

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique

Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat de 3^{ème} Cycle

Filière : Chimie

Spécialité : Structures, propriétés et réactivité de molécules et matériaux organiques

Par :

MESSAOUDI ZAKARYA AYOUB

Thème

**Valorisation, élaboration et caractérisation des adsorbants et
des catalyseurs supportés à base d'argile du sud-ouest de
l'Algérie. Application à la dégradation des polluants
organiques.**



Thèse soutenue le 17 / 11 / 2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	MOSTEFAI Asmâa	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Présidente
02	LAHCENE Driss	MCA	Université Tahri Mohammed de Béchar	Rapporteur
03	RAMDANI Amina	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examinatrice
04	BELLEBIA Sohbi	Prof.	Université Djilali Liabes - Sidi Bel Abbes	Examineur
05	CHADLI Redouane	MCA	Université Djilali Liabes - Sidi Bel Abbes	Examineur
06	BENAISSA Tahar	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Membre invité

DÉDICACE

A mes très chers parents

Ma chère femme

A mes chers frères et sœur

*A toute ma famille Et à tous ceux qui me sont
chers...*

*A tous ceux qui m'ont encouragée et soutenue
durant ce travail*

REMERCIEMENTS

Au nom de Dieu le Miséricordieux

Tous d'abord le dieu merci, pour les bénédictions du dieu quelle m'avoir aidé à terminer ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **BENAISSA Tahar**, Docteur à l'université de Saida - Dr. Moulay Tahar, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partagé ses brillantes intuitions. Aussi pour sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodiguée, son intérêt et son soutien et surtout la confiance et la gentillesse qu'il m'a manifesté durant ce travail. C'était un très grand plaisir de travailler avec lui, une fois de plus merci mon professeur.

Je tiens à rendre hommage à Monsieur **LAHCENE Driss**, Docteur à l'université Tahri Mohammed de Béchar, et à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir encadré et guidé le long de ma carrière (de 2011 à ce jour). Je le remercie très chaleureusement et exprimer toute ma gratitude pour m'avoir acceptée au sein de son équipe, pour son aide technique, scientifique et morale. Pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour, une fois de plus merci mon prof.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à :

J'adresse mes remerciements à madame **MOSTEFAI Asmâa**, professeure à l'université de Saida - Dr. Moulay Tahar, présidente du comité de formation doctorale « Structures, propriétés et réactivité de molécules et matériaux organiques », pour son attention, pour ses conseils et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Je la remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.

Aussi à Madame **RAMDANI Amina**, Professeur à l'université de Saida - Dr. Moulay Tahar, pour sa participation au jury de ma thèse.

Monsieur **BELLEBIA Sohbi**, Professeur à l'université Djilali Liabes - Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il me fait pour juger cette thèse et participer au jury.

Monsieur **CHADLI Redouane**, maitre de conférences classe A à l'université Djilali Liabes - Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'il me fait pour juger cette thèse et participer au jury.

J'exprime mon affection ma gratitude et profonde considération s'adressent à mon frère **MESSAOUDI Mohammed**, docteur à l'université Ahmed draia - Adrar, il a été toujours présents pour me soutenir, m'aider et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **ZAHRAOUI Ibrahim**, Docteur à l'université Tahri Mohammed de Béchar, pour son aide précieuse et son encouragement, pour tous les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie mes collègue Docteur **FAR Hajer** et Mme **Leboukh Badra**, personnes avec qui j'ai partagé mes études et ces années de thèse.

Je n'oublierai pas tous les ingénieurs du laboratoire pédagogique de chimie aux niveaux de l'université de Bechar, surtout mes amie Bouloubag Larbi, Barbaoui Naima, Atouani Hajer, Hadi Sabiha, Mr. Omar, Mr. Abd Elmajid pour leurs aides qui m'ont été précieuses le long de temps pendant que je passais au sein du laboratoire, pour leurs encouragements, merci.

Mes remerciements vont également à Dr. Manseri Amar, ingénieur de recherche au centre de recherche sur la technologie des semi-conducteurs pour l'énergie, Alger. Et Mr. Ishak, ingénieur du laboratoire pédagogique de chimie, université de Adrar, Mr. Laaroci Marouan, ingénieur de laboratoire d'analyse physico-chimique, usine de ciment - Adrar pour m'avoir autorisé à analyser des échantillons au sein de son laboratoire. Mes remerciements vont également à Dr. Labeled Nacif université de Constantine 1. Et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Enfin, j'exprime toute mon affection à ma **FAMILLE** qui m'a soutenu sans relâche durant toutes mes années d'études.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élimination du cristal violet (CV) en solution aqueuse par l'argile naturelle purifiée de région Aïn Ouarka du sud algérien, l'argile a été modifiée par le procédé d'imprégnation pour préparer des catalyseurs supportés à base d'argile de $X\%M_xO_y-CCA$, ($M = Zn, Ti, Cr$ et V), ($X = 5$ et 15%) où X représente le pourcentage massique en M_xO_y , des caractériser et d'étudier leurs efficacités dans le processus d'adsorption et la dégradation photocatalytique de cristal violet en solution aqueuse. Ces catalyseurs sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (DRX, EDX, FT-IR, CEC, FRX et MEB). D'après les résultats des caractérisations, nous constatons que l'argile naturelle contient deux phases, la séricite et le clinocllore, ainsi l'observation des nouvelles phases appartiennent à l'oxydes simples ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 et V_2O_5 comme des phases activées après l'imprégnation. Nous avons étudié aussi l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption du cristal violet en solution aqueuse par les catalyseurs préparé notamment l'effet de temps de contact, le pH des solutions, la concentration initiale et la température, ainsi que la dégradation photocatalytique sous irradiation solaire. Les résultats de l'adsorption montrent que la cinétique du modèle de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir correspondent bien aux données expérimentales. Les données thermodynamiques ont montré que la physisorption est la nature de la sorption de CV sur ces matériaux, le processus d'adsorption s'avère également spontané et endothermique. Les tests d'activité photocatalytique ont montré que les catalyseurs des pourcentages massiques de 15% présentés les meilleures performances pour la décoloration du colorant CV dans les solutions aqueuses sous irradiation solaire.

Mots clés : Argile, cristal violet, catalyseurs, imprégnation, adsorption, photocatalyse.

Abstract

The aims of this work are the elimination of crystal violet (CV) in aqueous solution by the natural clay purified from the Aïn Ouarka region of southern Algeria, the clay has been modified by the impregnation process to prepare supported catalysts based on clay of $Xwt. \%M_xO_y-CCA$, ($M = Zn, Ti, Cr$ et V), ($X = 5, 15\%$) where X represents the mass percentage in M_xO_y , characterize and study their efficiencies in the adsorption process and the Photocatalytic degradation of crystal violet in aqueous solution. These catalysts are characterized by different methods of physicochemical analysis (DRX, EDX, FT-IR, CEC, FRX and MEB).

From the results of the characterizations, we find that the natural clay contains two phases, sericite and clinochlor, thus the observation of the new phases belongs to the simple oxides ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 and V_2O_5 as activated phases after impregnation. We have also studied the influence of certain experimental parameters on the adsorption capacity of crystal violet in aqueous solution by catalysts prepared in particular the effect of contact time, the pH of the solutions, the initial concentration and the temperature, as well as photocatalytic degradation under solar irradiation. The adsorption results show that the kinetics of the pseudo-second order model and the Langmuir isotherm correspond well to the experimental data. Thermodynamic data has shown that physisorption is the nature of CV sorption on these materials, the adsorption process is also spontaneous and endothermic. Photocatalytic activity tests have shown that catalysts with mass percentages of 15% exhibited the best performance for the discoloration of CV dye in aqueous solutions under solar irradiation.

Keywords: clay, crystal violet dye, catalysts, impregnation, adsorption, photocatalysis.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إزالة الملون البنفسجي (CV) في المحلول المائي بواسطة الطين الطبيعي المنقى من منطقة عين ورقة جنوب الجزائر، وتم تعديل الطين بعملية التثريب لتحضير المحفزات المدعمة بقاعدة طينية $X\%M_xO_y-CCA$ حيث تمثل X النسبة المئوية الكتلية في M_xO_y ، وذلك لتشخيص ودراسة كفاءتها في عملية التثبيت والتفكيك التحفيزي للملون البنفسجي في محلول مائي. يتم توصيف هذه المحفزات بطرق تحليل فيزيوكيميائية مختلفة (DRX، EDX، FT-IR، CEC، FRX و MEB).

