorsque l'eau entre en contact avec ces roches, les métaux sont transférés dans l'eau, entraînant ainsi la contamination.

b) L'érosion du sol

Il peut être défini comme déplacement et transfert de la couche supérieure du sol par le biais de divers agents. L'érosion du sol est considérée comme une origine de pollution de l'eau par les métaux lourds. L'eau et le vent sont les principaux agents de l'érosion. Lors des pluies, les sédiments contenant des métaux lourds sont transportés par l'eau et déposés dans les zones aquatiques [7, 12].

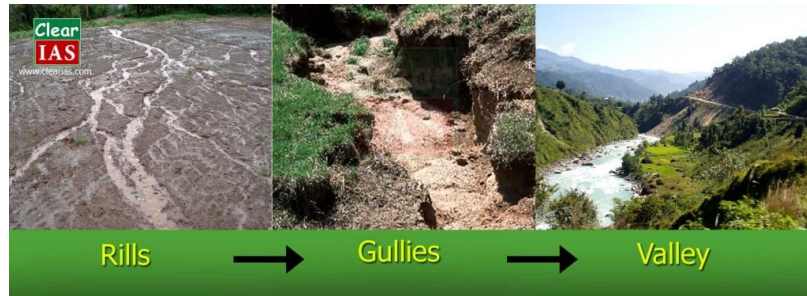


Figure I. 3 : L'écoulement du sol dû à l'érosion



Figure I. 4 : Les eaux de ruissellement peuvent transporter les produits chimiques liés au sol dans les rivières [14].

Lors le déplacement du sol à cause de l'érosion, il est possible que les métaux lourds soient collectés et dispersés dans l'environnement. Dans certaines situations, durant les pluies, certains déchets contenant des métaux lourds sont emportés par des systèmes de drainage de médiocre qualité et finissent dans les rivières avoisinantes [7].

c) Éruption volcanique

Une éruption volcanique se produit quand un volcan libère des gaz, de la lave et du magma. Bien que ces événements soient de courte durée, les cendres et les matériaux pyroclastiques résultant peuvent persister dans l'environnement local pendant plusieurs mois, des décennies, voire des millions d'années.



Figure I. 5 : Activité volcanique libérant des cendres et des matériaux pyroclastiques[15]

Une éruption volcanique d'envergure produit d'importantes quantités de débris volcaniques et de cendres qui renferment non seulement des éléments nutritifs (azote, phosphore, potassium, calcium, sodium, magnésium) mais également des substances nocives telles que l'arsenic, le mercure, l'or et le plomb [7], [16]. Lors des pluies, ces substances solides renfermant des éléments métalliques de haute densité peuvent être emportées vers les zones aquatiques avoisinantes, altérant ainsi la qualité de l'eau avec des métaux lourds.

I.3.2.2 Activités anthropiques

Les actions réalisées par l'homme comme le polissage des métaux et la galvanoplastie, l'exploitation minière, l'industrie textile ainsi que l'utilisation de l'énergie nucléaire sont des origines de métaux lourds dans l'écosystème [7]. Les métaux provenant des actions humaines se manifestent sous des formes chimiques différentes, et sont nettement plus actifs et impliquent des dangers bien plus considérables que les métaux d'origine naturelle [17].

a) Activités textiles

Les fonctions liées aux textiles sont considérées comme des origines majeures de métaux lourds nuisibles dans l'eau. Ces substances nuisibles émanent majoritairement du procédé de coloration, qui est l'un des procédés primordiaux de ce type de secteurs. Les éléments utilisés pour ces processus de teinture (coloration) englobent le cuivre, le chrome, le nickel et le plomb qui sont nocifs et cancérigènes.

b) Activités minières

L'extraction et la fusion des métaux sont des sources importantes de métaux lourds dans l'environnement. Dans les zones où ces opérations sont effectuées, il est signalé que des quantités considérables de dépôts de métaux nocifs se trouvent dans les cours d'eau, les sols, les cultures et les légumes.

c) L'énergie nucléaire

Les centrales atomiques ont été identifiées comme une source de libération de métaux lourds comme le cuivre et le zinc dans les eaux de surface. Dans les centrales nucléaires, une grande quantité d'eau est utilisée pour le fonctionnement, et après l'opération, les déchets nucléaires contenant des métaux lourds sont évacués dans les eaux de surface et les réserves d'eau souterraines, entraînant la pollution de l'eau par les métaux lourds [7].

I.3.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement

Prédire l'évolution des métaux dans l'environnement est une tâche assez complexe car ils peuvent subir diverses transformations telles que l'oxydation, la réduction, la complexation, etc. En effet, cette évolution dépend largement du milieu. Par exemple, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est influencée par de nombreux paramètres tels que :

- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se dissoudre, tandis que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques.
- La perméabilité, la porosité, le potentiel redox et la composition minéralogique du sol.
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'absorber des métaux, tandis que d'autres les dissolvent [18].

I.3.4 Toxicité des métaux lourds

La nocivité des métaux lourds se réfère à leurs effets néfastes sur l'organisme lorsqu'ils sont consommés en quantités supérieures aux limites biologiques recommandées. Ces métaux peuvent pénétrer dans le corps par ingestion, inhalation ou absorption cutanée [11].

Tout élément peut devenir toxique s'il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme, en particulier les éléments traces métalliques [19]. La toxicité d'un

métal dépend directement de sa réactivité avec la matière vivante. Certains métaux, présents à l'état de traces, sont toxiques, tandis que d'autres sont considérés comme essentiels à la vie [18].

Tableau I. 1 : La toxicité de certains métaux lourds [11, 20, 21]

Elément	Sources	Effet
Pb	-Traitement du minerai et des métaux -Fonderies de plomb -Combustion de l'essence au plomb -Batteries d'acide	Inhibition de la synthèse de l'hémoglobine, dysfonctionnement des reins, bioaccumulation
Cr	-Industries de galvanoplastie -Industries textiles -Combustion industrielle	Cancérogène sous forme de Cr (VI), bioaccumulation, affecte la germination, affecte la croissance des plantes
Cd	-Mines de métaux -Incinération de déchets municipaux et de boues d'épuration -Combustion de combustibles fossiles	Hypertension, Dysfonctionnements myocardiques, dommage sur la foie, pollution de l'air, contamination des eaux souterraines
Ni	-Emissions volcaniques -Combustion du charbon -Poussières soufflées par le vent sur les roches et les sols altérés par les intempéries	Allergies de peau, maladies respiratoires, possibles cancérogène, affecte l'écosystème des océans et des eaux douces, affecte la fertilité des sols en modifiant la nutrition minérale
Cu	-Dispositifs intra-utérins en cuivre	Toxique pour les plantes et les

	<ul style="list-style-type: none">-Exploitation minière du cuivre-Fabrication de produits métalliques et électriques	algues à des niveaux modérés, Peu toxique envers les animaux, acidification des océans, affecte les espèces aquatiques
As	<ul style="list-style-type: none">-Produits pharmaceutiques-Traitement du bois-Alliages métalliques	Toxique, possible cancérigène, pollution de l'air, contamination de l'eau, inhibition de la croissance, de la photosynthèse et de la reproduction
Zn	<ul style="list-style-type: none">-Exploitation minière-Fonderie-Emissions industrielles	Toxiques pour les végétaux à fortes teneurs, contamination des eaux de surface, augmente l'acidité de l'écosystème aquatique

I.4 Procédés classiques de traitement des eaux

Afin d'obtenir une qualité d'eau conforme aux normes à partir d'une source d'eau brute, il est essentiel de mettre en place divers traitements efficaces. Ces techniques sont regroupées en une chaîne de traitement plus ou moins complexe, qui doit être adaptable en fonction des caractéristiques de l'eau à traiter et des exigences réglementaires en constante évolution. Les différentes méthodes utilisées sont classées en trois catégories principales : les techniques physiques, biologiques et chimiques.

I.4.1 Procédés physiques

I.4.1.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un gaz ou une substance en solution ou en suspension se fixent à la surface d'un solide. Le processus de séparation par adsorption est actuellement l'une des technologies les plus importantes, couramment utilisée pour la dépollution et la purification dans divers domaines tels que les

industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques [22]. Diverses recherches ont révélé que l'immobilisation d'ions métalliques comme le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome est faisable. Cependant, ce procédé a une contrainte majeure : les polluants ne sont pas décomposés mais capturés sur le charbon actif, qui doit être traité par la suite pour être régénéré. Ajouté à cela, le coût du charbon actif est plutôt élevé [23].

I.4.1.2 Procédés de transfert membranaire

Les méthodes de membrane sont des techniques de séparation physique qui utilisent des couches minces (films) semi-perméables fabriquées à partir de matériaux minéraux ou organiques synthétiques [24].

a) Osmose inverse

Elle implique le déplacement de solvant depuis une solution concentrée vers une solution diluée en exerçant une pression supérieure à la pression osmotique à travers une membrane semi-perméable fabriquée en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène [25]. Elle est fréquemment employée pour la déminéralisation, le dessalement et la production d'eau potable à partir de l'eau de mer [24].

b) Electrodialyse

La technique d'électrodialyse est de nature électrochimique et permet de récupérer des métaux tels que l'argent, le nickel et le cuivre à partir de bains de traitement de surface. Elle permet d'extraire les ions suffisamment ionisés d'une solution grâce à un électrodialyseur, constitué de nombreux compartiments et de membranes alternativement anioniques et cationiques. Le champ électrique appliqué permet à la membrane anionique de laisser passer les anions tandis que la membrane cationique laisse passer les cations [26].

I.4.2 Procédés biologiques

Le traitement des agents polluants se base sur l'utilisation de micro-organismes qui transforment les agents polluants organiques en substances moins nocives ou les transforment en dioxyde de carbone. Les méthodes de purification biologique sont largement employées, surtout pour le traitement des eaux usées urbaines. Ces techniques biologiques se déclinent en deux

modes de traitement : (i) traitement aérobie en présence d'oxygène et (ii) traitement anaérobie en absence d'oxygène.

Ces méthodes ne sont pas toujours appropriées pour les effluents industriels en raison des concentrations élevées de polluants, de leur toxicité ou de leur faible biodégradabilité.

I.4.3 Les procédés chimiques

Les techniques chimiques peuvent être catégoriser en 2 groupes distincts : i) les techniques de récupération qui impliquent la précipitation, la complexation ou la coagulation, et ii) les procédés d'oxydation.

I.4.3.1 Les techniques de récupération

a) La clarification

L'un des procédés les plus couramment utilisés pour clarifier est la « coagulation-floculation-décantation » [27]. Cette méthode physico-chimique implique l'utilisation de flocculants chimiques pour transformer des particules colloïdales ou des solides en suspension fine en flocs plus visibles et séparables. Les flocs ainsi formés sont ensuite séparés par décantation et filtration avant d'être évacués. Les coagulants inorganiques les plus fréquemment utilisés sont l'alun et la chaux [28]. Cependant, l'utilisation de ce procédé entraîne la formation d'une grande quantité de boue, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur régénération ou leur réutilisation.

b) La précipitation

Cette technique implique la précipitation de métaux lourds (tels que Zn, Cd, Cu, Ni...) dissous, principalement présents dans les eaux usées urbaines, en utilisant des réactifs spécifiques. Cette réaction chimique conduit à la formation de complexes insolubles qui peuvent être éliminés en utilisant une méthode de séparation appropriée, comme la filtration ou la décantation [29]. L'ajout d'un produit chimique pour provoquer la précipitation permet de rendre insoluble l'élément chimique à traiter. Par exemple, le phosphore, qui est difficilement biodégradable, peut être sédimenté sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) en utilisant des sels de fer(III) ou d'aluminium(III). Il peut également être absorbé par des hydroxydes d'aluminium [30].

c) Echange d'ions

La technique d'échange ionique implique le remplacement des cations métalliques complexes d'une solution par une quantité équivalente d'autres ions libérés par le complexant. Des minéraux naturels tels que l'argile bentonite, la glauconite et des gels de silice conditionnés ont été examinés pour leurs propriétés d'échangeurs ioniques. Pour les échangeurs synthétiques, les zéolites et les résines ont été utilisées. Toutefois, la présence d'impuretés dissoutes, de matières organiques et d'alcalino-terreux peut limiter l'efficacité de ce traitement, car ils entrent en compétition avec les métaux lourds [17].

d) Electrolyse

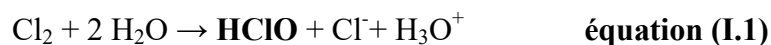
Le retrait des métaux est accompli en déposant le métal sur une cathode de réaction. Le désavantage de cette méthode est la présence de réactions non désirées d'oxydoréduction qui peuvent se produire et causer des surtensions au niveau des électrodes.

I.4.3.2 Les méthodes d'oxydation classiques

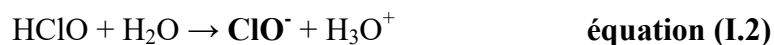
La désinfection de l'eau est principalement réalisée par chloration et ozonation, qui sont les deux principales méthodes d'oxydation classique. Ces techniques sont couramment utilisées pour éliminer les bactéries et sont une étape incontournable pour tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone ont une action sur les métaux, les substances organiques et désactivent les micro-organismes.

a) La chloration

Le chlore est l'un des produits employés pour la désinfection de l'eau potable. Il est principalement utilisé sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (l'eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques : l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO⁻) et l'ion chlorure (Cl⁻).



Acide hypochloreux



Ion hypochlorite

L'acide hypochloreux, prédominant dans les environnements acides, possède la propriété biocide la plus efficace. Cette efficacité est due à son absence de charge électrique et à sa ressemblance avec l'eau, ce qui lui permet de traverser la membrane cytoplasmique contrairement à l'ion hypochlorite qui est chargé négativement et ne peut pas pénétrer [31].

Une fois à l'intérieur de la cellule, HOCl inhibe toutes les activités enzymatiques, ce qui entraîne la mort cellulaire [32]. En outre, il possède un pouvoir oxydant qui favorise la dégradation des composés organiques.

b) L'ozonation

Le traitement par ozonation est une méthode d'oxydation chimique qui est considérée comme l'un des oxydants les plus puissants, aux côtés du chlore et de l'eau oxygénée. L'ozone est généré dans des générateurs d'ozone en utilisant des décharges électriques dans de l'air purifié et séché ou directement dans de l'oxygène industriel [33]. L'ozone se décompose rapidement au contact d'eau dans un environnement alcalin produisant entre autres des radicaux hydroxyles [34].

Bien que l'ozone n'oxyde qu'une certaine quantité de substances, ces radicaux hydroxyles forment un grand nombre de composés oxydants en raison de leur réactivité élevée [35]. De plus, l'ozone est capable d'éliminer les microorganismes, ce qui en fait un excellent désinfectant [36].

I.5 Les procédés d'oxydation avancées (POA)

I.5.1 Présentation des POA

Durant les vingt dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces techniques ont été définies pour la première fois par Glaze et ses collaborateurs [37] et ont connu une rapide évolution depuis. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques développées dans le domaine de la dépollution et ont pour objectif la minéralisation totale des polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent en tout premier lieu la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Il s'agit de méthodes d'oxydation physico-chimiques qui permettent la destruction des contaminants cibles plutôt que la séparation ou le changement de phase comme dans les procédés de purification ou de transfert de masse. Ils offrent une solution globale pour atténuer la

pollution de l'eau et sont insensibles aux problèmes d'élimination des déchets secondaires ou concentrés (filtrat, adsorbat, boues biologiques, etc.). Les POA peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques ou peuvent être utilisés pour la récupération de métaux nobles. Ils peuvent être utilisés seuls ou en combinaison (entre eux ou avec des méthodes conventionnelles) pour traiter des effluents gazeux ou aqueux [37]. De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. Dans de tels cas, il est recommandé d'utiliser des techniques plus efficaces que les méthodes de purification traditionnelles [38].