من نتائج التشخيص نجد أن الطين الطبيعي يحتوي على طورين وهما السيريسيت والكلينوكلور، وكذلك لاحظنا أطوار جديدة تنتمي إلى أكاسيد بسيطة مثل: ZnO ، TiO_2 ، Cr_2O_3 و V_2O_5 كأطوار نشطة بعد عملية التثريب. ولقد درسنا أيضاً تأثير بعض العوامل التجريبية على قدرة تثبيت الملون البنفسجي في المحلول المائي بواسطة المحفزات ومن بينها زمن التلامس، درجة الحموضة، التركيز الأولي ودرجة الحرارة، وكذلك نتطرق إلى التفكيك التحفيزي الضوئي تحت أشعة الشمس. تظهر نتائج التثبيت أن الخواص الحركية لنموذج الرتبة الثانية ونموذج لونغمير تتوافق بشكل جيد مع البيانات التجريبية. وأظهرت البيانات الديناميكية الحرارية أن التحلل هو طبيعة تثبيت الملون البنفسجي على هذه المحفزات، كما أن عملية التثبيت تلقائية وممتصة للحرارة. أظهرت لختبارات النشاط التحفيزي الضوئي أن المحفزات ذات النسب المئوية الكتلية التي تبلغ 15% قدمت أفضل أداء لإزالة الملون البنفسجي في المحاليل المائية تحت الإشعاع الشمسي.

كلمات المفتاحية: الطين، الملون البنفسجي، المحفزات، التثريب، التثبيت، التحفيز الضوئي.

<i>Introduction générale</i>	1
Références bibliographiques	4

Partie I (Théorie)

Synthèse bibliographique

I. Argiles	5
I.1 Structure des argiles	5
I.2 Classification des minéraux argileux	6
I.3 Propriétés des minéraux argileux	9
I.3.1 L'hydratation et le gonflement	9
I.3.2 Capacité d'échange cationique.....	9
I.3.3 Surface spécifique	10
I.3.4 Charge des surfaces argileuses	10
I.4 Domaine d'application des argiles	11
II. Colorants	11
II.1 Classification des colorants.....	13
II.1.1 Classification chimique.....	13
II.1.2 Classification tinctoriale.....	16
II.2 Utilisation et application des colorants.....	18
II.3 Toxicité des colorants.....	18
II.4. Cristal violet.....	19
III. Adsorption	20
III.1 Types d'adsorption.....	20
III.1.1 Adsorption physique (ou Physisorption)	20
III.1.2 Adsorption chimique (ou Chimisorption)	20
III.2 Facteurs influençant l'équilibre.....	22
III.3 Thermodynamique d'adsorption.....	23
III.4 Cinétique d'adsorption.....	23
III.4.1 Modèle pseudo-premier ordre	24
III.4.2 Modèle pseudo-second ordre	24
III.4.3 Modèle d'Elovich.....	25
III.4.4 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	25
III.5 Isothermes d'adsorption	26
III.5.1 Types d'isothermes d'adsorption	26
III.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	27
III.5.2.1 Modèle de Langmuir	27
III.5.2.2 Modèle de Freundlich	28

IV. Catalyse hétérogène	28
IV.1 Catalyse par les métaux.....	29
IV.2 Catalyseurs supportés.....	29
IV.3 L'imprégnation.....	31
IV.3.1 Imprégnation avec interaction.....	32
IV.3.2 Imprégnation sans interactions.....	32
IV.3.2.1 Imprégnation capillaire.....	32
IV.3.2.2 Imprégnation diffusionnelle.....	33
IV.3.3 Le séchage.....	33
IV.3.4 La calcination.....	34
V. Photocatalyse	34
V.1 Photocatalyse homogène	35
V.2 Photocatalyse hétérogène	35
V.2.1 Généralités.....	35
V.2.2 Principe	36
V.2.3 Les semiconducteurs.....	37
V.2.3.1 Procédé UV/ZnO.....	38
V.2.3.2 Procédé UV/TiO ₂	38
V.2.4 Aspect cinétique.....	38
V.2.5 L'activité photocatalytique et l'aspect structural.....	39
V.2.6 Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène.....	39
V.2.7 Les sources lumineuses.....	40
Références bibliographiques	42

Partie II (Expérimentale)

Chapitre I : Synthèse et Techniques de caractérisation

I.1 Introduction	50
I.2 Synthèse des catalyseurs supportés	50
I.2.1 Préparation du support	50
I.2.1.1 Purification d'argiles	50
I.2.1.2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	50
I.2.2 Préparation des catalyseurs X wt. % ZnO-CCA (X = 5 et 15 %)	51
I.2.3 Préparation des catalyseurs X wt. % V ₂ O ₅ -CCA (X = 5 et 15 %)	52
I.2.4 Préparation des catalyseurs X wt. % Cr ₂ O ₃ -CCA (X = 5 et 15 %)	52
I.2.5 Préparation des catalyseurs X wt. % TiO ₂ -CCA (X = 5 et 15 %)	52
I.2.6 Séchage et calcination	52
I.3 Techniques de caractérisation	53
I.3.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible.....	53

I.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)	54
I.3.3 Analyse par spectrométrie fluorescence X (FRX)	55
I.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
I.3.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)	56
I.3.6 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	56
I.4 Méthodologie des expériences d'adsorption	57
I.4.1 Influence du pH	58
I.4.2 Influence de la température	58
I.4.3 Influence de la concentration initiale de la solution	58
I.4.4 Etude de la cinétique d'adsorption	58
Références bibliographiques	59

Chapitre II : Caractérisations des catalyseurs

II.1 Introduction	60
II.2 Caractérisation du support argileux	60
II.2.1 Spectrométrie de fluorescence X (FRX)	60
II.2.2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)	60
II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)	61
II.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	62
II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	64
II.3 Caractérisation du Xwt. %M_xO_y-CCA (M : Zn, Ti, Cr, V), (X = 5, 15%)	65
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	65
II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	68
II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	72
II.3.4 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	75
Références bibliographiques	76

Chapitre III : L'élimination du Cristal Violet

III.1 Introduction	81
III.2 La cinétique d'adsorption	81
III.2.1 Effet du temps de contact	81
III.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	84
III.3.1 Détermination des constantes de vitesse	84
III.3.1.1 Modèle pseudo-premier et second ordre	84
III.3.1.2 Modèle d'Elovich	89
III.3.1.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	90
III.4 Etude de l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption	93
III.4.1 Effet du pH	93
III.4.2 Effet de la concentration initial	95

III.4.3 Effet de la température.....	97
III.5 Détermination des paramètres thermodynamiques	99
III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	102
III.6.1 Modèle de Langmuir et Freundlich	102
III.7. Dégradation photocatalytique du Cristal Violet	106
III.7.1 Dégradation du Cristal violet par le système Xwt. % M_xO_y -CCA (M : Zn, Ti, Cr, V), (X= 5, 15%)	106
III.7.1.1 Courbe d'étalonnage du Cristal violet.....	106
III.7.1.2 Cinétique de dégradation.....	107
III.7.1.3 Protocole expérimentaux.....	107
III.7.1.4 Comparaison entre photolyse directe et photocatalyse du Cristal violet.....	108
III.7.1.5 La dégradation photocatalytique du cristal violet par les différents catalyseurs.....	109
III.7.2 Influence de certains paramètres sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet.....	114
III.7.2.1 Effet du pH.....	114
III.7.2.2 Effet de la masse du catalyseur.....	120
III.7.2.3 Effet de la concentration du colorant.....	125
III.7.2.4 Effet de l'agent oxydant H_2O_2	130
Références bibliographiques	138
<i>Conclusion générale</i>	143

Partie I (Théorie)
Synthèse bibliographique

Figure I.1: Représentation des couches tétraédrique et octaèdre	6
Figure I.2: Représentation de la structure de kaolin TO.....	7
Figure I.3: représentation de la structure d'une argile de type TOT.....	7
Figure I.4: Représentation de la structure des argiles de type TOTO.....	8
Figure I.5: Structures des groupements chromophores.....	12
Figure I.6: Structure d'un Azobenzène.....	13
Figure I.7: Structure d'un Anthraquinon.....	14
Figure I.8: Structure d'un Indigo.....	14
Figure I.9 : Structure d'un xanthène.....	14
Figure I.10: Colorants phtalocyanines.....	15
Figure I.11: Colorants nitro (acide jeune 17).....	15
Figure I.12: Colorants vert Basique.....	15
Figure I.13: C.I. Acide orange 7.....	16
Figure I.14: Colorants bleu de capri.....	16
Figure I.15: Le colorant « pré-métallisé ».....	17
Figure I.16: Bleu de méthylène.....	17
Figure I.17: Classification des isothermes selon B.E.T.....	26
Figure I.18: Schéma représentatif du procédé photocatalytique.....	37
Figure I.19: Le spectre solaire.....	41

Partie II (Expérimentale)

Chapitre I : Synthèse et Techniques de caractérisation

Figure I.1: Domaine du rayonnement électromagnétique.....	53
Figure I.2: Spectre d'absorption du Cristal violet en solution aqueuse.....	54

Chapitre II : Caractérisations des catalyseurs

Figure II.1: Diffractogramme des rayons X des argiles CPA et CCA.....	62
Figure II.2: Spectres FT-IR des argiles CPA et CCA.....	63
Figure II.3: Images MEB des argiles CPA (A) et CCA (B).....	64
Figure II.4: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %ZnO-CCA (X = 5, 15).....	66
Figure II.5: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %TiO ₂ -CCA (X = 5, 15).....	67
Figure II.6: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %Cr ₂ O ₃ -CCA (X = 5, 15).....	67
Figure II.7: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %V ₂ O ₅ -CCA (X = 5, 15).....	68
Figure II.8: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %ZnO-CCA (X = 5, 15).....	70
Figure II.9 : Spectres FT-IR du CCA et X wt. %TiO ₂ -CCA (X = 5, 15).....	70
Figure II.10: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %Cr ₂ O ₃ -CCA (X = 5, 15).....	71
Figure II.11: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %V ₂ O ₅ -CCA (X = 5, 15).....	71
Figure II.12: Images MEB du 05 %ZnO-CCA (1) et 15 %ZnO-CCA (2).....	73

Figure II.13: Images MEB du 05 % TiO₂-CCA (1) et 15 % TiO₂-CCA (2).....73
Figure II.14: Images MEB du 05 % Cr₂O₃-CCA (1) et 15 % Cr₂O₃-CCA (2).....74
Figure II.15: Images MEB du 05 % V₂O₅-CCA (1) et 15 % V₂O₅-CCA (2).....74
Figure II.16: Spectre EDX et images de cartographie élémentaire de 15 %ZnO-CCA.....75

Chapitre III : L'élimination du Cristal Violet

Figure III.1: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet sur CPA et CCA81
Figure III.2: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet sur Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....82
Figure III.3: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet sur Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).....82
Figure III.4: Les quantités fixées à l'équilibre du Cristal Violet par différent adsorbants.....83
Figure III.5: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.....85
Figure III.6: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....85
Figure III.7: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).....86
Figure III.8: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.....86
Figure III.9: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....87
Figure III.10: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).....87
Figure III.11: Détermination des constantes de vitesse du modèle d'Elovich de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.....89
Figure III.12: Détermination des constantes de vitesse du modèle d'Elovich de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....89
Figure III.13: Détermination des constantes de vitesse du modèle d'Elovich de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).....90
Figure III.14: Détermination des constantes de vitesse du modèle de la diffusion intraparticules de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA91
Figure III.15: Détermination des constantes de vitesse du modèle de la diffusion intraparticules de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....91
Figure III.16: Détermination des constantes de vitesse du modèle de la diffusion intraparticules de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).....92
Figure III.17: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par CPA et CCA.....93
Figure III.18: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....94

Figure III.19: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15).....	94
Figure III.20: Influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par CPA et CCA.....	96
Figure III.21: Influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....	96
Figure III.22: Influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15).....	97
Figure III.23: Influence de température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par CPA et CCA.....	98
Figure III.24: Influence de température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....	98
Figure III.25: Influence de température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15).....	99
Figure III.26: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.....	100
Figure III.27: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).....	100
Figure III.28: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15).....	101
Figure III.29: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA selon le modèle de Langmuir.....	103
Figure III.30: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15) selon le modèle de Langmuir.....	103
Figure III.31: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15) selon le modèle de Langmuir.....	104
Figure III.32: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA selon le modèle de Freundlich.....	104
Figure III.33: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15) selon le modèle de Freundlich.....	104
Figure III.34: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15) selon le modèle de Freundlich.....	105
Figure III.35: Courbe d'étalonnage du Cristal violet.....	106
Figure III.36: (A) Décoloration par photolyse directe et photocatalyse du Cristal violet, (B) Cinétique de dégradation.....	108
Figure III.37: (A) Décoloration par Adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation.....	110
Figure III.38: (A) Décoloration par Adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % TiO ₂ -CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation.....	111

Figure III.39: (A) Décoloration par Adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % Cr ₂ O ₃ -CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation.....	112
Figure III.40: (A) Décoloration par Adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % V ₂ O ₅ -CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation.....	113
Figure III.41: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% ZnO-CCA, (B) étude cinétique.....	115
Figure III.42: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% TiO ₂ -CCA, (B) étude cinétique.....	116
Figure III.43: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% Cr ₂ O ₃ -CCA, (B) étude cinétique.....	117
Figure III.44: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% V ₂ O ₅ -CCA, (B) étude cinétique.....	118
Figure III.45: (A) Effet de la masse de 15% ZnO-CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique.....	120
Figure III.46: (A) Effet de la masse de 15% TiO ₂ -CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique.....	121
Figure III.47: (A) Effet de la masse de 15% Cr ₂ O ₃ -CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique.....	122
Figure III.48: (A) Effet de la masse de 15% V ₂ O ₅ -CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique.....	123
Figure III.49: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% ZnO-CCA, (B) étude cinétique.....	126
Figure III.50: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% TiO ₂ -CCA, (B) étude cinétique.....	127
Figure III.51: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% Cr ₂ O ₃ -CCA, (B) étude cinétique.....	128
Figure III.52: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% V ₂ O ₅ -CCA, (B) étude cinétique.....	129
Figure III.53: (A) Effet du H ₂ O ₂ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% ZnO-CCA, (B) étude cinétique.....	131
Figure III.54: (A) Effet du H ₂ O ₂ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% TiO ₂ -CCA, (B) étude cinétique.....	132
Figure III.55: (A) Effet du H ₂ O ₂ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% Cr ₂ O ₃ -CCA, (B) étude cinétique.....	133
Figure III.56: (A) Effet du H ₂ O ₂ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% V ₂ O ₅ -CCA, (B) étude cinétique.....	134
Figure III.57: Courbe de dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% TiO ₂ -CCA.....	136

Partie I (Théorie)
Synthèse bibliographique

Tableau I.1: La classification des principaux groupes de minéraux argileux.....	8
Tableau I.2: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.....	9
Tableau I.3: Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.....	10
Tableau I.4: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	13
Tableau I.5: Propriétés chimiques et caractéristiques du Cristal violet.....	19
Tableau I.6: Les caractéristiques des types d'adsorption.....	21
Tableau I.7: Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs.....	38

Partie II (Expérimentale)

Chapitre I : Synthèse et Techniques de caractérisation

Tableau I.1: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %ZnO-CCA (X=5, 15).....	51
Tableau I.2: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %TiO ₂ -CCA (X=5, 15).....	52
Tableau I.3: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %Cr ₂ O ₃ -CCA (X=5, 15).....	52
Tableau I.4: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %V ₂ O ₅ -CCA (X=5, 15).....	52

Chapitre II : Caractérisations des catalyseurs

Tableau II.1: Compositions chimiques de l'argile naturelle CNA.....	60
Tableau II.2: Valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC).....	61

Chapitre III : L'élimination du Cristal Violet

Tableau III.1: Résultats des quantités adsorbées à l'équilibre	84
Tableau III.2: Paramètres de cinétiques d'adsorption du Cristal Violet par les adsorbants.....	88
Tableau III.3: Comparaison de la quantité adsorbée du Cristal Violet à l'équilibr.....	88
Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cristal Violet.....	101
Tableau III.5: Paramètres isothermes de modèle de Freundlich et Langmuir.....	105
Tableau III.6: Résultats de dégradation photocatalytique du Cristal violet.....	113
Tableau III.7: Résultats de l'effet du pH sur la dégradation du CV.....	119
Tableau III.8: Résultats de l'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du CV.....	124
Tableau III.9: Résultats de l'effet de la concentration sur la dégradation du CV.....	129
Tableau III.10: Résultats de l'effet du H ₂ O ₂ sur la dégradation du CV	135

LISTE D'ABREVIATION

CV : Cristal violet

CNA : Argile naturelle de la région de Ain Ouarka

CPA : Argile pétrifier

CCA : Argile calcinée

q_e : quantité de colorant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1})

R% : % d'adsorption ou % de la dégradation photocatalytique

C_0 : Concentration initiale (mg.L^{-1})

C_e : Concentrations à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de la solution (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

ΔH° : variation enthalpie, ΔS° : variation entropie, ΔG° : énergie libre standard de Gibbs

R : constante des gaz parfaits

K_d : constante d'équilibre

T : température absolue (K)

t : le temps de contact (min)

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

α : le taux initiale d'adsorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

β : la constante de désorption (g.mg^{-1})

K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)

C : constante renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1})

q_0 : capacité d'adsorption à saturation (mg.g^{-1})

K_L : constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

K_f : constante de Freundlich (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n}.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

UV : l'irradiation ultras violet

OH : Groupes hydroxyles

·OH : Radicaux hydroxyles

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

E_g : Energie de gap

λ : longueur d'onde du rayonnement

Introduction générale

Avec le développement des sociétés les besoins et la consommation en eau douce augmentent rapidement et le manque d'eau se fait déjà ressentir dans beaucoup de pays. L'augmentation de la population ainsi que les activités industrielles sont la première cause de ce problème provoquant une pression grandissante sur les réserves en eau, Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble être la meilleure alternative [1].