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale [39].

I.5.2 Principe

Toutes les méthodes d'oxydation avancée sont basées sur le même principe fondamental : produire des espèces radicalaires hautement oxydantes, pour décomposer les polluants organiques et inorganiques.

Ces espèces sont :

- ✓ le radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$ le plus réactif,
- ✓ l'ion radical superoxyde $\text{O}_2\cdot^-$: assez réactif,
- ✓ l'ion ozonide $\text{O}_3\cdot^-$: peu réactif,
- ✓ le radical hydroperoxyde $\text{HO}_2\cdot$: inerte,
- ✓ le radical $\text{HO}_3\cdot$: inerte.

Les radicaux hydroxyles ont été sélectionnés parmi toutes les substances oxydantes les plus efficaces pour être utilisés dans le processus de décontamination de l'eau, car ils satisfont à un ensemble de critères d'exigence :

- ✓ Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques.
- ✓ Ils produisent des sous-produits peu dangereux et n'induisent pas de pollution secondaire.

- ✓ Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants.
- ✓ Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal.
- ✓ Ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de nécessiter une quantité relativement importante de réactifs pour leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées et très coûteuses pour traiter des effluents trop concentrés [40].

I.5.3 Principaux types d'oxydation avancées

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. **Le Tableau I.2** présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I. 2 : Classification des procédés d'oxydation avancées

Procédés non photochimique	Procédés photochimique
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procédé Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	UV/ H_2O_2/O_3
Sonochimie	Photo-fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-fenton	Sono photocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O)

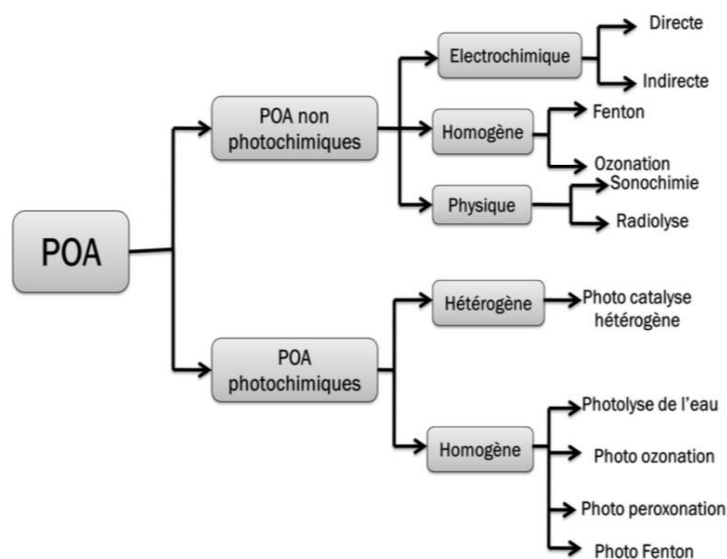


Figure I. 6 : Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau

Tableau I. 3 : Principaux types d'oxydation avancée [41].

Procédé	Commentaire
Radiolyse	Des espèces $\text{OH}\cdot$ et $\text{H}\cdot$ sont produites par un rayonnement de forte énergie exposée aux solutions à traiter, la rupture résulte de l'excitation électrochimique de la molécule d'eau ou de phénomène d'ionisation.
Sonolyse	Les $\text{OH}\cdot$ sont produits par l'application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20\text{KHz}$).
Oxydation électrochimique directe	Les $\text{OH}\cdot$ sont produits par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode.
Oxydation électrochimique indirecte	Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électro-chimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures par réduction de l'oxygène dissout.
Fenton	Les $\text{OH}\cdot$ sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques.

Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Les OH• sont produits par la réaction entre l’ozone et le peroxyde d’hydrogène
Photolyse de l’eau (UV/H ₂ O)	L’eau absorbe la lumière (λ<190nm) et l’air absorbe les photons en dessous de 200 nm.
Photo peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	L’irradiation à 254nm permet à la fois la photolyse de H ₂ O ₂ et de l’ozone, H ₂ O ₂ et la lumière UV sont utilisés pour activer l’ozone dans l’eau.
Photo-Fenton	L’irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions par rapport à la réaction classique de Fenton, ceci s’explique par le recyclage de Fe(II) et par une production de radicaux plus efficaces.
Photolyse de l’ozone (UV/O ₃)	L’ozone absorbe les longueurs d’onde inférieures à 300 nm, sa photolyse en solution génère H ₂ O ₂ , qui initialise sa décomposition en OH•.

I.5.3.1 Les POA photochimiques

En général, la photochimie implique l'exposition de la matière à une intensité lumineuse dont la longueur d'onde est soigneusement choisie, de sorte que l'énergie des photons puisse être absorbée par le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader, entraînant des transformations spécifiques pour ces derniers. Les procédés photochimiques sont fréquemment utilisés en traitement des eaux comme une barrière efficace contre les micropolluants [42]. La plupart de ces méthodes nécessitent une durée de traitement prolongée avec une quantité d'énergie importante, et il est rare d'obtenir une dégradation complète des polluants. L'efficacité de la dégradation par les procédés d'oxydation avancée photochimique peut être nettement améliorée en utilisant la photocatalyse [43]. La photocatalyse est une photo dégradation en présence d'un catalyseur. Elle peut être homogène c'est-à-dire que les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, ou hétérogène, et dans ce cas, le catalyseur est solide. L'avantage de la photo catalyse est la génération des radicaux OH• à partir de la photolyse et du catalyseur [44].

Les techniques d'oxydation avancée les plus couramment employées incluent la photo catalyse hétérogène (TiO₂/UV), la photo catalyse homogène (photo-Fenton), la photo catalyse solaire, (O₃/UV), (H₂O₂/UV), ainsi que les procédés Fenton. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- La diversité de technologies utilisées.

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et les procédés de traitement conventionnels

- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable.
- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques.
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils.

Chapitre II : Approche bibliographique sur la photo-catalyse hétérogène

II.1 Introduction

Durant les dernières années, l'étude de la photocatalyse a connu une expansion significative. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancées qui met en association un photocatalyseur (ou un semiconducteur) et les photons lumineux. Elle met en jeu des réactions d'oxydoréduction à température ambiante et pression atmosphérique grâce à des espèces électroniquement excitées produites sur le photocatalyseur par l'absorption de photons. La photo catalyse s'impose progressivement comme une technologie pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable lorsqu'on utilise le soleil comme source d'énergie renouvelable.

Aujourd'hui des milliers d'articles ont été publiés dont la plupart concernent la dégradation de molécules potentiellement dangereuses (biologiquement récalcitrantes). Dans ce chapitre, nous présentons quelques travaux et les connaissances acquises à ce jour sur la photocatalyse hétérogène.

II.2 Généralités sur la photo catalyse hétérogène

II.2.1 Définitions

La catalyse désigne l'effet d'une substance appelé « catalyseur » sur une réaction chimique thermodynamiquement possible pour augmenter sa vitesse, sans pour autant intervenir dans son bilan équationnel [45]. Le catalyseur accélère la vitesse d'une réaction en remplaçant une ou plusieurs étapes difficiles par une succession d'étapes plus simples et en réduisant l'écart d'énergie d'activation [46].

Il existe deux types de catalyse : la catalyse homogène, où le catalyseur et les réactifs se trouvent dans une même phase, et la catalyse hétérogène, où le catalyseur et les réactifs sont dans des phases distinctes. L'avantage principal de la catalyse hétérogène est que la récupération des molécules produites est facile et que le catalyseur est « recyclé » [45].

La photo catalyse consiste en l'excitation photochimique d'un semi-conducteur par absorption de la lumière, suivie d'une réaction avec une molécule adsorbée en phase [47]. Elle peut être définie comme une accélération de la vitesse d'une réaction chimique, impliquant des réactifs adsorbés, sous l'effet de la lumière en présence d'un photo-catalyseur qui absorbe un photon lumineux.

II.2.2 Réaction photochimique

Une réaction photochimique est une réaction chimique amorcée par l'absorption, par une molécule, d'un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde adéquate. Cette absorption engendre l'apparition d'un état excité de la molécule qui sera ultérieurement l'objet de modifications chimiques ou physiques.

La gamme des longueurs d'onde utilisées pour une telle excitation va de 280 nm à 380 nm pour l'ultraviolet et de 380 nm à 700 nm pour la lumière visible et les énergies correspondantes vont respectivement de 3eV à 124eV et de 2eV à 2,75eV [48], [49].

II.2.3 Aspect cinétique de la photo catalyse hétérogène

Le mécanisme de réaction de la catalyse hétérogène est caractérisé par un processus physique comme le transport des réactifs vers l'interface solide où la transformation a lieu et un processus chimique [50]. Un catalyseur est généralement poreux et la réaction catalytique a lieu sur les sites ou centres actifs de la surface interne des pores [46]. La cinétique de ce processus peut être décrite par les étapes suivantes :

1. Transfert externe des réactifs du fluide à la surface poreux.
2. Diffusion interne des réactifs au sein du solide poreux.
3. Adsorption des réactifs sur un site actif.
4. Réaction chimique en phase adsorbée.
5. Désorption des produits de réaction.

6. Diffusion interne des produits au sein des pores.
7. Diffusion externe des produits dans le fluide.

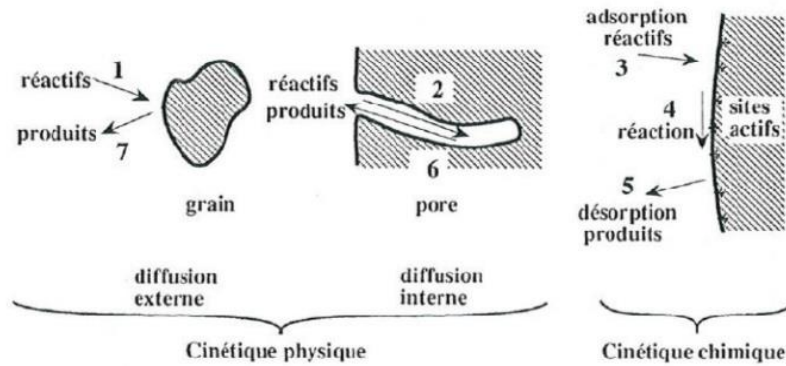


Figure II. 1 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue globale) [51].

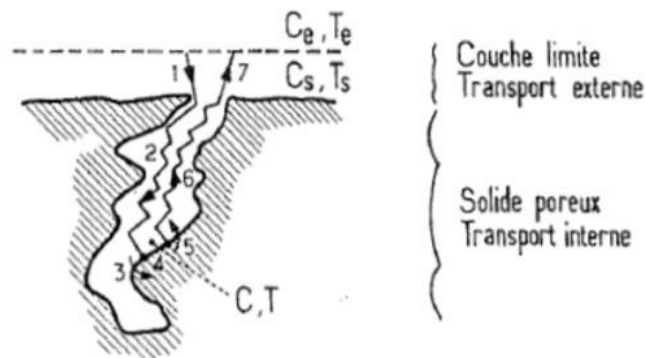


Figure II. 2 : Etapes du processus de catalyse hétérogène (vue zoomée) [46].

La cinétique globale du procédé est déterminée par l'ensemble de ces étapes : les étapes 1, 2, 6 et 7 sont liées aux transferts de matières et forment la composante physique de la cinétique globale, tandis que les étapes 3, 4 et 5 sont liées à l'adsorption et aux réactions et déterminent la cinétique chimique du processus. L'étape limitante, autrement dit l'étape la plus lente, impose sa vitesse à l'ensemble du processus [46].

II.2.4 Les photo catalyseurs : les matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs présentent les caractéristiques nécessaires aux processus photo-catalytiques, comme leur configuration électronique qui comprend une bande de conduction et une bande de valence, leur aptitude à absorber le rayonnement solaire et à créer des porteurs de

charge pour les réactions d'oxydoréduction [52]. Ils peuvent être excités par des rayons lumineux à l'énergie modérée et leur efficacité est peu altérée même après une longue période d'utilisation [53].

II.2.4.1 Définition d'un semi-conducteur

Les matériaux semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la production de composants électroniques [54].

Un matériau solide cristallisé est identifié par sa structure de bandes composée de différents niveaux qu'un électron peut occuper ou occupe. Deux bandes d'énergies permises ont une importance particulière : la bande de valence (BV), qui est remplie d'électrons contribuant à la cohésion du solide, et la bande de conduction (BC), qui est vide ou partiellement remplie d'électrons excités participant aux réactions de réduction.

Le gap représente la largeur ou l'énergie de la bande interdite qui sépare ces deux bandes. L'énergie de gap est donc l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron de la bande de valence atteigne la bande de conduction.

Les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants sont différenciés en fonction de la position du niveau de Fermi par rapport à ces deux bandes, ce qui influe directement sur leur résistivité [55]. Ces matériaux peuvent être classés selon la valeur de leur gap optique, soit étroit ou large.

❖ **Semi-conducteur avec un gap étroit ($0,5 < E_g < 3\text{eV}$)**

Dans ce genre de matériau semi-conducteur se trouvent des oxydes qui présentent une activité optique dans la plage visible. Leur bande interdite optique, qui varie de moins de 3 eV à 0,51 eV, leur permet de capter une large partie du spectre solaire.

❖ **Semi-conducteurs avec un gap large ($3\text{eV} < E_g < 4\text{eV}$)**

Les matériaux à bande interdite large qui sont actifs optiquement dans la région U.V ont une apparence blanche.

Le niveau de Fermi (E_{Fermi}) d'un matériau détermine s'il est conducteur ou non. Un matériau est conducteur lorsque son niveau de Fermi (E_{Fermi}) se trouve dans la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs et les isolants, le niveau de Fermi se situe dans la bande

interdite. Si l'écart d'énergie nécessaire pour déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction est faible (quelques eV), le matériau est considéré comme semi-conducteur.

Dans un semi-conducteur, la promotion d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction conduit à la création d'un trou (h^+) ou d'un vide électronique dans la bande de valence. Ainsi, une paire électron/trou (e^- / h^+) est créée.

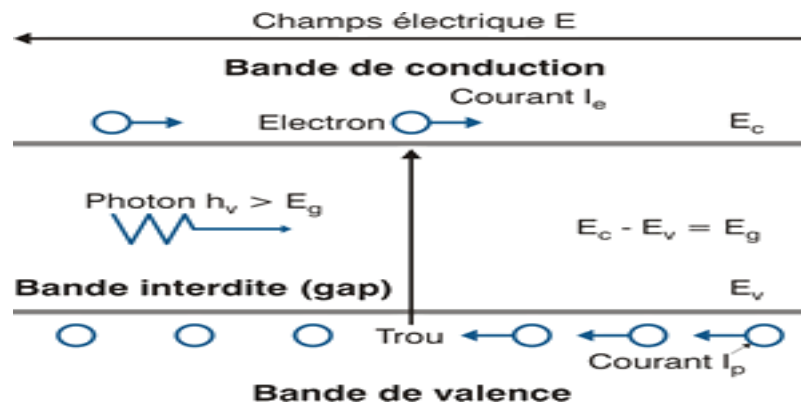


Figure II. 3 : La structure électronique d'un semi-conducteur [56].

II.2.4.2 Progrès récents dans le champ des matériaux photo-catalytiques

Afin de garantir que la photo-catalyse continue d'être un moyen de traitement des effluents efficace dans le cadre d'une politique de développement durable, la communauté scientifique et les acteurs industriels impliqués dans ce domaine doivent relever divers défis.

Le premier défi pour la recherche fondamentale est le développement de matériaux photo-catalytiques de nouvelle génération qui permettront d'améliorer les performances des catalyseurs utilisés jusqu'à présent dans le domaine du proche UV. Il est également crucial de développer des catalyseurs actifs dans le domaine du visible, qui sont les catalyseurs du futur.

En parallèle, un autre défi, en collaboration avec l'industrie, consistera à rendre ces matériaux utilisables dans des procédés industriels pour une commercialisation viable. À cette fin, il est nécessaire de franchir une nouvelle étape en développant de nouvelles formulations de matériaux photo-catalytiques plus efficaces.

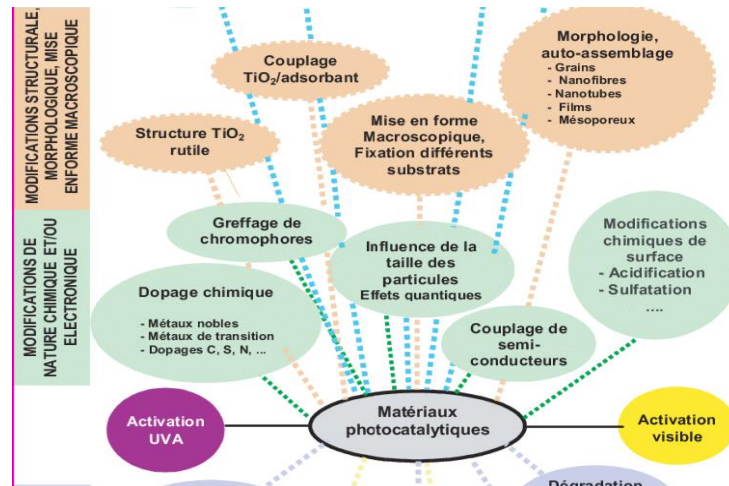


Figure II. 4 : Des nombreuses options de développement pour les matériaux photo-catalytiques [57]

II.2.4.3 Les semi-conducteurs co-catalyseurs

Le co-catalyseur est une substance qui induit la catalyse en collaboration avec une ou plusieurs autres substances.

La séparation de l'électron et du trou est une étape cruciale dans la réussite de la photo catalyse. Plusieurs chercheurs ont adopté l'utilisation de co-catalyseurs pour créer un matériau doté de propriétés photo catalytiques améliorées, telles que la séparation rapide des charges, l'absorption de la lumière visible et la stabilité à long terme sous irradiation lumineuse.

La réduction de la recombinaison des porteurs de charge photo-générés est vue comme un élément crucial de l'activité photocatalytique et une méthode efficace pour améliorer l'efficacité de la séparation des charges photo-générées en chargeant des nanoparticules de métal ou d'oxyde de métal en tant que co-catalyseurs pour créer des hétérojonctions sur les photocatalyseurs.

Les nanoparticules de métal et d'oxyde de métal chargées sur TiO₂ peuvent agir comme un piège pour les électrons et les trous photo générés respectivement [58].

Dans le processus de photo catalyse, le co-catalyseur a trois rôles primordiaux :

- Le co-catalyseur diminue l'énergie d'activation ou la barrière de réaction sur la surface semi-conductrice.
- Les co-catalyseurs séparent et font rapidement migrer les trous et les paires d'électrons sur la surface du semi-conducteur.

- Les co-catalyseurs inhibent les réactions secondaires et améliorent la sélectivité du produit cible dans la réduction photo catalytique du CO₂.

Toutefois, divers éléments peuvent altérer l'efficacité du co-catalyseur au cours du processus photo-catalytique, une surabondance de ce dernier ayant la capacité de provoquer les complications ci-après :

- ✓ Une quantité excessive de co-catalyseur peut masquer ou couvrir les sites actifs sur la surface du semi-conducteur et par conséquent, empêcher les réactions de réduction.
- ✓ Une quantité excessive de co-catalyseur bloque la lumière du soleil, réduisant ainsi l'absorption de la lumière et, par conséquent, le nombre de paires trou-électron.

Il est donc nécessaire de déterminer la quantité idéale de co-catalyseur pour optimiser l'activité photo-catalytique [59].

II.2.4.4 Les semi-conducteurs composites

Un composite est constitué d'au moins deux éléments différents qui sont non miscible et dont les caractéristiques se complètent. Le nouveau matériau hétérogène qui en résulte possède des propriétés uniques que les éléments individuels ne possèdent pas.

L'intérêt principal d'un matériau composite est d'améliorer les propriétés recherchées. Jusqu'à présent, de nombreuses études ont été menées pour améliorer les propriétés des catalyseurs photochimiques. L'association de semi-conducteurs et de métaux est l'une des méthodes les plus efficaces pour obtenir des catalyseurs photochimiques à haute performance.

Les remarquables caractéristiques des nano composites M/S photo catalytiques découlent de deux facteurs : une meilleure séparation des charges à l'interface métal-semi-conducteur et une absorption plus élevée de la lumière visible, grâce à la résonance plasmonique de surface des métaux.

Jusqu'à présent, de nombreux nano composites M/S photo catalytiques de structures variées ont été développés pour être utilisés dans la dépollution de l'environnement, ainsi que dans la transformation organique sélective [60].

Afin de minimiser la recombinaison des paires électrons/trous et d'élargir le spectre d'absorption d'un semi-conducteur, une hétérojonction est utilisée entre deux ou plusieurs semi-conducteurs ayant des énergies de gap différentes.

Les électrons aspirent à atteindre un état énergétique minimal et par conséquent, elles se déplacent vers le semi-conducteur pour abaisser leur potentiel. Dans le cas d'un composé binaire, les électrons de la bande de conduction cherchent à migrer vers le composé ayant le potentiel le plus bas. Quant aux particules électroniques de valence, elles migrent vers le composé ayant la bande de valence la plus basse, entraînant ainsi le déplacement des trous vers le composé ayant une bande de valence plus élevée. Cette réaction permet de séparer la paire électron-trou [61].

II.3 Les sources lumineuses

Deux facteurs principaux influencent le choix d'une source de lumière :

- La puissance de la source lumineuse.
- La répartition spectrale de la lumière émise par cette source.

Il existe plusieurs types de sources lumineuses qui présentent des variations de spectre d'émission, de puissance et de géométrie. Cette diversité permet de sélectionner la source la plus adaptée à la réaction souhaitée. Les sources de lumière les plus couramment employées en photo catalyse sont :

- La lumière naturelle (solaire)
- La lumière artificielles (créée par des lampes) [48]

II.3.1 La lumière artificielle

La source de la lumière constitue un élément crucial dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes favorisent la création de radiations dans des plages de longueurs d'onde diverses. Le choix d'une lampe dépend de l'énergie de réaction nécessaire pour le processus. Plusieurs types de sources de radiation existent.

❖ Lampes à arc

Une lampe à arc est une lampe qui produit de la lumière sous la forme d'un arc électrique en faisant passer le courant entre deux électrodes.

La décharge électrique active le gaz dans l'enveloppe de la lampe, les atomes de gaz s'ionisent pour former des ions chargés positivement et des électrons chargés négativement. Les collisions entre les ions et les électrons produisent de l'énergie sous forme d'éclairs lumineux.

Le gaz activé est généralement de la vapeur de mercure ou du xénon.

❖ Lampes fluorescentes

Les lampes fluorescentes sont composées de gaz argon et de vapeur de mercure dans un tube de verre relié à deux serpents de chauffage. La surface intérieure du tube est recouverte d'une substance fluorescente.

Une décharge électrique chauffe les bobines chauffantes qui émettent des électrons, lesquels entrent en collision avec les atomes de la vapeur de mercure. Les atomes de la vapeur de mercure s'excitent pour former des rayons ultraviolets invisibles.

Les rayons ultraviolets sont absorbés par le matériau fluorescent et émettent de la lumière visible.

❖ Lampe à incandescence

C'est une lampe électrique dont le filament produit de la lumière. Le filament est enfermé dans un tube de verre qui protège le filament de l'oxydation en l'empêchant d'entrer en contact avec l'oxygène. Le filament est alimenté en courant par des bornes situées à l'intérieur du tube.

Les lampes à incandescence utilisent un filament de tungstène en raison du point de fusion élevé du tungstène (environ 4500°F).

❖ Laser

Laser est un acronyme anglais pour Light Amplification by Stimulated Emission Radiation (amplification de la lumière par rayonnement d'émission stimulée).

Un laser est un dispositif qui produit un rayonnement qui s'échappe à travers un miroir partiellement transparent à la suite de stimulations électroniques. Ils produisent des radiations monochromatiques et cohérentes de très forte intensité.

Dans le processus de photo-catalyse, les lampes à arc et les lampes fluorescentes sont couramment employées pour diverses raisons. En effet, grâce à l'utilisation de mercure ou de xénon, leur spectre d'émission est très similaire à celui du rayonnement solaire. De plus, ces

lampes produisent une faible quantité de chaleur par rapport à d'autres sources lumineuses telles que les lampes à incandescence ou les lasers.

II.3.2 La lumière solaire

La lumière solaire, également appelée rayonnement solaire, fait référence à la luminosité provenant du soleil et atteignant la planète. Cette lumière représente une partie du spectre électromagnétique incluant la luminosité infrarouge, visible, et ultraviolette. Environ la moitié de ce rayonnement se trouve dans la partie visible, la plupart de l'autre partie se trouve dans la section proche infrarouge, et une quantité plutôt modeste est dans le spectre ultraviolet. La lumière solaire qui atteint la surface de la terre a été filtrée par l'atmosphère, qui a absorbé une partie du rayonnement ultraviolet. Le rayonnement non absorbé par l'atmosphère peut causer un bronzage ou un coup de soleil.

II.3.2.1 Propriétés du rayonnement solaire

Le rayonnement solaire totale atteignant la surface terrestre est constitué de deux types de radiations, à savoir le rayonnement diffus et le rayonnement direct. Le rayonnement diffus parvient à la surface après avoir été déviée plusieurs fois par les éléments atmosphériques, tandis que le rayonnement direct traverse l'atmosphère et atteint la surface sans être dispersée sur son parcours.

Le spectre solaire s'étend de 280 à 3000 nm en longueurs d'onde. Il est divisé en trois domaines : l'ultraviolet (UV, 200-400 nm), le visible (VIS, 400- 700 nm) et l'infrarouge (IR, 700-1000 000 nm). Ces rayonnements représentent respectivement 5 %, 40 % et 55 % du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre [62].

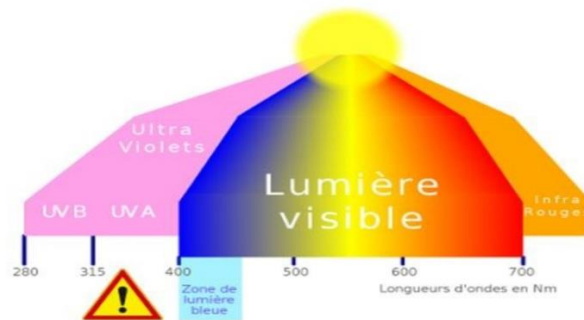


Figure II. 5 : Propriétés du rayonnement solaire

II.4 La photo catalyse hétérogène solaire : l'hélio photo catalyse

La technique de photo catalyse hétérogène solaire a été mise au point dès les années 1990 [63]. Elle repose sur l'utilisation de l'énergie solaire pour exciter un semi-conducteur, permettant ainsi d'initier des réactions radicalaires. Ces radicaux, qui sont des espèces hautement oxydantes, peuvent minéraliser de nombreux polluants organiques.

Ce procédé de traitement utilise une source d'énergie renouvelable et peu coûteuse pour déclencher des réactions photochimiques. Bien que la photo catalyse solaire soit une technique de traitement prometteuse, elle présente encore quelques inconvénients, tels que la mise en forme du catalyseur ou la recombinaison importante des charges photo générées.

II.5 Réacteurs photo catalytiques

A ce jour, il n'y a pas encore de consensus général concernant le design des réacteurs photo catalytiques. En effet, il n'existe pas a priori de géométrie optimale pour un réacteur : celle-ci dépend de la nature du fluide à traiter (liquide ou gaz), des conditions de fonctionnement (débit, concentration), de la source d'irradiation (naturelle, artificielle), nature (géométrie et dimension) et de la forme où se trouve le catalyseur (fixé sur un support ou pulvérulent).

L'amélioration des réacteurs photo catalytiques est un domaine de recherche pluridisciplinaire [64]. Un réacteur photo catalytique efficace doit remplir trois conditions majeures :

- Une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives.
- Une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur.
- L'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de toutes les caractéristiques d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé par la lumière.

Les différents types de photo réacteurs sont regroupés en plusieurs catégories, citant :

II.5.1 Photo réacteurs avec lumière artificielle (les photo réacteurs de laboratoires)

Ce sont les réacteurs les plus utilisés au laboratoire, utilisant des réacteurs photo catalytiques avec des photons UV ou bien visible provenant des lampes. Il est possible de les classer en :

Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)

La solution irradiée circule autour de la source lumineuse. Les parois du réacteur sont généralement réfléchissantes ou recouvertes d'un média photocatalytique. Les formes les plus courantes sont les suivantes :

- Les photoréacteurs à immersion
- Les photoréacteurs annulaires
 - ✓ Photoréacteur annulaire à film déposé et débit constant
 - ✓ Photoréacteur annulaire à lit fixe
 - ✓ Photoréacteur annulaire à lit fluidisé

Les réacteurs à irradiation externe

Ils utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparentes possibles à la lumière afin de ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes. Les formes les plus courantes sont les suivantes :

- Les photoréacteurs elliptiques
- Les photoréacteurs à film de catalyseur à irradiation extérieure
- Les photoréacteurs annulaires à lit fluidisé à irradiation extérieure
- Les photoréacteurs multi-lampes

II.5.2 Les photoréacteurs solaires (semi – industriels)

Les réacteurs semi-industriels sont faits à partir de collecteurs solaires ; lesquels sont classés suivant le niveau de concentration de photons obtenu à l'intérieur. Le rapport de concentration peut être défini entre le rapport de l'aire d'ouverture du collecteur qui absorbe les rayons solaires et l'aire totale du réacteur. L'aire d'ouverture est l'aire interceptant les radiations

et l'aire absorbante, l'aire recevant les radiations solaires concentrées, on peut regrouper les collecteurs en trois grandes catégories :

- Les photoréacteurs non- concentrateurs ou à basse température (moins de 150°C). Généralement, ce sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique.
- Les photoréacteurs à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150° à 400°C), utilisé pour les applications photochimiques au traitement de l'eau.
- Les photoréacteurs à forte concentration ou à haute température (plus de 400°C). C'est le système le plus en vue actuellement, particulièrement pour ses applications photochimiques [65].