Parmi les principales préoccupations mondiales actuelles, la pollution de l'eau croissante par les composés organiques ces éléments résultant d'industrie textile. La majorité de ces composés sont des polluants organiques dangereux, du fait de leur résistance à certain processus chimiques de complexité structurale [2], cela constitue un problème grave pour la santé des organismes vivants du fait que ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain [3]. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels.

La plupart des colorants organiques sont toxiques, mutagènes et cancérigènes [4]. La structure chimique des colorants qui contient des groupes aromatiques et hétérocycliques, n'est pas facilement dégradable. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement des procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants, le traitement, la réutilisation et l'élimination des eaux polluées provenant de nombreuses sources [5]. Nous nous sommes intéressés à étudier la molécule du Cristal violet (CV), choisi comme colorant cible, en raison de son utilisation, de son importance dans l'industrie textile, et son application comme colorant dans l'industrie alimentaire ou cosmétique.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées, de sa performance et de sa dimension l'environnement, ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels [6].

L'argile est l'adsorbant le plus couramment utilisé, et nombreux chercheurs l'ont largement étudié. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par leur profusion dans la nature, l'importance des surfaces qu'il développe, la présence des charges électriques sur la surface. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et qu'ils leur confèrent des propriétés hydrophiles [7].

La dépollution des rejets industriels, compte tenu de leur composition, conduira toujours au choix de la méthode la plus convenable pour le traitement de l'eau contaminée [8] et à cet effet les procédés d'oxydation avancée (POA) ont connu une grande expansion dans le domaine des technologies environnementales. Ils sont considérés comme un moyen très prometteur pour la dégradation de divers polluants et divers travaux de recherche menés ont démontré que les POA peuvent effectivement dégrader une grande variété de micropolluants via la production d'hydroxyle et d'autres espèces d'oxygène radicalaire [9].

La photocatalyse solaire s'est imposée progressivement dans la dépollution de l'eau spécialement dans les pays à fort taux d'ensoleillement le cas de l'Algérie, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable [10-12].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, la recherche de nouveaux matériaux appliquée aux procédés industriels constitue un enjeu économique important. Les travaux y afférents sont particulièrement orientés vers la préparation des catalyseurs performants qui doivent répondre aux critères telles que l'activité catalytique élevée, la stabilité chimique et mécanique à long terme, la facilité de mise en œuvre et enfin leur coût faible, parmi les solides utilisés en catalyse hétérogène, nous citons les oxydes de métaux qui sont connus par leurs propriétés redox [13], que nous nous sommes proposés de les préparer, par le procédé d'imprégnation, mis en œuvre par le laboratoire de chimie et science de l'environnement, université Tahri Mohamed de Bechar. Il s'agit d'une méthode de synthèse de chimie douce qui permet d'élaborer un grand nombre d'oxydes de métaux de transition avec pureté et homogénéité, ces matériaux sont particulièrement adaptés aux besoins.

L'objectif principal de notre travail est d'étudier l'élimination et la dégradation du Cristal violet comme un exemple des polluants organiques triphénylméthane, qui se trouvent dans les rejets des eaux usées. L'élimination et la dégradation du méthyl violet se fait par adsorption et par un procédé d'oxydation avancée (photocatalyse solaire) en présence des différents catalyseurs.

Afin de réaliser cet objectif, nous avons choisi la méthode par imprégnation pour préparer des catalyseurs à base d'argile de régions Algérienne Aïn Ouarka (CNA). Pour valoriser CNA, certaines opérations de purification (CPA) et de calcination (CCA) ont été effectuées et ce pour l'utiliser comme support amélioré par différents oxydes ZnO, V₂O₅, Cr₂O₃, TiO₂.

Notre travail est réparti en deux parties. Dans la première, nous présenterons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les argiles, quelques notions de base sur les colorants et en particulier le Cristal violet, un rappel sur le procédé de préparation notamment imprégnation, suivie par une revue sur l'adsorption et la photocatalyse.

Dans la deuxième partie, le premier chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées, à savoir les modes opératoires de préparation de nos matériaux Xwt. % (X = 5 et 15 %) M_xO_y -CCA (M = Zn, V, Cr et Ti), et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (Spectrométrie de fluorescence X (FRX), Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)).

En ce qui concerne le deuxième chapitre il fait l'objet de présentation de nos résultats de caractérisations physico-chimiques des échantillons préparés Xwt. % (X = 5 et 15 %) M_xO_y -CCA (M = Zn, V, Cr et Ti).

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de traitement du Cristal violet par différents matériaux catalytiques, en étudiant l'effet des facteurs expérimentaux influençant la dégradation de ce polluant.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est à la fin dressée.

REFERENCES

- [1] Desjardins, R. (1997). « *Le traitement des eaux* ». Presses inter Polytechnique, 304p.
- [2] Guettaia, D. (2017). « Elimination de deux polluants organiques, le Bisphénol-A et l'Ibuprofène, par des procédés d'oxydation avancée ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [3] Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1-35.
- [4] Moumeni, O., & Hamdaoui, O. (2012). Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions. *Ultrasonics sonochemistry*, 19(3), 404-409.
- [5] Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., & Sillanpää, M. (2015). Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.
- [6] Guettaia, D. (2017). « Elimination de deux polluants organiques, le Bisphénol-A et l'Ibuprofène, par des procédés d'oxydation avancée ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [7] Bouazza, F. (2019). « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [8] Gaffour, H. (2016). « Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [9] Kleiser, G., & Frimmel, F. H. (2000). Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs)—differences between ozone-and OH-radical-induced oxidation. *Science of the total environment*, 256(1), 1-9.
- [10] Khanna, A., & Shetty, V. K. (2014). Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@ TiO₂ core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. *Solar Energy*, 99, 67-76.
- [11] Bumajdad, A., & Madkour, M. (2014). Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(16), 7146-7158.
- [12] Dai, J., Yang, J., Wang, X., Zhang, L., & Li, Y. (2015). Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂ (B)/anatase mixed-phase nanowires. *Applied Surface Science*, 349, 343-352.
- [13] Naccache, C. (2005). *Catalyse Heterogene Dans Les Procédes industriels*. Ed. Techniques Ingénieur.

Partie I (Théorie)
Synthèse bibliographique

I. Argiles

L'argile est une matière première très abondante dans la nature. Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [1].

Les argiles sont des matériaux de décomposition des roches sédimentaires par une dégradation mécanique et physique puis altération chimique. Ces altérations physico-chimiques des roches proviennent sous l'effet de la variation de la température, et surtout au contact avec l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Ces conditions dans lesquelles cette dégradation a lieu, explique la grande variété des argiles [2,3].

L'argile en tant que matière première brute est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé à la recherche ces dernières années à l'étude des argiles se justifie par la présence des charges électriques sur leurs surfaces, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs sont les principaux éléments responsables d'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [4].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [5, 6].

Les impuretés sont constituées des :

Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).

Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .

Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Matières organiques.

I.1 Structure des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres. Le plan de tétraèdres noté T_e est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (figure I.1) [7]. Un

tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement Si^{4+} , peut être substitué par Al^{3+} ou Fe^{3+} [8].

Le plan d'octaèdres noté O_c est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (figure I.1), les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} [9].

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparées par des espaces interfoliaires qui peuvent être vides ou occupés par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" [10,11].