II.6 Principe de la photo catalyse hétérogène

La technique de photo catalyse hétérogène est basée sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un semi-conducteur ayant une bande interdite (E_g) dans sa structure électronique.

La première réaction consiste en un transfert de molécules polluantes de la phase liquide vers la surface d'un semi-conducteur. Cette étape est suivie de la dégradation par photochimie. La deuxième étape est l'adsorption des molécules polluantes sur la surface du photo catalyseur [62].

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à un rayonnement de photons ayant une énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), un électron est excité et passe de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Cela crée un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libère un électron libre (e^-) dans la bande de conduction.

Les électrons et les trous positifs se déplacent vers la surface d'un photo catalyseur et peuvent se combiner au sein du cristal ou bien se déplacer séparément jusqu'à la surface d'un semi-conducteur, entraînant des réactions d'oxydoréductions.

Les électrons et les trous participent à des réactions avec les composés adsorbés à la surface des semi-conducteurs. Les électrons ont la capacité de réduire les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène, tandis que les trous positifs ont la capacité

d'oxyder les donneurs d'électrons tels que l'eau. Ces réactions d'oxydation et de réduction sont très utiles pour la dépollution en photo catalyse.

Les électrons sont de bons réducteurs, ils réagissent avec des accepteurs d'électrons tels l'oxygène adsorbé pour former l'anion radicale superoxyde.



Les trous h^+ sont des oxydants puissants, ils réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau et les anions OH^- et former le radicale hydroxyle.



Les radicaux formés ($\text{O}_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet}) possèdent le pouvoir oxydant et oxydent des polluants adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu'à la minéralisation. En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, on assiste à une réaction de recombinaison des paires (e^-/h^+).

L'importance de l'oxygène et de la vapeur d'eau réside dans leur capacité à limiter le processus de recombinaison en éliminant les trous positifs et les électrons générés par l'activation photonique du catalyseur [66].

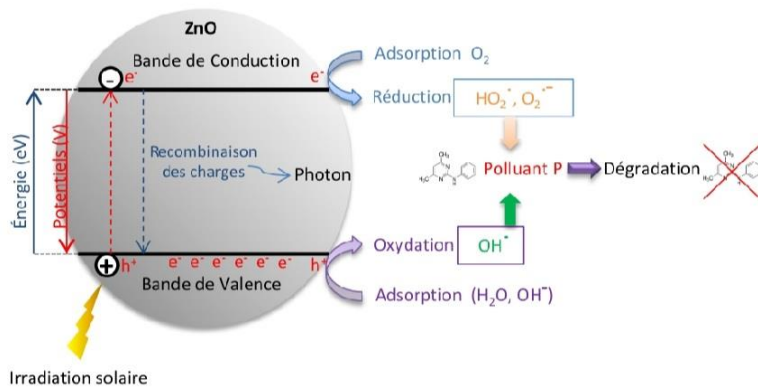


Figure II. 6 : Principe général de la photo-catalyse sur un semi-conducteur [62]

II.7 Influence des différents paramètres en photo catalyse hétérogène

L'efficacité du procédé de photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres. On peut citer :

II.7.1 Température

La plupart des photo réactions ne sont pas affectées par de légères fluctuations de température. En général, une baisse de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène exothermique spontané. En revanche, une augmentation de la température défavorise l'adsorption des polluants. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement la température ambiante. C'est pourquoi les installations solaires équipées de concentrateurs de systèmes de refroidissement sont justifiées [67]. Le procédé de photocatalyse est économique car il ne nécessite pas de chauffage, ce qui permet de purifier les milieux aqueux tout en économisant de l'énergie. La faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique par rapport à la température dans cette plage est reflétée par l'énergie d'activation faible ($5\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$) par rapport aux réactions thermiques ordinaires [68]. En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C) et d'économiser considérablement de l'énergie.

II.7.2 Influence de la masse de catalyseur

L'augmentation de la quantité de catalyseur entraîne une augmentation de la vitesse initiale de la réaction. Ceci est dû à l'impact de la surface spécifique du catalyseur sur la vitesse de la réaction impliquant les e^{-} et les h^{+} en interaction avec le substrat. Toutefois, au-delà d'un certain seuil de masse de catalyseur, la vitesse de la réaction devient autonome par rapport à la quantité de catalyseur [69].

II.7.3 Effet de la concentration initiale en polluant

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood peut expliquer l'impact de la concentration de polluants sur la vitesse de dégradation. En effet, la concentration initiale du polluant est souvent liée à la vitesse de dégradation des composés organiques. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement :

- Le processus de photocatalyse se déroule à la surface du photocatalyseur. Ainsi, une adsorption forte des molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. Selon le mécanisme L-H, une concentration initiale élevée de polluants entraîne l'occupation de tous les sites actifs sur la surface du catalyseur. Une éventuelle augmentation de la

concentration de polluants n'affecte pas la concentration de sites actifs disponibles, ce qui conduit à une saturation de la constante de vitesse apparente de premier ordre.

- La photo-génération et la diffusion des paires e^-/h^+ ainsi que leur interaction avec les composés organiques se déroulent par des étapes consécutives. Toutefois, chaque étape peut constituer un facteur limitant du processus photocatalytique. À faibles concentrations, la propagation des charges régit le processus et la vitesse de disparition du polluant augmente proportionnellement à la concentration. En revanche, à des concentrations élevées, la production de charges devient le facteur limitant de la réaction et la cinétique de dégradation des composés organiques devient indépendante de la concentration.
- Les intermédiaires produits lors du processus photocatalytique altèrent la vitesse de dégradation des composants initiaux. L'augmentation de la concentration du polluant entraîne une hausse de la concentration des produits intermédiaires adsorbés, ce qui modifie la vitesse de la réaction [70].

II.7.4 Influence du pH

Le potentiel hydrogène (pH) se révèle être un élément crucial dans les réactions photocatalytiques, car il agit à la fois sur la charge du catalyseur et sur les espèces présentes dans les composés à oxyder (sous forme dissociée ou moléculaire). Il exerce une influence sur la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à éliminer [71].

II.7.5 Influence de flux lumineux

La vitesse de départ est directement proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme que le processus photo-catalytique est entièrement induit par la lumière. Cependant, au-delà d'une certaine valeur (25 mW cm^{-2}), il y a tellement de paires (e^-/h^+) photogénérées que leur densité est très élevée, ce qui augmente la probabilité qu'elles se recombinent avant de réagir avec les espèces adsorbées, ralentissant ainsi l'efficacité du processus [72]. Par conséquent, à des intensités lumineuses élevées, il y a plus de photons par unité de temps et de surface, ce qui

augmente les chances d'activation des photons sur la surface du catalyseur et renforce ainsi le pouvoir photo-catalytique [73].

II.7.6 Influence de la longueur d'onde

La vitesse initiale de réaction est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement, car les semi-conducteurs ne s'activent que dans le domaine UV à moins qu'ils n'aient subi des modifications internes (dopage, etc.) et pour que le photo catalyseur soit efficace, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap [74].

II.7.7 Influence de l'oxygène dissout (d'accepteurs d'électrons O_2 , H_2O_2)

Selon le principe de la photocatalyse hétérogène, la présence d'oxygène dans la solution est un facteur avantageux car elle réduit les risques de recombinaison des trous et des électrons. Les scientifiques ont démontré que lorsque tout l'oxygène est épuisé, le processus s'interrompt. Cependant, si l'oxygène est réintroduit dans le milieu, la réaction reprend. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire car l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère [65].

II.8 Domaines d'application de la photo catalyse hétérogène

La photo catalyse offre un large champ d'application et de nombreuses utilisations dans les domaines publics et industriels. Nous pouvons citer entre autres :

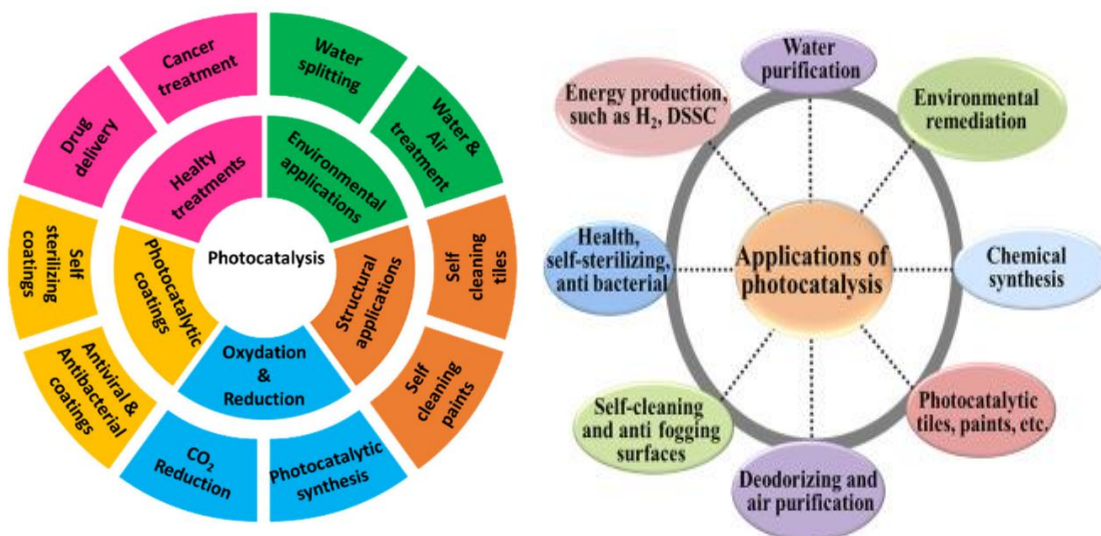


Figure II. 7 : Applications de la photocatalyse hétérogène

II.8.1 Traitement de l'eau

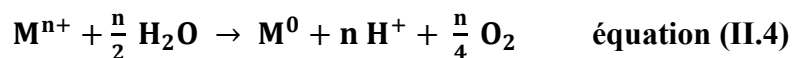
La contamination de l'eau peut être engendrée par différentes origines de contamination, telles que les déversements agricoles (de pesticides, d'engrais). Le processus de décontamination de l'eau implique soit la dégradation photochimique des polluants organiques, soit la réduction photochimique des polluants inorganiques.

a) Polluants organiques

De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de polluant organique dans l'eau. La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. En général, la purification de l'eau résulte de l'oxydation totale et de la minéralisation en CO₂ et H₂O de la partie hydrocarbonée [75].

b) Polluants inorganiques

Le traitement inorganique implique la réduction des polluants minéraux, en particulier les métaux qui sont sous une forme hautement oxydée et donc très toxiques (comme le Cr(VI)). En effet, la photocatalyse permet l'élimination de certains métaux lourds et la réduction d'autres en présence de photocatalyseurs. Un exemple de ce dernier est la photo-réduction du Cr(VI) très toxique en Cr(III) beaucoup moins toxique[76]. L'équation générale de photo-réduction des métaux est la suivante :



II.8.2 Traitement de l'air

Les surfaces photo-catalytiques ont le potentiel de neutraliser une polluants atmosphériques tels que les odeurs, les composés organiques volatils (COV), le formaldéhyde, l'ammoniac et les gaz acides (NO_x, SO_x). Il existe une variété de techniques pour décomposer ces polluants [77]. Ces techniques de purification de l'air peuvent être divisées en

deux catégories :

-Les purificateurs d'air utilisés à l'intérieur, mobiles (unité autonome), fixes (plafonniers, consoles murales) ou couplés au système de ventilation (chauffage, ventilation et climatisation).

-Les matériaux photo-actifs utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures décoratives, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes) [78]

II.8.3 La réduction de CO₂

La réduction photocatalytique du dioxyde de carbone, une molécule thermodynamiquement inerte et très stable, réduit la quantité de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère, tout en valorisant cette dernière par la synthèse de combustibles (Solar fuel) ou d'autres molécules organiques d'intérêt. Ces réactions, considérées comme une photosynthèse artificielle, conduisent à la production d'acide formique, de formaldéhyde, de méthanol, de méthane, ainsi que de monoxyde de carbone. [79].

II.8.4 Production d'Hydrogène

a) A partir d'un alcool

La production d'hydrogène peut être réalisée à partir d'un alcool par déshydratation, via une réaction photo-catalytique qui conduit à la formation d'hydrogène et de l'aldéhyde. Suivant ce mécanisme [80] le reformage photo-catalytique de composés organiques tels que les alcools, est une autre méthode de production d'hydrogène. Ces réactions consistent généralement en plusieurs étapes séquentielles conduisant à la production de CO₂ et H₂, son mécanisme est constitué de trois étapes successives :

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

b) A partir de l'eau (H₂O)

La réaction thermodynamiquement impossible connue sous le nom « water splitting » pour produire le H₂ à partir de H₂O est possible grâce à des processus électrochimiques ou photocatalytiques. Ce dernier vise à exploiter l'énergie solaire en présence d'un photocatalyseur pour obtenir de l'hydrogène et utiliser cet hydrogène pour générer de l'électricité avec une pile à combustible, produisant de l'eau comme seul sous-produit [81].

II.8.5 Les traitements antibuée

Les propriétés superhydrophiles de certains photo catalyseurs illuminés ($E\lambda > E_{\text{gap}}$) font que la buée ne se maintient pas à leur surface sous forme de gouttelettes, mais s'étale immédiatement sous forme de film transparent par modification de l'angle de contact [82].

II.8.6 Verre autonettoyant

Le TiO₂ participe au verre autonettoyant. Les radicaux libres générés à partir de TiO₂ oxydent et dégradent la matière organique. Ensuite, il devient facile de laver à l'eau, en raison de l'hydrophilie élevée du film de TiO₂.

II.8.7 Autres applications

La photocatalyse hétérogène convient parfaitement à une utilisation en intérieur pour la désodorisation ou la désinfection, ainsi qu'à des applications extérieures telles que la limitation de la croissance des bactéries dans les environnements hospitaliers et de santé, application pharmaceutiques et biopharmaceutiques, la protection de l'environnement urbain ; notamment dans le domaine routier et des immeubles ; Industrie alimentaire (Dans certain emballages alimentaires pour préserver la durée de conservation d'un produit) ; Industrie cosmétique (Dans le crèmes solaires).

II.9 Avantages et inconvénients de la photo catalyse hétérogène

Les avantages de la photo catalyse hétérogène

La photocatalyse présente plusieurs avantages notamment :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.

- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie [83].

Les inconvénients de la photo catalyse hétérogène

- ✓ Nécessité d'utiliser des procédés de séparation (filtration ou centrifugation) du catalyseur en suspension peuvent augmenter cout de traitement.
- ✓ Eventuelle formation de sous-produit.

Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par photo-catalyse hétérogène

III.1 Introduction

L'eau est la ressource de base pour garantir la vie de tous les êtres vivants sur la planète. Le traitement de l'eau est tout processus qui améliore la qualité de l'eau pour la rendre appropriée à une utilisation finale spécifique. L'utilisation finale peut être la boisson, l'approvisionnement en eau industrielle, l'irrigation, le maintien du débit des rivières, les loisirs aquatiques ou bien d'autres utilisations, y compris le retour en toute sécurité dans l'environnement. Ce traitement est très important et peut être effectué à l'aide de différentes méthodes. Parmi ces méthodes, la photocatalyse hétérogène est l'une des technologies innovantes récemment mises en évidence. Cette méthode permet l'oxydation complète et la photo-dégradation des polluants organiques et inorganiques. Elle présente de nombreux avantages, y compris son efficacité à température et pression ambiantes.

Dans ce chapitre, nous présentons la procédure expérimentale, et les résultats de l'adsorption et la réduction du chrome VI par photocatalyse hétérogène sous l'irradiation visible en utilisant un matériau en comparaison avec la forme non supportée de ce matériau.

Partie A : Matériels et méthodes

III.2 Matériels utilisés

III.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie a été employée pour mesurer l'absorbance dans le but de déterminer la concentration de Cr(VI) en solution. Le spectrophotomètre UV-Visible a été utilisé dans cette étude.

III.2.2 Réacteur à lampe visible

Le réacteur photochimique utilisé est un réacteur agité, la source de lumière artificielle est une lampe visible placée sur la surface latérale du réacteur. Un système de circulation d'eau est

Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par photo-catalyse hétérogène
installé autour cette lampe pour empêcher l'échauffement de l'agitateur et, par conséquent, du milieu réactionnel.

III.3 Réactifs et produits

III.3.1 Le polluant examiné : le chrome VI

Le chrome pur est un métal brillant de couleur grise qui est très résistant aux agents corrosifs ordinaires [84]. Le chrome peut avoir différentes formes de valence allant de -2 à +6. Les formes les plus courantes sont le chrome métallique pur et ses composés trivalents (Cr III) et hexavalents (Cr VI) [85]. Le chrome hexavalent, également appelé chrome (VI), Cr^{VI} ou chrome 6, est le sixième état d'oxydation du chrome. Les produits contenant cette forme sont souvent très toxiques. Le chrome est présent dans cet état d'oxydation dans de nombreux composés tels que l'anhydride chromique (trioxyde de chrome), le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le chromate de strontium. Ces composés sont utilisés dans divers colorants, peintures, encres, teintures textiles et plastiques. Les chromates sont également ajoutés en tant qu'additifs (agents anticorrosifs) dans les peintures.

III.3.1.1 Chimie du chrome VI

Le chrome VI, également appelé chrome hexavalent, est la deuxième forme d'oxydation la plus stable du chrome. En présence de substances réductrices telles que le fer ou des matières organiques oxydables, il peut être réduit en chrome III, qui est plus stable [86]. Les composés de chrome VI sont généralement classés comme étant solubles ou insolubles dans l'eau. Des exemples de composés de chrome VI solubles dans l'eau sont le chromate de sodium (873 g/L à 30 °C) et le chromate de potassium (629 g/L à 20 °C). Les composés de chrome VI insolubles dans l'eau incluent le chromate de baryum (2,6 mg/L à 20 °C) et le chromate de plomb (0,17 mg/L à 20 °C) [87].

Le chrome hexavalent est présent en solution sous forme d'ions acide chromique monomère (H₂CrO₄), d'hydrogenochromate (HCrO₄⁻) et de chromate (CrO₄²⁻) ou de dichromate dimère (Cr₂O₇²⁻). Les espèces monomères donnent une couleur jaune à l'eau lorsque la concentration en Cr(VI) dépasse 1mg/L. Les ions HCrO₄⁻ dominent dans les eaux acides, tandis que la forme CrO₄²⁻ prédomine à pH neutre ou supérieur (basique).

Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par photo-catalyse hétérogène

A faible concentration (<1mg/L), les formes prédominantes du Cr(VI), chargées négativement, ne s'adsorbent que sur les surfaces chargées positivement tels que les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. L'adsorption est généralement limitée, et diminue avec l'augmentation du pH.

III.3.1.2 Toxicité du chrome VI

Le chrome (VI) est extrêmement nocif mais également très soluble dans l'eau sous cette forme. Le chrome (VI) présente diverses conséquences sur la santé, sur la faune et la flore. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons.

III.4 Méthodologie expérimentale

III.4.1 Préparation de la solution du chrome (VI)

La solution mère du chrome (VI) de concentration 100mg/L a été préparée par dissolution d'une quantité d'un solide de chromate de potassium dans 500ml d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du chrome (VI) au cours du temps est effectué par spectrophotométrie UV/Visible.

III.4.2 Analyse des solutions de chrome VI par spectrophotométrie UV-Visible

Au cours du processus de photocatalyse hétérogène, les quantités restantes (résiduelles) de Cr(VI) ont été déterminées à l'aide d'une méthode de spectrophotométrie UV-Visible.

III.4.2.1 Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui implique la mesure de l'absorbance ou de la densité optique d'une substance chimique spécifique en solution. Cette méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert stipule que la diminution de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est proportionnelle à la concentration de la substance chimique en solution.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{équation (III.1)}$$

A : absorbance

l : Longueur du chemin optique (longueur de la solution à traverser).

ϵ : Coefficient d'absorption molaire.

C : la concentration.

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués.

III.4.3 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du chrome VI

Le spectre d'absorbance du chrome VI a été balayé entre 400 et 800 nm afin de suivre sa concentration. Le complexe formé entre le chrome VI et le diphénylcarbazine présente un pic d'absorption à 542 nm. Les différentes absorbances ont été déterminées en utilisant des solutions standard variantes de 0.1 à 25 mg/L à la longueur d'onde maximale de 542nm.

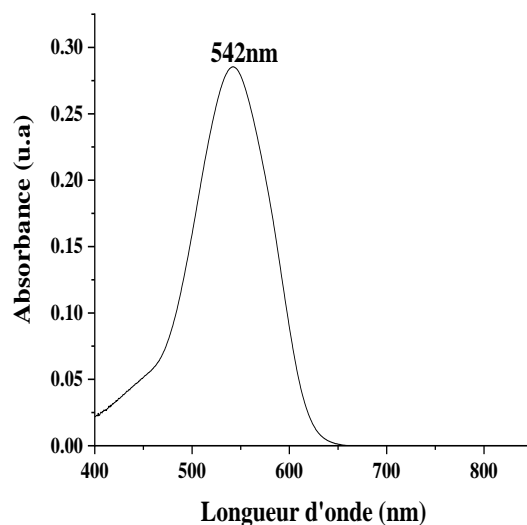


Figure III. 1 : Balayage spectral dans le domaine visible du complexe formé entre le Cr(VI) et le diphénylcarbazine

III.4.4 Courbe d'étalonnage du chrome VI

La courbe d'étalonnage est obtenue par le tracé des absorbances en fonction des différentes concentrations du chrome VI.

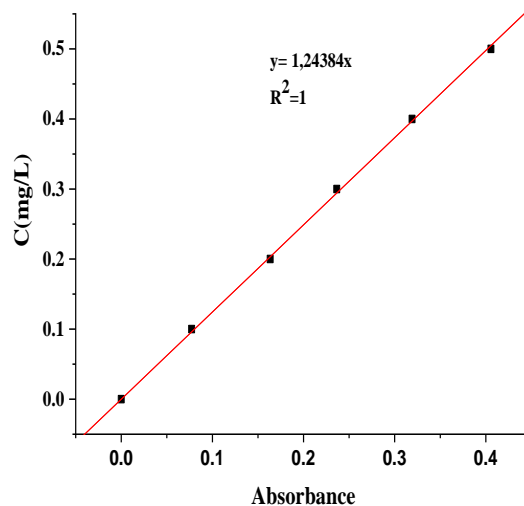


Figure III. 2 : Courbe d'étalonnage du Cr(VI) à $\lambda_{max}=542nm$

III.4.5 Préparation et analyse granulométrie de la poudre des déchets de verre coloré :

Pour la majorité des scientifiques le terme verre est défini quel que soit son processus de fabrication comme tous solides non cristallins figé d'un liquide surfondu qui réalise un phénomène de transition vitreuse.

Nous avons travaillé sur les déchets de verres des boissons alcooliques broyé et tamisé à $80\mu m$ (figure III.3). Cependant, avant l'utilisation, elles sont lavées à l'eau chaude et les étiquettes collantes sur les flacons sont éliminées.

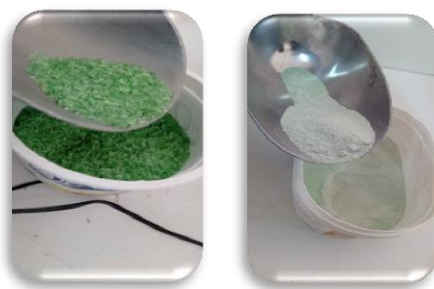


Figure III. 3 : Verre broyé et tamisé à $80\mu m$

Préparation de l'échantillon:

- Lavage des bouteilles avec de l'eau chaude et élimination des étiquettes
- Séchage à l'air libre

- Stockage les bouteilles propres à l'abri de la poussière



Figure III. 4 : Lavage des bouteilles

- Concassage

Tout d'abord, les bouteilles sont broyées dans le dispositif de broyage.



Figure III. 5 : Appareil du concassage de verre

- Ensuite on tamise le verre dans les tamis de 80 μm .



Figure III. 6 : Tamisage du verre

III.4.6 Synthèse et préparation des matériaux

La synthèse des matériaux a été réalisée en dissolvant deux oxydes métalliques distincts. Une solution contenant une quantité d'un oxyde "C" dissous dans de l'eau à l'aide d'un agitateur ultrasonique a été mélangée avec une autre solution contenant une quantité d'un autre oxyde métallique "D" dissous dans de l'alcool. Le mélange a été placé dans un autoclave, puis dans une étuve chauffée à 130°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu a été séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau et une fois à l'éthanol, puis séché à 80°C pendant une nuit. Ce matériau est désigné par l'acronyme MS-B. Le matériau avec le support a été synthétisé de la même manière, sauf qu'un support dispersé dans 10 ml d'eau à l'aide d'un agitateur à ultrasons a été doucement ajouté à la solution d'oxyde métallique C. Le matériau obtenu après avoir suivi toutes les autres étapes a été désigné par l'acronyme MS-A. Schéma 1 illustre le procédé global de la synthèse de nos matériaux.

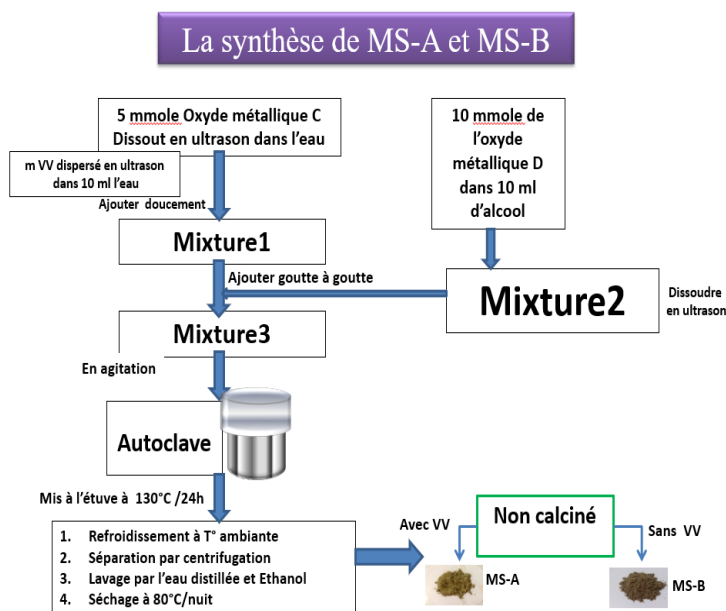


Figure III. 7 : Synthèse des matériaux MS-A et MS-B

III.4.7 Caractérisation de matériaux

III.4.7.1 Par Spectroscopie UV-vis-solide

L'analyse UV-Vis solide a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques et l'énergie de la bande interdite des matériaux synthétisés. Elle mesure également la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide et le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk.

Cette analyse montre les propriétés d'absorption optique d'un matériau dans les deux régions UV et visible.

Les résultats de l'analyse UV-vis-solide, MS-A et MS-B sont présentés dans le graphe de la figure III.8-a. Le tracé de la fonction K-M modifiée $(F(R)h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (figure III.8-b) a permis de déterminer l'énergie de la bande interdite des matériaux préparés par extrapolation de la partie linéaire de chaque courbe, les valeurs de l'axe des x correspondant à l'énergie de la bande interdite étant présentées dans le tableau III.1.

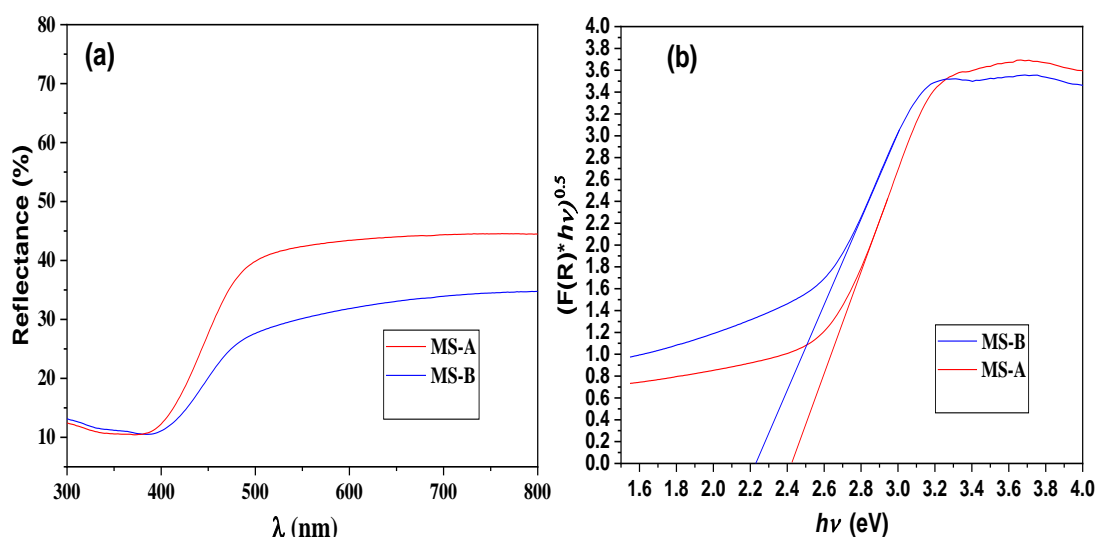


Figure III. 8 : (a) Spectroscopie UV-vis solide, (b) Racine carré de Kubelka-Munk en fonction $h\nu$ des matériaux préparés

Il apparaît que la présence de la poudre de la poudre de vert (VV) lors de synthèse de matériaux résulte une augmentation de l'énergie de la bande interdite pour les matériaux préparés avec et sans support par la voie hydrothermale respectivement (2,23 et 2,43 eV).

Tableau III. 1 : Présente les énergies de gap des matériaux préparés

Matériaux	E_g
MS-B	2,23
MS-A	2,43

III.4.7.2 Par mesure de la texture

Dans notre travail, le composite a été préparé par voie de synthèse hydrothermale en utilisant un autoclave à 130°C pendant 24 heures.

Dans notre étude, nous avons choisi d'ajouter lors de synthèse des matériaux : la poudre de verre coloré (VV) comme support optiquement inactif pour augmenter la surface spécifique, afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique.

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons sont présentées sous forme de graphes dans les tracés de la figure III.9 et les valeurs des surfaces S_{BET} (calculées par le logiciel de l'appareil) dans le tableau III.2.

Les surfaces spécifiques (S_{BET}) des matériaux préparés ont été déterminées par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de di-azote (N_2) à 77 K (tableau III.2).