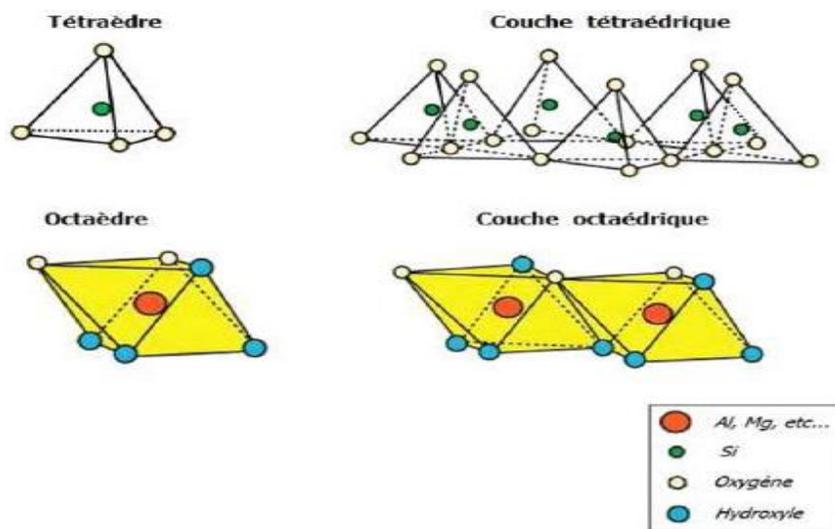


Figure I.1: Représentation des couches tétraédrique et octaèdre [12].

I.2 Classification des minéraux argileux

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur et leurs feuillets. Les travaux de l'A.I.P.E.A. (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966 -1972) [1] et plus tard ceux de Pédro (1994) [13], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants [14] :

- * Type de feuillets.
- * Charge globale du feuillet.
- * Nature des cations interfoliaires.

On distingue ainsi 4 groupes [15] :

- *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.

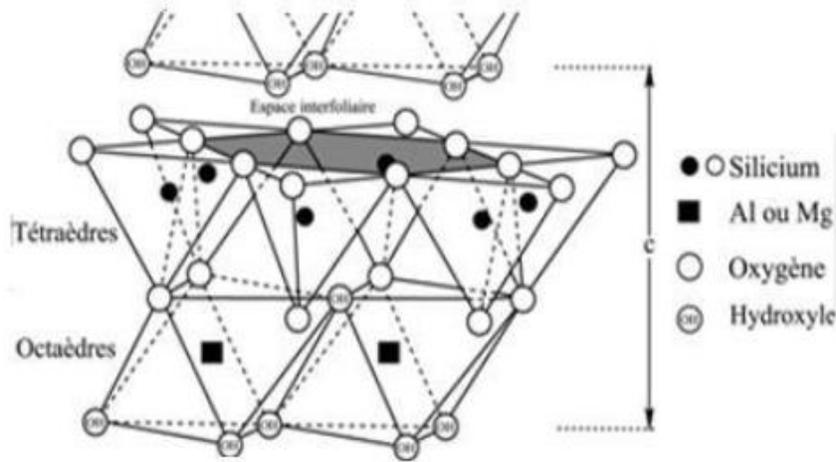


Figure I.2: Représentation de la structure de kaolin TO [12].

- *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1, l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :
- Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ Å}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
 - Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15 \text{ Å}$.

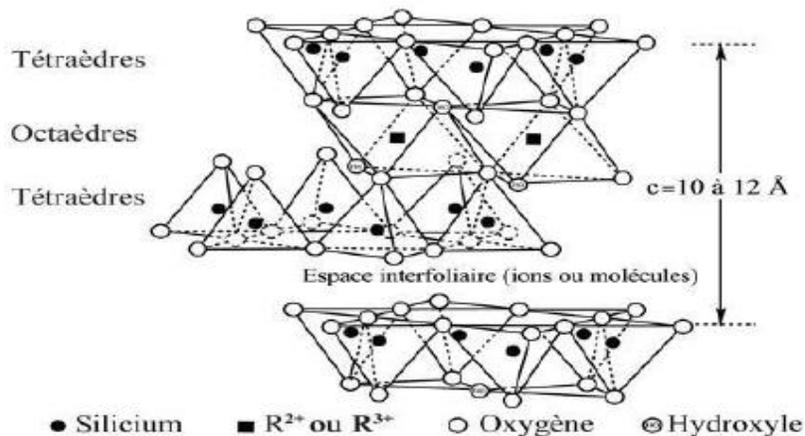


Figure I.3: Représentation de la structure d'une argile de type TOT [12].

- *Minéraux à 14 Å* : Ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique. Il est qualifié

de T/O/T/O ou de type 2/1/1. Ce sont des argiles que l'on rencontre plus souvent au forage et correspondent au groupe du chlorite $d = 14 \text{ \AA}$.

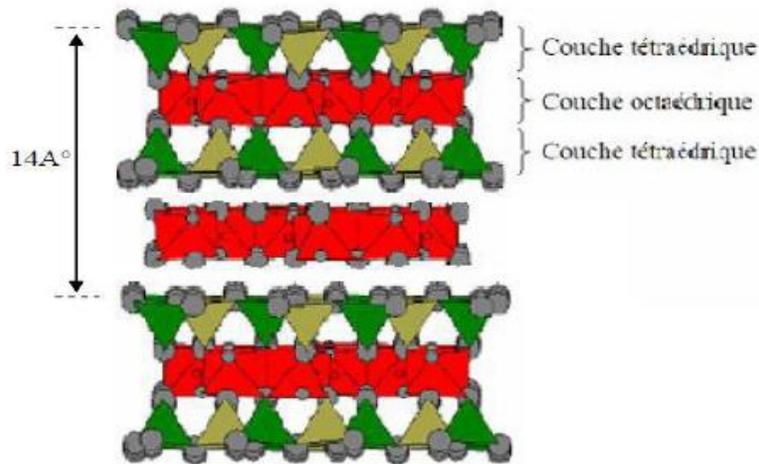


Figure I.4: Représentation de la structure des argiles de type TOTO [12].

- *Minéraux interstratifiés* : un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

Tableau I.1: La classification des principaux groupes de minéraux argileux [16].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	↑ H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

I.3 Propriétés des minéraux argileux

I.3.1 L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvatation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement à un degré qui est fonction de la nature d'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [17] :

- ✓ Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- ✓ Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- ✓ Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp^3), ce qui permet de former des liaisons de coordination [18].

I.3.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^+), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (ex : Na^+ , Ca^{2+} , ...) liés électrostatiquement aux feuillets généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile [19, 20].

Tableau I.2: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [21].

Argiles	CEC ($m_{eq}/100g$)
Montmorillonite	80 -120
Vermiculites	100 – 150
Illites	25 – 40
Kaolinite	5 – 15
Chlorite	< 10

I.3.3 Surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer [22] :

- ✚ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- ✚ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- ✚ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes (N_2), les hydrocarbures aliphatiques ou les polyalcools simples comme le glycol ou glycérol.

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles ainsi décrites sont résumées dans le tableau I.3 [23].

Tableau I.3: Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.

Argiles	Surfaces spécifiques totale (m^2/g)
Montmorillonite	300-800
Illites	80
Kaolinite	15
Eléments non argileux	1-3

I.3.4 Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley [24] et Bailey [25], et elle est variable et dépend de la structure du feuillet.

- ❖ Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique) de signe négatif.

- ❖ Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques [26].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus *Si-O* et *Al-OH* le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique, les ions H^+ majoritaires se lient à l'argile plus que les ions OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, les ions OH^- dominants conduisent au phénomène inverse, et l'argile développe une capacité d'échange cationique (CEC), Il en résulte une charge globalement négative [27].

I.4 Domaine d'application des argiles

Les argiles sont utilisées dans différents domaines [28, 29] :

- Plus récemment dans le domaine de la dépollution, les argiles connaissent un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques et inorganiques polluants soit leur transformation sous des formes moins nocives.
- Comme boue de forage : une fois l'argile mélangée avec l'eau forme un fluide (la boue) facile à pomper à travers des conduites en particulier dans le domaine du forage.
- Dans la fonderie, ils sont mélangés au sable pour former des moules qui résistent aux hautes températures.
- Ils sont employés dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et certaines préparations pharmaceutiques (Smecta, Bedelix...), et en travaux publics dans l'aménagement des barrages et des routes.
- Ils sont également utilisés dans l'industrie du pétrole en tant que catalyseur de craquage.

II. Colorants

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre marquant a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « Société des teinturiers et coloristes » (UK) et par « Association américaine des chimistes et coloristes du textile » noté (Colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, à

la chaleur, aux différents agents chimiques, aux solvants, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [30].

Le colorant est une substance naturelle ou synthétique qui a la propriété de colorer d'une façon durable le support en s'y fixant [31]. Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements absorbent dans l'UV visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [32].

Les groupements chromophores sont des composés organiques insaturés qui permettent une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet car ils contiennent les électrons responsables pour faire la transition électronique de l'état fondamental vers l'état excité.

Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont le triphénylméthane, l'azobenzène, et l'anthraquinone. Leurs structures sont les suivantes (figure I.5).