La distribution de la taille des pores (Diamètre et volume total des pores) a été calculée à partir de la branche de désorption en utilisant la méthode de BJH. Les résultats de la distribution de la taille des pores sont regroupés dans le tableau III.2.

Les graphes d'isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K sont similaires pour tous les échantillons, montrant un modèle de type IV avec des boucles d'hystérésis de type H3 (figure III.9). Dans matériaux synthétisés par voie hydrothermale, la boucle d'hystérésis est ouverte, probablement en raison des propriétés mésoporeuses des deux matériaux.

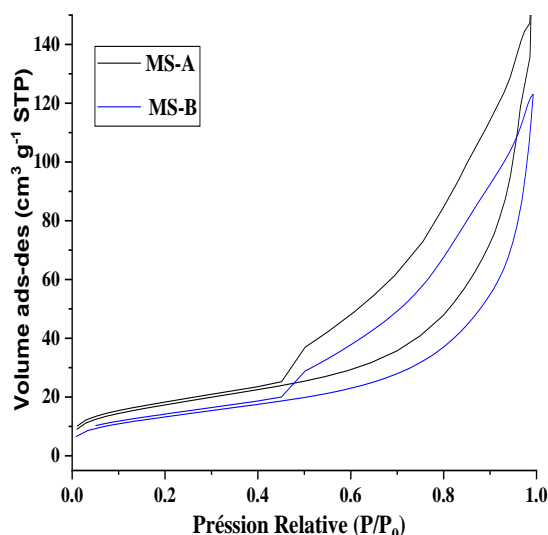


Figure III. 9 : Isotherme d'Adsorption-Désorption de N₂ à 77 K par les composites supportés et non supportés par VV synthétisé par voie hydrothermale

En règle générale, les matériaux synthétisés par hydrothermale sans VV (MS-B) présente une surface spécifique de 48,1 m² g⁻¹. L'ajout de VV a un effet assez important, augmentant la surface jusqu'à 63,45 m² g⁻¹ (MS-A) (tableau III.2). En revanche, le diamètre moyen et le volume des pores du MS-B sont beaucoup plus importants que ceux du MS-A. Ainsi, pour les matériaux préparés par le procédé hydrothermale, l'ajout de VV a entraîné une amélioration de 35% de la surface spécifique par rapport au matériau sans poudre de verre.

Tableau III. 2 : Propriétés texturales des composites supporté et non supporté sur VV synthétisés par voie hydrothermale préparé par adsorption-désorption de N₂ à 77K

Matériaux	S _{BET}	S _{Ext}	D	V _T	V _{meso}	E _g
	(m ² /g)	(m ² /g)	(nm)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(eV)
MS-A	63,45	59,78	8,30	0,023	0,022	2,43
MS-B	48,08	47,54	16,07	0,177	0,177	2,23

III.4.8 Photo-réduction de chrome (VI) par le matériau

III.4.8.1 Cinétique d'adsorption

En photo catalyse, l'étape préliminaire avant la réduction photo catalytique des composés inorganiques en solution aqueuse est l'adsorption. Cela implique un transfert de masse du liquide ou du gaz vers un solide, entraînant une diminution plus ou moins importante de la concentration du composé en solution.

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome VI par les matériaux MS-A et MS-B a été réalisée dans un bécher de 250mL contenant une solution de 100mL de chrome VI avec un rapport solide/solution de 100mg/100ml. Les solutions sont agitées magnétiquement à l'abri de la lumière pendant 30 minutes à température ambiante, puis des volumes d'environ 6 ml sont prélevés et centrifugés. Après 30min de l'agitation à l'ombre, la lampe est allumée et l'adsorption se poursuit en présence de la lumière. Les volumes d'environ 6ml sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (10-20 min) pendant 2 heures et centrifugés. Après centrifugation, 0,5mL de la surnageant a été prélevé et dilué avec de l'eau distillée (l'eau distillée a été ajoutée jusqu'au ménisque de la fiole jaugée. 1,25mL de diphénylcarbazine a ensuite été ajouté à cette solution pour former le complexe coloré de chrome VI et de diphénylcarbazine. Les concentrations à l'équilibre en chrome VI dans le surnageant sont analysées à 542 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

III.4.8.2 Isotherme d'adsorption

Les courbes d'isothermes d'adsorption sont établies à un pH naturel de 6,3 dans des suspensions dont le rapport solide/solution est de 1g/L en présence de MS-A ou MS-B. La concentration du polluant Cr(VI) varie entre 0 et 20mg/L. Après un temps d'équilibre de 120 minutes à l'abri de la lumière, les suspensions sont centrifugées et les concentrations à l'équilibre dans le surnageant sont analysées à 542nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

III.4.8.3 Cinétique de la photo-réduction de chrome (VI)

a) En présence de deux matériaux MS-A et MS-B

L'étude de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) en présence de deux matériaux MS-A et MS-B sous l'irradiation visible a été menée après l'adsorption à l'abri de la lumière.

Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par photo-catalyse hétérogène

Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250mL à température ambiante. 100mg du catalyseur a été ajouté dans 100mL de solution de chrome VI, c'est-à-dire avec un rapport solide/liquide 1g/L. La solution a été mise sous l'agitation à l'ombre pour 30minutes, après cette période, un échantillon a été prélevé pour être analysé (t=0min). Ensuite, l'agitation s'est poursuivie sous l'irradiation et des prélèvements d'environ 5 à 6mL ont été effectués à des temps réguliers jusqu'à 120min. Les échantillons prélevés ont été centrifugés et les concentrations résiduelles en Cr(VI) analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 542nm.

b) Effet de concentration du Cr(VI)

L'effet de la concentration du Cr(VI) a été étudié et réalisée de la même façon que la cinétique en présence de deux matériaux MS-A et MS-B, mais dans ce cas, la concentration de la solution a été variée. Cette étude a été réalisée à des concentrations en Cr(VI) comprise entre 10 et 20 mg/L avec un rapport solide/solution 1g/L à un pH naturel (pH=6,3) et à température ambiante.

c) Effet du pH de la solution

L'effet du pH de la solution sur la cinétique de photo-réduction du Cr(VI) a été étudié. Cette étude a été effectuée sous l'irradiation d'une lampe visible, en utilisant une concentration de 20mg/L de Cr(VI) et en gardant le rapport solide/solution constant à 1g/L. Deux milieux acides différents ont été testés : pH=2 et pH=4. Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant des solutions diluées de HCl (1 M) ou de NaOH (1 M).

Partie B : Résultats et discussions

III.5 Cinétique d'adsorption

III.5.1 Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption sont tracés dans le graphique ci-dessous. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact. L'équilibre est atteint après 30 minutes. On observe que l'adsorption est rapide, ce qui est probablement dû à la physisorption qui se produit rapidement. On note que les deux matériaux ont des capacités d'adsorption identiques, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'ils sont de même nature.

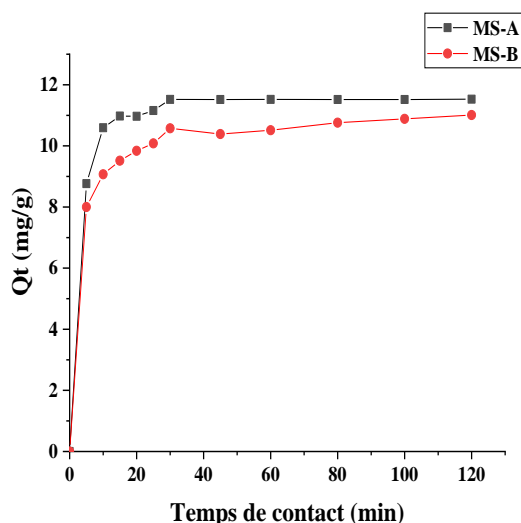


Figure III. 10 : Cinétique d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

III.5.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption expriment la vitesse du transfert des réactifs à la surface poreux. Ces modèles représentent des lois de cinétiques du premier ou de second ordre.

❖ Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de Lagergren donne le modèle cinétique du premier ordre. Cette équation s'exprime comme suit :

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

L'intégration de l'équation (a) de $t=0$ à $t=t$ donne la forme linéaire de l'équation de Lagergren.

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

Avec ;

Q_e représente les quantités adsorbées de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche.

Q_t représente les quantités de l'adsorbat adsorbées par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t .

K_1 (min^{-1}) : la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (min) le temps de contact de l'adsorbat et l'adsorbent.

La trace $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ donne une droite de pente $-K$ avec l'ordonnée à l'origine de $\ln(Q_e)$.

❖ **Modèle cinétique du pseudo second-ordre**

L'équation de Ho et McKay donne le modèle cinétique du second ordre. Cette équation s'exprime comme suit ;

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{équation (III.4)}$$

L'intégration de l'équation (b) de $t=0$ à $t=t$ donne la forme linéaire de l'équation de Ho et McKay.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{équation (III.5)}$$

Avec ;

Q_e : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat en mg par unité de masse de l'adsorbant (g) à l'équilibre.

Chapitre III : Etude expérimentale de la photo-réduction du Cr(VI) par photo-catalyse hétérogène

Q_t : représente les quantités adsorbées de l'adsorbat en mg par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t .

K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (min) le temps de contact de l'adsorbat et l'adsorbent.

Le graphe de $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ donne une pente de $\frac{1}{Q_e}$ et l'ordonnée à l'origine de $\frac{1}{Q_e^2 K_2}$.

Les tracés des résultats d'adsorption de le Cr(VI) selon les deux modèles par les deux matériaux sont présentés dans les figures suivantes :

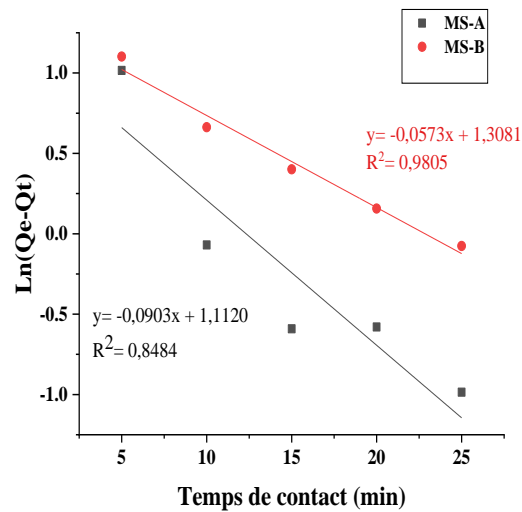


Figure III. 11 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

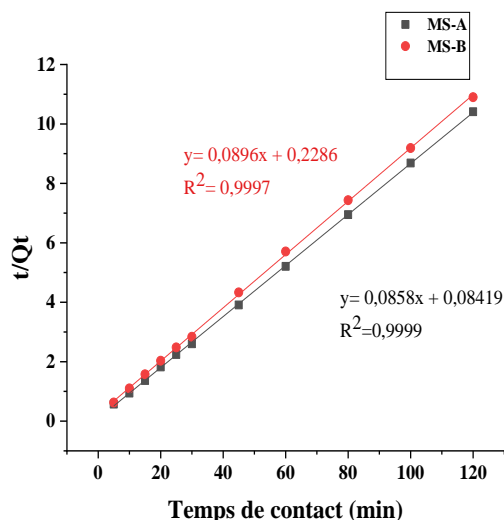


Figure III. 12 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

Les paramètres cinétiques des deux modèles, obtenues à partir des graphiques, sont présentées dans le tableau III.1. Les résultats de la cinétique d'adsorption sont plus précisément conformes au modèle pseudo-second ordre qu'au modèle pseudo-premier ordre, comme en témoignent les coefficients de corrélation (R^2) supérieurs à 0,99. De plus, la quantité adsorbée théorique est en étroite concordance avec les résultats expérimentaux. Pour les deux matériaux, les valeurs de la quantité théorique adsorbée et de la quantité expérimentale pour le modèle du premier ordre ne sont pas proches, alors qu'elles sont très proches pour le modèle du second ordre. La capacité d'adsorption de MS-B est inférieure à celle de MS-A.

Tableau III. 3 : Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

Matériau	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		K_1 (min^{-1})	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2	K_2 ($(\text{mg/g})^{-1} \text{min}^{-1}$)	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2
MS-A	11,5281	0,0903	3,0404	0,8484	0,0874	11,7647	0,9999
MS-B	11,0094	0,0573	3,6991	0,9805	0,0351	11,1607	0,9997

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

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

III.5.3 Isotherme d'adsorption

C'est une caractéristique du couple adsorbat/adsorbant étudié. L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est généralement représentée sous forme graphique en en traçant la quantité d'adsorbat adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre de l'adsorbat.

Les résultats de l'isotherme d'adsorption de Cr^{6+} par les deux adsorbants (MS-A et MS-B) sont représentés par la figure ci-dessous. D'après les graphiques, les résultats suivent l'isotherme de type 1. Les modèles de Freundlich et de Langmuir étant des isothermes de type 1, ces modèles peuvent être appliqués à ces résultats pour déterminer les paramètres d'adsorption, en particulier la capacité d'adsorption maximale du matériau utilisé.

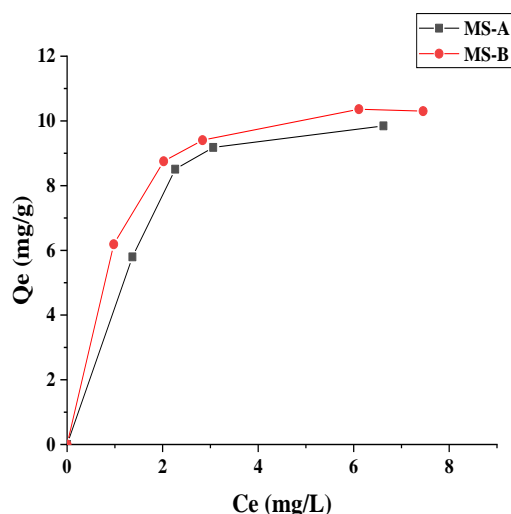


Figure III. 13 : Isotherme d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

❖ Modèle de Freundlich

FREUNDLICH considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente. Dans ce modèle, c'est supposé que les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant sont hétérogènes et qu'il y a des interactions entre les molécules ou atomes d'adsorbat. Ces isothermes de type 1 peuvent être représentées par une loi empirique ;

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{équation (III.6)}$$

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme linéaire logarithmique ;

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K \quad \text{équation (III.7)}$$

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

❖ **Modèle de Langmuir**

Langmuir (1916) a proposé un modèle cinétique de processus d'adsorption qui repose sur plusieurs hypothèses, certaines de ces hypothèses sont ;

- Adsorption est homogène et en monocouche et de type 1
- Les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant sont tous identiques et chacun est capables d'adsorbé une seule molécule.
- Il y n'a pas des interactions entre les sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant.

L'isotherme de Langmuir est également décrit par l'expression suivante ;

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad \text{équation (III.8)}$$

Avec :

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

Q_e : quantité de l'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

b : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption ($L \text{ mg}^{-1}$)

Tracé de $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $1/Q_m$ et l'ordonne à l'origine de $1/Q_m * b$ est obtenu et c'est représenté par la figure suivante. A partir de ces droites, les paramètres Q_m et b sont déterminées.