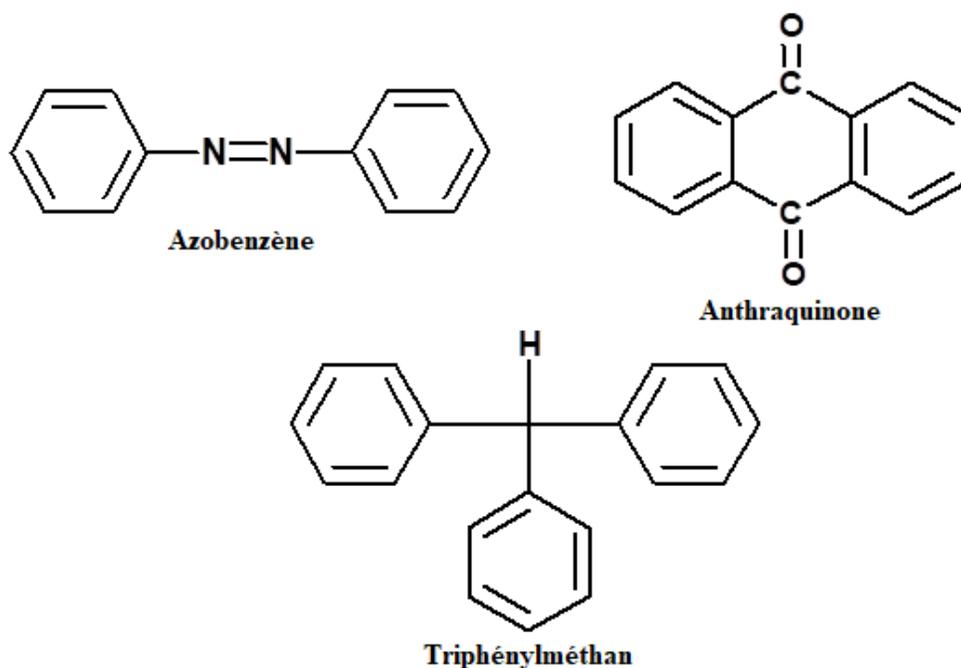


Figure I.5: Structures des groupements chromophores.

Tableau I.4: Principaux groupes chromophores et auxochromes [33, 34].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	(NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H)
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N=O)	Chloro (Cl ⁻)

II.1 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique (classification chimiques) ou leur méthode d'application (classification tinctoriale) tels que les fibres textiles, les matières plastiques, le cuir, le papier... etc. [35].

La classification chimique repose essentiellement sur la nature du chromophore, qui représente le squelette nécessaire à la coloration de la molécule tandis que, les auxochromes définissent la classe tinctoriale. La référence en termes de colorants et pigments est le Colour Index [36].

II.1.1 Classification chimique

II.1.1.1 Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Cette catégorie de colorant est à présent la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [37,38].

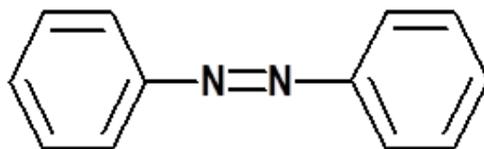


Figure I.6: Structure d'un Azobenzène.

II.1.1.2 Les colorants anthraquinoniques

Ils sont les plus importants après les colorants Azoïques d'un point de vue commercial. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $>C=O$. On les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles ou amines [39].

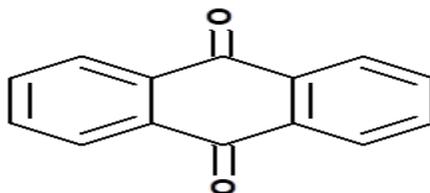


Figure I.7: Structure d'un Anthraquinon.

II.1.1.3 Les colorants indigoides

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique azoté) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo [40].

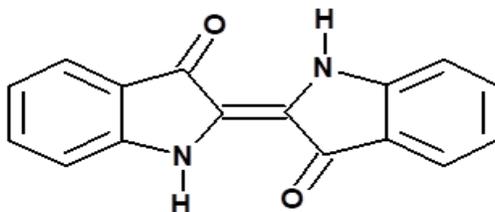


Figure I.8: Structure d'un Indigo.

II.1.1.4 Les colorants xanthènes

Ils sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogène. Peu utilisés en tant que teinture, ils sont dotés d'une intense fluorescence, qui leur confère la propriété de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines des flux de rejets. Ils peuvent être aussi utilisés comme colorants dans l'industrie textile, alimentaire et cosmétique [41].

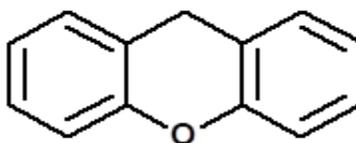


Figure I.9 : Structure d'un xanthène.

II.1.1.5 Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont employés dans la teinture des fibres textiles et dans l'industrie de pigments [42].

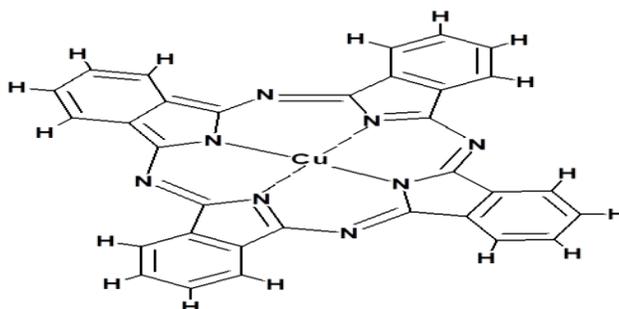


Figure I.10: colorants phtalocyanines.

II.1.1.6 Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [43].

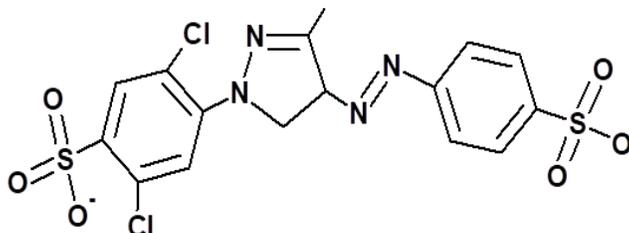


Figure I.11: Colorants nitro (acide jeune 17).

II.1.1.7 Les colorants triphénylméthanés

Ils sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes.

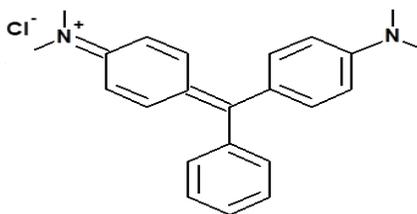


Figure I.12: Colorants vert basique.

II.1.2 Classification tinctoriale

Le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Comme ceci, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [44].

II.1.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [45].

Le premier colorant acide a été fabriqué par Nicholson en 1862 par sulfonation du bleu d'aniline. Ce colorant a été connu sous le nom de « Bleu de Lyon ».

Le premier colorant acide azoïque fut synthétisé en 1876 par couplage de l'acide sulfonique diazoté avec le β -naphtol. Ce colorant connu sous le nom de Orange II (C. I. Acid Orange 7).

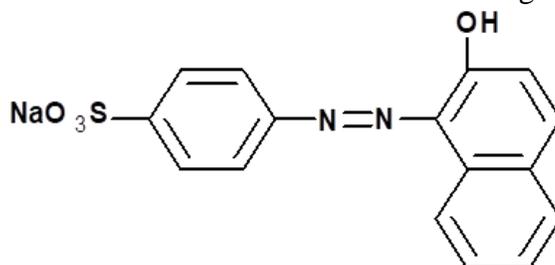


Figure I.13: C.I. Acide Orange 7.

II.1.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels de bases organiques qui sont caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs groupes basiques (NH_2 , groupe amine) substitués ou non. Ils servent à teindre la laine, la soie et certaines fibres synthétiques en bain neutre [46].

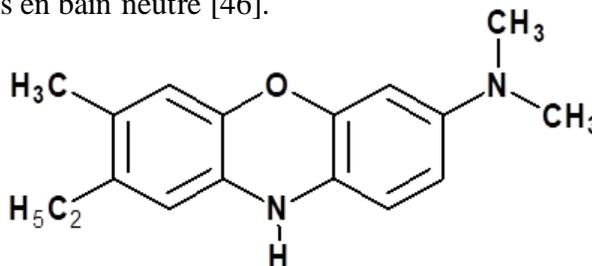


Figure I.14: colorants Bleu de Capri.

II.1.2.3 Les colorants directs

Ces colorants sont acides, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre (ce type de colorants est capable de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres). Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes [47].

II.1.2.4 Les colorants métallifères

Ils sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co) et constituent de véritables complexes colorant-métal. Ils peuvent teindre les fibres de laine et les fibres de polyamide.

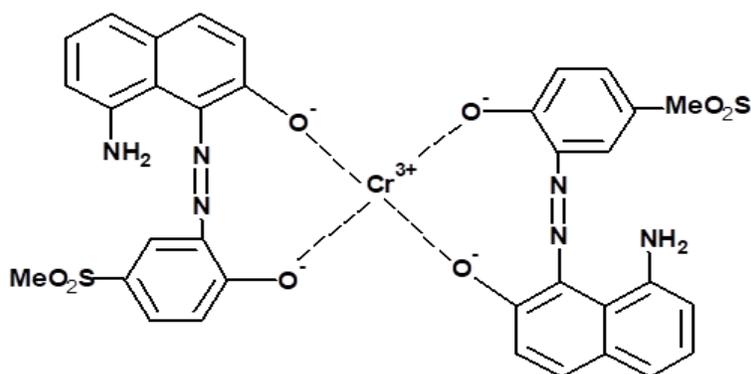


Figure I.15: le colorant « pré-métallisé ».

II.1.2.5 Les colorants réactifs

Ils appartiennent aux familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Ils renferment des groupements qui réagissent chimiquement avec la cellulose, la laine, la soie et les polyamides, avec établissement d'une liaison covalente entre le substrat et le colorant [48].

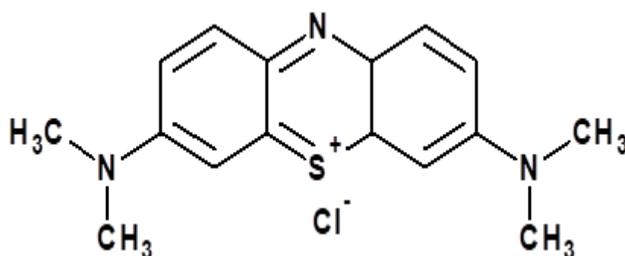


Figure I.16: Bleu de méthylène.

II.2 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [49] :

- ✚ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir, vestimentaire, de décoration...etc.
- ✚ Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- ✚ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- ✚ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs).
- ✚ Dans l'industrie des cosmétiques (colorants capillaires).
- ✚ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- ✚ Dans l'industrie automobile (carburants et huiles).
- ✚ Dans l'imprimerie (encre, papier) [50].

II.3 Toxicité du colorant

Les colorants utilisés dans l'industrie textile sont toxiques pour l'homme ou nocifs pour l'environnement, Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérogènes [51].

Par exemple, les colorants azoïques renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la base de leur toxicité, ils libèrent par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [52]. Comme colorant représentatif de ce groupe on peut citer le rouge Congo.

D'après les résultats menés dans ce domaine, plus de 20% des colorants textiles actuellement utilisés posent des problèmes de toxicité, bien qu'aucune obligation légale n'existe pour le moment pour remplacer ces colorants dangereux pour la santé par des produits inoffensifs [53].

La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des faibles concentrations en $\mu\text{g/L}$, engendre des problèmes de santé pour l'être humain, être mutagènes, génotoxiques, entraîner des cancers de la thyroïde, des tumeurs des glandes surrénales, avoir des actions sur le système nerveux central, inhibition ou déficit de certaines enzymes, augmentation de la perméabilité intestinale.

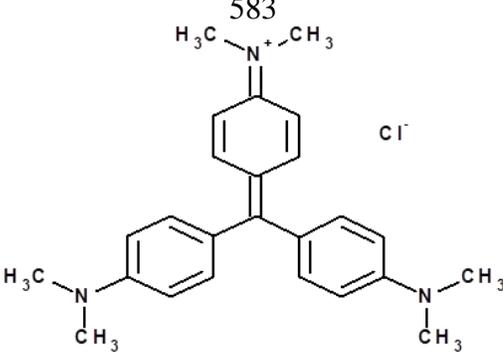
L'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [54].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [55,56].

II.4. Cristal violet

Cristal violet (CV) ou le méthyl violet 10B, appelé (CV) qui est l'objet de cette étude, un colorant cationique [57] appartenant à la classe des triphénylméthanés est un solide de couleur verte qui donne une couleur violette en se dissolvant dans l'eau. Le tableau I.5 représentée les propriétés chimiques et caractéristiques du cristal violet.

Tableau I.5: Propriétés chimiques et caractéristiques du Cristal violet [58].

Nom générique	Cristal violet
Famille	triphénylméthanés
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Masse molaire (g/mol)	407,98
Type de colorant	Cationique
λ_{max} (nm)	583
Structure chimique	

Ce colorant est utilisé dans plusieurs domaines tels que la peinture, textiles [59]. Il est utilisé aussi comme indicateur de pH (jaune à violet avec la transition à un pH = 1,6) [60]. Le CV a une grande application comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple, E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF), E142 (vert brillant S) [60]. Il est l'ingrédient actif dans la tâche de Gram, utilisée pour classer les bactéries [61]. Il s'applique également à l'optique non linéaire [62], à la fabrication d'encre [63] et la fabrication des plaques photovoltaïques [64].

Cependant, ce colorant peut être toxique pour l'homme [60]. Il peut causer de sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [61].

Une étude a montré que le cristal violet est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [65]. Or, ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [66]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

III. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz.

Elle est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu très variables selon la nature de ces interactions. L'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [67].

L'adsorption se caractérise ainsi par une compétition entre les molécules de soluté mais également entre ces molécules et celles du solvant. Des interactions physiques et/ou chimiques adsorbant/adsorbat entrent en jeu sans modification de composition chimique de l'adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption se caractérise par la diminution de la concentration du soluté en solution [68].

III.1 Types d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [69,70].

III.1.1 Adsorption physique (ou Physisorption)

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat.

Il existe aussi des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal.mol^{-1} , l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [71].

III.1.2 Adsorption chimique (ou Chimisorption)

L'adsorption chimique résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus

fortes que les interactions physiques, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont habituellement comprises entre 20 et 100 kcal.mol⁻¹ et l'adsorption est irréversible, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [72]. Le tableau I.6 regroupe les caractéristiques des types d'adsorption.

Tableau I.6: les caractéristiques des types d'adsorption [73].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement faible	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	< 20 Kcal/mole	> 20 Kcal/mol
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide indépendante de la température	Très lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

La quantité de produit adsorbée exprimée en (μmoles, μg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donné par la relation suivante [74] :

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} * V \quad (2)$$

q_e : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹).

R% : % d'adsorption ou % de photocatalytique dégradation.

C_0 : Concentration initiale (mg.L⁻¹)

C_e : Concentrations à l'équilibre (mg.L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

III.2 Facteurs influençant l'équilibre

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de plusieurs facteurs, les principaux sont si dessous :

III.2.1 Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant, la dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [75].

III.2.2 La nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius [76] : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube [77] : « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue » [78].

III.2.3 La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles.

III.2.4 Le pH

Le pH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux valeurs de pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption des substances acides.

III.2.5 La température

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

III.3 Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard ΔH° , l'entropie standard ΔS° et l'énergie standard libre ΔG° due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide - liquide.

ΔG° : Enthalpie libre de l'état final - enthalpie libre de l'état initial dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température T, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ΔH° qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique ΔS° qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [79].

La relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ associée à la relation $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$, nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [80].

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4)$$

Avec :

R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹ constante des gaz parfaits, $K_d = q_e/C_e$ constante d'équilibre, C_i concentration initiale de l'adsorbat, C_e concentration à l'équilibre de l'adsorbat, T température absolue (K).

ΔG : l'enthalpie libre (kJ mole⁻¹).

ΔH : variation de l'enthalpie (kJ mole⁻¹).

ΔS : variation de l'entropie (kJ mole⁻¹ K⁻¹).

III.4 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [81]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint en fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbât-adsorbant. Les modèles servants la cinétique d'adsorption sont comme suit :

III.4.1 Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [82], Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min),

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (5) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_{1e}) et la constante du pseudo-second ordre taux k_1 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

III.4.2 Modèle pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [83, 84]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Elle est donnée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

L'intégration de l'équation (7) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_e : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_{2e}) et la constante du pseudo-second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t .

III.4.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich [85] est l'un des modèles les plus utilisées, satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et elle est convenable pour les systèmes avec des surfaces adsorbants hétérogènes. Elle est donnée comme suit :

$$\frac{dq_t}{q_t} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (9)$$

Avec :

α : le taux initiale d'adsorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

β : la constante de désorption liées à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption. (g.mg^{-1})

L'intégration de l'équation (9) :

$$q_t = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (10)$$

Lorsqu' on trace $q_t = f(\ln t)$, le taux initial d'adsorption (α) et la constante de désorption (β) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de q_t en fonction de $\ln(t)$.