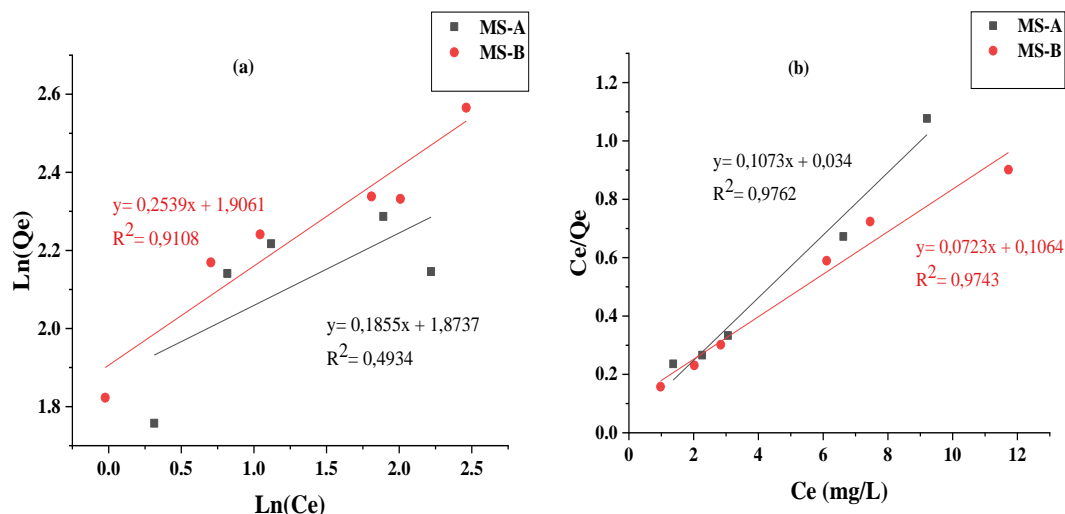


Figure III. 14 : Représentation du modèle linéaire de (a) Freundlich et (b) Langmuir à l'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

Les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III.2. A partir des graphes ci-dessus, on observe que les résultats d'élimination de Cr(VI) par les deux matériaux sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,97$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

Tableau III. 4 : Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Cr(VI) par les deux matériaux

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R ²	B (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
MS-A	5,3908	6,5123	0,4934	3,1840	9,3197	0,9762
MS-B	3,9370	6,7268	0,9108	0,6842	13,7363	0,9743

III.6 Etude de photo-dégradation du Cr(VI)

III.6.1 Etude de l'effet de la présence de matériaux

La figure III.13 présente les résultats de la cinétique de dégradation photocatalytique de Cr(VI) à différentes concentrations par les deux matériaux. La figure montre le tracé de $C_t/C_0 = f(t)$ à différentes concentrations respectivement pour MS-A et le MS-B. Les courbes que le Cr(VI) est réduit en chrome (III) sous l'effet de l'irradiation de la lumière visible en présence du matériau pour toutes les concentrations testées et on note que le MS-A réduit le Cr(VI) plus rapide plutôt qu'avec MS-B.

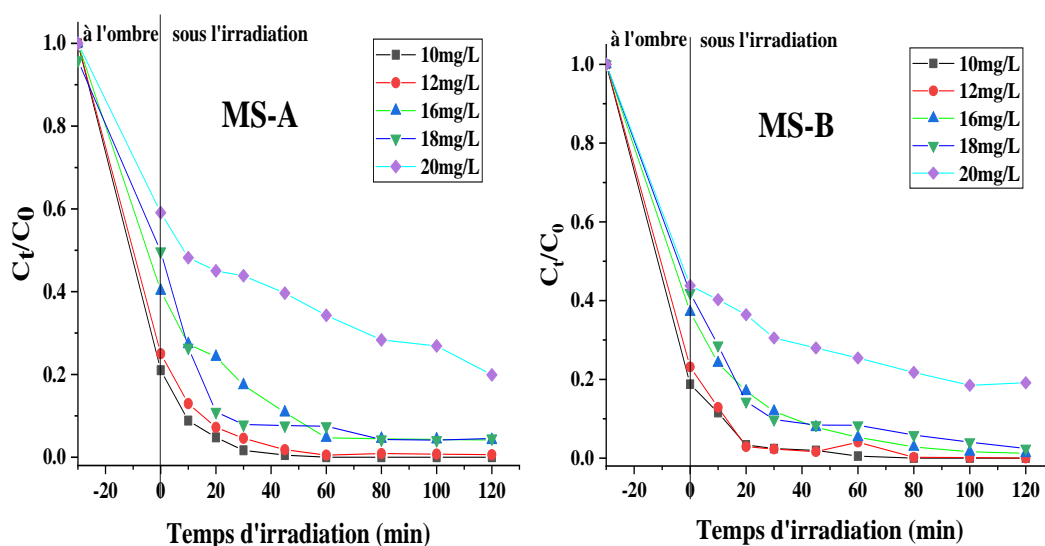


Figure III. 15 : Cinétique de dégradation photo-catalytique du Cr(VI) par les deux matériaux à différentes concentrations

La figure décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse à 18mg/L lors de sa photo-dégradation avec respectivement MS-A et le MS-B.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photo-dégradation du Cr(VI) par les deux matériaux sous l'irradiation visible montre que le polluant se réduit plus rapide en présence de MS-A.

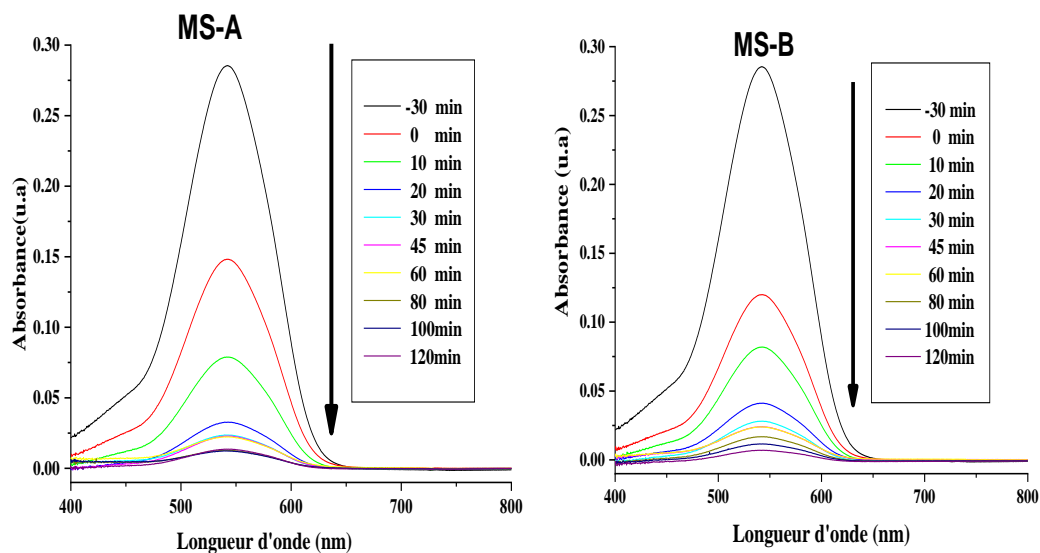


Figure III. 16 : Spectre de balayage de Cr(VI) à 18mg/L après photo-dégradation en présence de MS-A et MS-B à 1g/L sous l'irradiation visible d'une lampe

Il convient également de souligner, en comparant l'efficacité de ces deux matériaux, que le matériau synthétisé par méthode hydrothermale amorphe et supporté sur support (MS-A) a produit des résultats satisfaisants en termes de photo-réduction du Cr(VI), par rapport au matériau synthétisé par méthode hydrothermale non supporté (MS-B) et au TiO₂-P25 commercial. Cette comparaison est présentée sous forme d'histogramme dans la figure III.15. En effet, après 120 minutes, des taux de photo-réduction respectifs de 100%, 95%, 60% et 18% ont été obtenus en présence de MS-A, MS-B, TiO₂-P25 et en l'absence de matériau (photolyse).

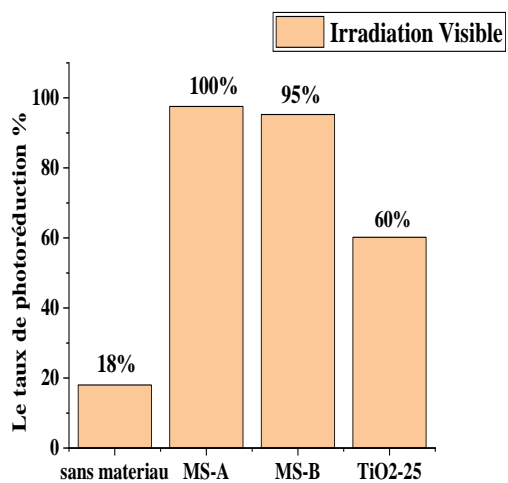


Figure III. 17 : Récapitulatif des résultats de photo-dégradation du Cr(VI) par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, pH naturel=6,3)

III.6.2 Modélisation de la cinétique de photo-réduction

La cinétique photo réduction de la plupart des composés inorganiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre selon plusieurs travaux. Ce modèle est donné par l'équation suivante ;

$$-\frac{dC}{dt} = K_{app} C \quad \text{équation (III.9)}$$

Par l'intégration de l'équation Y aux condition limites $C_t=C_i$ à $t=0$), l'équation linéaire de forme $Y=aX$ est obtenu.

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_t}\right) = K_{app} t \quad \text{équation (III.10)}$$

Avec :

K_{app} (min^{-1}) : Constante apparente de vitesse de réaction.

t : Temps d'irradiation en minute.

Selon le modèle linéarisé du pseudo-premier-ordre, les résultats de la photo-réduction de Cr^{6+} par les deux matériaux sont tracés dans la figure ci-dessous. Le graph de $\ln\left(\frac{C_i}{C_t}\right) = f(t)$ donne la pente de K_{app} .

La valeur k_{app} a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée pour chaque valeur de la concentration initiale.

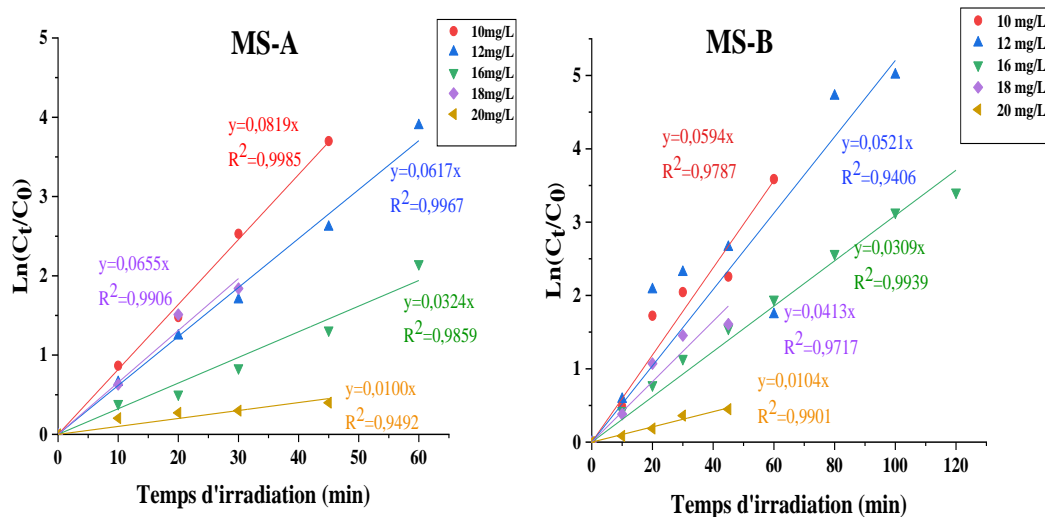


Figure III. 18 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation du Cr(VI) par les deux matériaux

Les résultats de la cinétique de la photo-réduction par les matériaux MS-A et MS-B sous irradiation visible à différentes concentrations initiales ont été représentés dans la forme linéarisée du modèle premier ordre dans la figure III.16. La conformité des résultats représentés avec le modèle linéarisé est vérifiée par les valeurs des coefficients de corrélation R^2 . Par conséquent, en utilisant les équations des droites représentées, les valeurs de la constante cinétique apparente k_{app} , et celles de R^2 sont regroupées dans le tableau III.3

D'après le tableau III.3, il est évident que les constantes de vitesse K_{app} de MS-A sont supérieures à celles de MS-B, démontrant ainsi l'efficacité de l'effet de support sur le matériau MS-A. De plus, les coefficients de corrélation (R^2) varient entre 0,9406 et 0,9986 pour l'irradiation visible dans l'intervalle de concentration initiale de 10 à 20 mg/L.

Tableau III. 5 : Les paramètres cinétiques de la concentration initiale et de matériaux sur la photo-réduction de Cr(VI)

Matériau	[Cr(VI)] _i (mg/L)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
MS-A	10	0,0819	0,9986
	12	0,0618	0,9967

	16	0,0324	0,9859
	18	0,0655	0,9906
	20	0,0100	0,9492
MS-B	10	0,0594	0,9787
	12	0,0521	0,9406
	16	0,0309	0,9939
	18	0,0413	0,9717
	20	0,0104	0,9901

III.6.3 Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)

Les résultats de la photo-réduction du Cr(VI) à une concentration de 20 mg/L en utilisant la lumière visible à différents pH ont été présentés dans la figure III.17. Selon cette figure, il est clair que le pH de la solution est un facteur crucial dans la réaction de réduction du Cr(VI). Le taux de réduction du Cr(VI) est le plus élevé (92,76 %) à un pH acide (pH=2) après une exposition de 120 minutes. Cependant, ce taux diminue au cours de la même période à un pH de 4 (84,5 %) et diminue légèrement à un pH naturel (pH=6,3) (79,4 %). Ce résultat peut être expliqué par deux raisons possibles :

1. Le potentiel standard de réduction de Cr(VI) au Cr(III) varie de 1,32 V à pH 0 jusqu'à 0,38 V à pH 7 .
2. La charge de la surface du photo-catalyseur varie selon le pH, il est probable qu'elle soit chargée positivement en milieu acide, ce qui pourrait expliquer l'attraction électrostatique entre les ions chromates et la surface de MS-A.

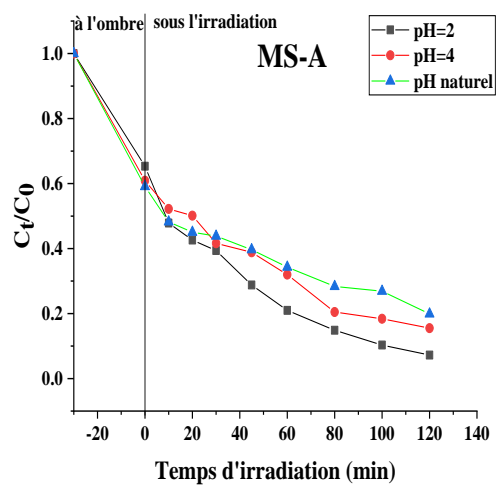


Figure III. 19 : Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par le MS-A sous irradiation de la lampe visible. ($[Cr(VI)] = 20mg/L$)

Conclusion générale

Cette étude a pour but d'évaluation d'un procédé d'oxydation avancée (POA) en particulier la photo catalyse hétérogène, comme alternative aux traitements traditionnels de l'eau pour l'élimination d'un métal lourd présent dans l'eau.

La photo-catalyse hétérogène est parmi des procédés d'oxydation avancée plus prometteuses et efficace pour la réduction des métaux lourds en utilisant des semi-conducteurs comme les photocatalyseurs. Son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement solaire, la lumière visible ou bien l'ultraviolet.

De plus, l'objectif de cette étude a été divisé en deux parties ; la première partie était la synthèse différente des deux nouveaux matériaux (MS-A et MS-B) semi-conducteurs capables d'absorber la lumière dans le domaine visible. La synthèse des matériaux était réalisée en présence d'un support (MS-A) et en absence d'un support (MS-B). La deuxième partie était l'application des matériaux synthétisés dans la photo réduction du chrome hexavalent le métal lourd choisi comme polluant.

Dans ce travail, l'efficacité photo catalytique sous la lumière visible des deux matériaux a été vérifiée sur la photo-réduction du chrome hexavalent en comparaison avec l'oxyde de titane commercial (TiO_2 -P25) et la photodégradation de la solution de chrome (VI) sans matériau (photolyse directe).

Les résultats obtenus montrent que la réduction photo catalytique de chrome (VI) est corrélée à l'adsorption de ce polluant sur la surface du catalyseur.

Selon les résultats de l'isotherme d'adsorption de chrome (VI) par des deux matériaux, le matériau avec un support (MS-A) adsorbe moins que le matériau non supportée (MS-B). Les quantités d'adsorption maximales de MS-A et MS-B sont respectivement 9,3197mg/g et 13,7363mg/g. Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes pour les deux matériaux. De plus, les résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption sont en accord avec le pseudo second ordre pour les deux matériaux.

D'après les résultats des isothermes d'adsorption pour les deux matériaux, ces isothermes sont de type 1 et la modélisation de ces résultats pour les deux matériaux sont en adéquation avec le modèle de Langmuir que celle de Freundlich.

Dans l'étude photo catalytique sous irradiation visible, les résultats de photo réduction de chrome (VI) ont montré l'efficacité de 100% et 95% de MS-A et MS-B respectivement. Les résultats aussi montrent l'inefficacité de la lumière visible pour la photo réduction de chrome six en absence d'un matériau (photolyse). Les résultats de photo dégradation de chrome six par les deux matériaux synthétisés montrent une efficacité meilleure que l'oxyde de titane commercial ($\text{TiO}_2\text{-P25}$).

On peut conclure que les deux matériaux sont capables de déplacer le spectre d'absorption vers la région visible, preuve apportée par les résultats de photo réduction de deux matériaux sous la lampe visible mieux que le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ commercial.

Dans la photo réduction de polluants, le pH de la solution pour photo dégradation doit être mise en considération, l'efficacité de photo réduction est mieux pour des valeurs de pH acide.

En perspective, ces matériaux synthétiques peuvent être testé dans d'autres polluants organiques comme Rhodamine B, pharmaceutiques comme anti-inflammatoire et photo-réduction sélective de NO_x .

Références bibliographiques

- [1] “LES IMPACTS DE LA POLLUTION ENVIRONNEMENTALE SUR LA SANTÉ When Recognition Matters.” [Online]. Available: www.pecb.com
- [2] S. Guergour, “Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton,” Mémoire magister, Université-setif, 2014.
- [3] “Oluyemi.”
- [4] M. Dina, “Etude des méthodes de synthèse et les caractéristiques des matériaux utilisés en photocatalyse,” Mémoire de master, Université MSB Jijel, 2020.
- [5] K. Lampera, “Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs périurbains,” Thèse de doctorat, école centrale de Nantes (ECN), 2009.
- [6] P. Duverneuil, B. Fenouille, and C. Chaffot, *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents*. 1997.
- [7] O. B. Akpor, “Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation,” *Advances in Bioscience and Bioengineering*, vol. 2, no. 4, p. 37, 2014, doi: 10.11648/j.abb.20140204.11.
- [8] J. E. Fergusson, “Chemistry, Environmental Impact and Health Effects,” *Perganom press*, 1990.
- [9] S. Traore, “Mise au point d’une méthode d’analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation : le cadmium, le cuivre et le plomb,” Thèse d’état, 2007.
- [10] D. Huynh, “Impact des métaux lourds sur l’interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique,” Thèse de doctorat, Université de Paris Est- France, 2009.
- [11] R. Verma and P. Dwivedi, “Heavy metal water pollution-A case study,” *Science and Technology*, vol. 5, no. 5, pp. 98–99, 2013, [Online]. Available: <http://recent-science.com/>
- [12] “Heavy metal contamination,” 2022.
- [13] D. Mzareulyan/Fotolia, “Encyclopaedia Britannica, Inc,” *Encyclopaedia Britannica, Inc*. 2023.
- [14] L. Gatiboni, S. Kulesza, and D. Osmond, “Soil and water quality,” May 01, 2021.
- [15] N. Ogasa, “Volcanic avalanches of rock and gas may be more destructive than previously thought,” *Stocktrek images/Richard Roscoe/Getty Images plus*, 2022.
- [16] K. Qing Ma *et al.*, “Environmental Risk Assessment of Metals in the Volcanic Soil of Changbai Mountain,” *Int J Environ Res Public Health*, 2019.

- [17] N. Nordine, "Étude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée : analyse cinétique et thermodynamique," Thèse de doctorat, 2018.
- [18] M. L. Berrow and J. C. Burridge, *Distribution and effects of metal compounds on plants in metals and their compounds in the environment*. 1997.
- [19] E. Malayeri, "Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes," Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, 1995.
- [20] J. Ui and S. Kitamura, "Mercury in the adriatic, marine pollution, bulletin." pp. 56–58, 1971.
- [21] M. Afzaal *et al.*, "Heavy metals contamination in water, sediments and fish of freshwater ecosystems in Pakistan," *Water Pract Technol*, vol. 17, no. 5, pp. 1253–1272, May 2022, doi: 10.2166/wpt.2022.039.
- [22] B. Nisrin, "Évaluation de l'activité insecticide et antibactérienne des plantes aromatiques et médicinales Marocaines : extraction de métabolites secondaires des champignons endophytiques isolés de plantes marocaines et activité anticancéreuse," Thèse de doctorat, Université V.AGDAL, 2013.
- [23] M. Blumer and W. W. Youngblood, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments," *Science*. pp. 53–55, 1975.
- [24] "Étude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques-Fiches Traitements ADSORPTION."
- [25] J. Yoon, J. Amy, J. Chung, J. Sohn, and Y. Yoon, "Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes, *Chemosphere*," vol. 77(2). pp. 228–235, 2009.
- [26] S. A. Mousavi Rad, S. A. Mirbagheri, and T. Mohammadi, "Using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution," *International journal of chemical and molecular engineering*, vol. 3, 2009.
- [27] H. Budzinski, M. Letellier, P. Garrigues, and K. LeMenach, « *Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: Study of moisture effect* ». *J. Chromatogr. A*. 1999.
- [28] V. Golob and A. Ojstrsek, "Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, *Dyes and Pigments*." pp. 57–61, 2005.
- [29] A. Tatangelo, "Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces," école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [30] H. Budzinski, M. Letellier, S. Thompson, K. LeMenach, and P. Garrigues, "« Combined protocol for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) from sediments using focussed microwave assisted(FMW) extraction at atmospheric pressure ». *Fresenius J. Anal. Chem.*," 2000, pp. 165–171.

- [31] V. Butkovic, L. Klasinc, M. Orhonovic, J. Turk, and H. Gusten, “« Reaction rates of polynuclear aromatic hydrocarbons with ozone in water ». Environ. Sci. Technol,” 1983, pp. 546–548.
- [32] A. J. Cameron and P. S. Liss, “« The stabilization of dissolved iron in freshwaters ». Wat. Res,” 1984, pp. 179–185.
- [33] B. Chefetz, A. P. Deshmukh, and P. G. Hatcher, “« Pyrene sorption by natural organic matter ». Environ. Sci. Technol,” 2000, pp. 2925–2930.
- [34] P. N. Chen, G. A. Junk, and H. J. Svec, “« Reactions of organic pollutants. 1. Ozonation of acenaphthylene and acenaphthene ». Environ. Sci. Technol,” 1979, pp. 451–454.
- [35] J. W. Chen, L. R. Kong, C. M. Zhu, Q. G. Huang, and L. S. Wang, “« Correlation between photolysis rate constants of polycyclic aromatic hydrocarbons and frontier molecular orbital energy ». Chemosphere,” 1996, pp. 1143–1150.
- [36] J. Chen, W. J. G. M. Peijnenburg, XieQuan, and Y. Fenglin, “« Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons ». Sci. Total Environ,” 2000, pp. 11–20.
- [37] A. Laouici and L. Boumaza, “Contribution à l’étude de l’adsorption et la photodégradation solaire de deux colorants cationiques,” Mémoire de master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia –Jijel, 2021.
- [38] H. Bencherai and G. Boumendjel, “Etude de la dégradation photo catalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/zéolithe,” Mémoire de master, Université A.Mira, Bejaia, 2013.
- [39] S. Trabelsi, “Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d’oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne ”Jebel Chakir”, sciences de la terre,” Université Paris-Est, 2011.
- [40] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insolaet, and R. Marotta, “Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, catal today.” pp. 51–59, 1999.
- [41] M. C. Nadia and G. Crini, “Eaux industriels contaminés, réglementation paramètres chimiques et biologiques & procédés d’épuration innovants,” *Presses universitaires de Franche-Comté*. 2017.
- [42] S. Dalhatou, “Application des techniques d’oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries,” Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [43] Y. Sun, J. Piganatello, and J. Evidence, “For a surface dual hole radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, environmental sciences et technology.” pp. 2065–2072, 1995.
- [44] C. Ahlem, “Photo dégradation catalytique d’un produit pharmaceutique en présence d’une dolomie modifiée,” Mémoire de master, Université de Mostaganem, 2021.
- [45] M. Guisnet and C. Naccache, “Catalyse hétérogène- Mode d’action des catalyseurs, techniques de l’ingénieur.” 2004.

- [46] “Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides.”
- [47] N. Serpone and V. Emeline, “Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis,” *International journal of photoenergy*, pp. 93–131, 2002.
- [48] W. Remache, “Dégradation photochimique de dérivés phénoliques chlorés sur des supports inorganique chromophores en solution aqueuse,” Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 2017.
- [49] L. Prangnell, “Visible Light-Based Human Visual System Conceptual Model.”
- [50] S. Chergui-Bouafia and R. Alloune, “Procédé d’oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: principe et applications,” *Revue des énergies renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, pp. 163–170, 2007.
- [51] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, and O. Zahraa, “Cinétique et catalyse.” 1996.
- [52] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J. F. Blais, “Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants,” *Revue des Sciences de l’Eau*, vol. 22, no. 4. Institut National de la Recherche Scientifique, pp. 535–564, 2009. doi: 10.7202/038330ar.
- [53] M. L. Herrera Cohen, “Oxydation de faibles concentrations de vapeurs organiques (COV) par photo catalyse hétérogène,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2004.
- [54] A. Atyaoui, “Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nano tubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique,” Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [55] P. Arnaud, “Chimie physique,” no. 5^{ème} édition. 2001.
- [56] “Effets photoélectrique et électroluminescent”.
- [57] S. Lacombe *et al.*, “La photocatalyse pour l’élimination des polluants CADENCED View project Flame spray synthesis of nano-BiVO₄ photocatalysts View project L’environnement La photocatalyse pour l’élimination des polluants,” 2007. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/278809059>
- [58] S. Y. Mi, Y. X. Liu, and W. D. Wang, “Photo-depositing Ru and RuO₂ on Anatase TiO₂ Nanosheets as Co-catalysts for Photocatalytic O₂ Evolution from Water Oxidation,” *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 29, no. 5, pp. 585–590, Oct. 2016, doi: 10.1063/1674-0068/29/cjcp1603057.
- [59] C. Zuo, Q. Su, and X. Yan, “Research Progress of Co-Catalysts in Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review of Developments, Opportunities, and Directions,” *Processes*, vol. 11, no. 3, p. 867, Mar. 2023, doi: 10.3390/pr11030867.
- [60] Y. ShengFu, L. Jun, and L. Jianguo, “Metal/ semiconductor nanocomposites for photocatalysis : Fundamental, Structures, Applications and Properties,” Mar. 2019.
- [61] R. Marschall, “Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, advanced functional materials.” pp. 2421–2440, 2014.

- [62] A. Rosset, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photo catalyse solaire,” Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2017.
- [63] S. Malato, J. Blanco, P. Fernandez-Ibanez, and M. I. Maldonado, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, catalysis today.” pp. 1–59, 2009.
- [64] R. Masson, “Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousse salvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l’air,” Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012.
- [65] Y. Mokhbi, “Réalisation d’un prototype expérimental d’un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution,” 2011.
- [66] V. Guillaume, “Procédé d’élimination de la pollution de l’air par traitement photo catalytique : application aux COVs,” Thèse de doctorat, Nancy-Université, 2008.
- [67] N. Ngadi and S. K. Jamaludin, “Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst. J. Technol.” pp. 27–38, 2005.
- [68] A. Fernandez *et al.*, “Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel).Comparative studies of photocatalytic activity in water purification.Appl. Catal.B.” pp. 49–63, 1995.
- [69] Z. Beldjilali, “Etude de la photo-réduction d’un métal lourd sous la lumière visible et solaire par un nouveau semi-conducteur,” Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2022.
- [70] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. Progress in Solid State Chemistry.” p. 33, 2004.
- [71] A. Piscopo, R. Didier, and J. Victor Weber, “Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I: effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution,” Université de Mertz, IUT, 2001.
- [72] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, and R. Benitez, “Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems,” *Ind. journal of eng.chem*, vol. 41, 2002.
- [73] K. Ioannis Konstantinou and A. Triantafyllos Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review, applied catalysis environmental.” pp. 1–14, 2004.
- [74] B. Ohtani, “Preparing articles on photocatalysis - beyond the illusions, misconceptions, and speculation,chemistry letters,” vol. 37. 2008.
- [75] H. F. M. Haoua, “Synthèse et caractérisations d’un semi-conducteur dopé : application photocatalytique sous le soleil,” Mémoire de master, Université de Mostaganem, 2020.
- [76] H. Yoneyama, Y. Yamashita, and H. Tamura, “Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts, Nature.” pp. 817–818, 1979.
- [77] I. Sayah, “Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive,” Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2014.

- [78] M. Meriem, “Synthèse et caractérisation de matériaux à base d’oxyde de bismuth : application à l’adsorption et la photo catalyse,” Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2020.
- [79] T. Inoue, S. Konishi, A. Fujishima, and K. Honda, “Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders.” pp. 637–638, 1979.
- [80] T. Kawai and T. Sakata, “Photocatalytic hydrogen-production from liquid methanol and water, journal of the chemical society-chemical communications.” pp. 694–695, 1980.
- [81] J. Rodriguez, “Production d’hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible,” Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [82] K. Shimura and H. Yoshida, “Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, energy & environmental science.” pp. 2467–2481, 2011.
- [83] S. Helali, “Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A / UV-B),” Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 , 2012.
- [84] “Août 2013 Chrome.”
- [85] E. Boulvert and S. Guerin, “EXPOSITIONS AU CHROME HEXAVALENT Synthèse des données disponibles : sources, émissions, exposition et toxicité pour l’homme.”
- [86] “Occupational Safety and Health Administration. Department of Labor 2006 Occupational exposure to hexavalent chromium.” 2006.
- [87] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. New York, 2008.