III.4.4 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, (1963) [86], d'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes :

1. Le transfert du soluté vers la couche limite entourant la particule.
2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores.
4. Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexations et précipitation.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intra-particulaire devient alors l'étape limitante.

Ce modèle est représenté par l'équation suivant :

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (11)$$

Avec :

K_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)

C : constante renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1})

La constante K_{id} est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Lorsqu'on trace $q_t = f(t^{0.5})$, on trouve une droite de pente K_{id} et d'ordonnée à l'origine C .

III.5 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg.g^{-1}) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg.L^{-1}) du composé adsorbable à l'équilibre $q_e = f(C_e)$, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités, on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

III.5.1 Types d'isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure.

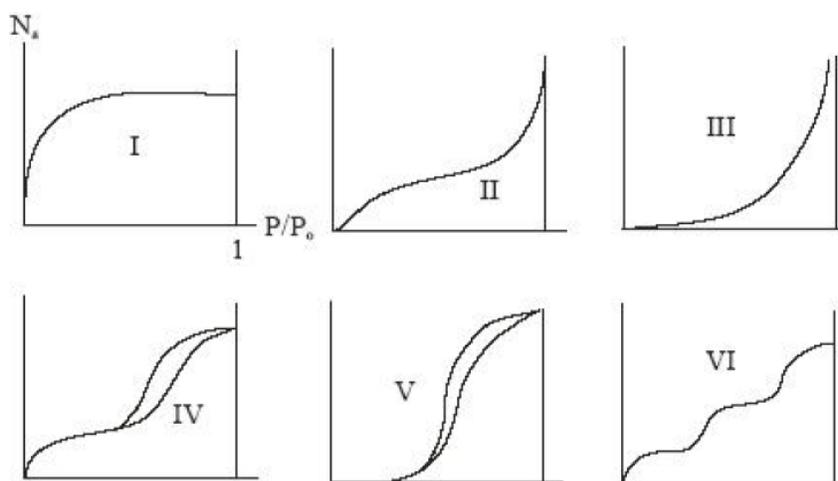


Figure I.17: Classification des isothermes selon B.E.T [87].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 \AA . En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

✚ Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche.

✚ Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

✚ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène [88].

III.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

III.5.2.1 Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, parmi l'un des modèles d'isothermes les plus connus. Le modèle de Langmuir établi en 1918 [89], basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites définis d'adsorption.
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption).
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées [90].

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

Cette équation peut être linéaire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_0} + \frac{1}{q_0} * C_e \quad (13)$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

q_0 : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg.g^{-1}).

K_L : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L.mg^{-1}).

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $C_e/q_e = f(C_e)$, ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_0 et K_L .

III.5.2.1 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich (1906) [91], qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [92] est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (14)$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

K_f : constante de Freundlich (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1})^{1/n}.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbant et la surface.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées $\ln q_e = f(\ln C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et K_L .

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

IV. Catalyse hétérogène

Les catalyseurs sont utilisés pour réaliser une transformation, sont des solides complexes, comportant au moins une phase active et un support. Les réactions catalytiques sont classées en deux majeures catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Cette dernière est un domaine pluridisciplinaire exigeant des connaissances sur les catalyseurs solides, de leur préparation à leur caractérisation, mais aussi sur les réactions (cinétique et mécanismes) et leur mise en œuvre [93]. En effet, près de 80 % de l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse hétérogène.

La majorité des solides utilisés en catalyse hétérogène sont à base de métaux de transition sous différentes formes et différents états d'oxydation. Leur place spéciale s'explique par leur grande

réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur cout bien inférieur à celui, des métaux nobles, par exemple [94].

IV.1 Catalyse par les métaux

Les catalyseurs à base de métaux de transition, particulièrement sous forme d'oxydes, interviennent dans multi secteurs économiques et dans des procédés industriels très importants (la chimie fine, l'agrochimie, la pétrochimie, l'environnement, la pharmaco-chimie, l'industrie céramique, électronique, nucléaire...). Cette multiplicité d'applications est attachée à leurs caractéristiques structurales, électroniques et chimiques qui leur permet d'intervenir aussi en catalyse acide, qu'en catalyse basique et en catalyse d'oxydoréduction afin d'améliorer la réactivité, la sélectivité et la stabilité thermique des catalyseurs [95].

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'un intérêt fondamental. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux. Donc le groupe oxyde est l'une des classes de minéraux les plus variées dans les propriétés physiques et chimiques [96].

IV.2 Catalyseurs supportés

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la simplifiant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Par la suite, on estimera par le terme de « catalyseur » un solide constitué de grains d'une centaine de micromètres contenant des nanoparticules métalliques sous forme d'oxyde ou de métal natif [97].

La collaboration des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées. L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique tant qu'il est supporté. Les catalyseurs supportés sont largement utilisés à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que : le raffinage, la pétrochimie, la chimie fine et la chimie verte (dépollution) [98].

Les trois principales qualités que doit concilier le procédé de préparation d'un catalyseur supporté :

- Obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable.
- Être parfaitement reproductible.
- Être économiquement rentable.

Il est conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- ❖ La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté).
- ❖ La morphologie (forme et dimension des grains).
- ❖ La porosité (grande surface spécifique, distribution en tailles des pores, volume poreux).
- ❖ Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

Donc le choix du support est un élément clé Satterfield (1980) [99]. Les supports de catalyseurs largement usités sont l'argile, la silice, les zéolithes, les charbons actifs et l'alumine. Le matériau catalytique préparé devra répondre à certaines exigences touchant les éléments actifs :

- Leur repartition en tailles
- Leur dispersion au sein du support [100].

Ainsi, pour utiliser de façon la plus efficace les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein de la matrice la plus élevée possible. La dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs. L'objectif est donc d'obtenir une surface active le plus grand possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments.

La dispersion au sein du support poreux de la phase métallique est donc une caractéristique importante. Selon le type de réaction catalytique visée, la localisation du métal actif peut jouer un rôle important [101].

A part des critères liés à la nature de la dispersion et de la répartition des espèces métalliques, il faut tenir compte de l'effet du support dans le processus réactionnel. Ainsi, on peut distinguer deux cas :

- ✚ La catalyse bifonctionnelle, le support joue un rôle actif ; il est alors important d'obtenir un degré d'union optimal entre le métal et la surface du support, de manière à favoriser les transferts d'intermédiaires réactionnels d'une fonction catalytique à l'autre. La répartition du métal doit être homogène tant à l'échelle macroscopique que microscopique.
- ✚ La catalyse est monofonctionnelle, le support est catalytiquement inerte. Si une dispersion élevée est en général l'objectif à atteindre ; en revanche une répartition homogène dans le support n'est plus obligatoirement un facteur favorable. C'est le cas de certains catalyseurs d'hydrogénation sélective ou de post combustions automobiles, où les métaux sont volontairement déposés en croûte pour tenir compte des limitations diffusionnelles [102].

IV.3 Imprégnation

Parmi les procédés importants dans la préparation des catalyseurs supportés l'imprégnation. Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de nos catalyseurs et comporte trois étapes essentielles :

- ❖ L'imprégnation du support par un précurseur métallique dissous dans un solvant.
- ❖ Le séchage du solide imprégné.
- ❖ La calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter :

- Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates ...etc.).
- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal).
- Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

Le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support [97].

IV.3.1 Imprégnation avec interaction

L'imprégnation avec interaction provient d'une adsorption physique ou chimique du précurseur métallique contenu dans la solution à la surface des sites actifs présents dans le support. Le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, et ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et la surface spécifique du support, la température, le pH, etc.

Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opérations d'échange ionique, après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée. [98]

Les cations A_s présents dans la solution, diffusent vers l'intérieur des pores et se substituent aux cations de compensation du solide B_z , jusqu'à atteindre l'équilibre, selon le schéma de réaction suivant :



Où les indices s et z se rapportent respectivement aux cations en solution et en phase solide.

IV.3.2 Imprégnation sans interactions

Dans l'imprégnation sans interaction le mouillage du support est réalisé avec une solution qui comporte le sel précurseur. On distingue deux cas selon que la porosité du support est remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant.

L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas [103].

IV.3.2.1 Imprégnation capillaire

L'imprégnation capillaire est caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores, autrement dit la vitesse avec laquelle les pores sont remplis.

a. Exothermicité

Un dégagement de chaleur se produit lors de la substitution de l'interface solide-gaz par une interface solide-liquide. Ce phénomène est souvent sans grande conséquence sur la qualité de l'imprégnation excepté dans les cas particuliers suivants :

- La solution présente un mélange de plusieurs précurseurs métalliques.
- Le précurseur a une concentration proche de celle à saturation [104].

b. Pressions capillaires :

Dès la mise en contact de la solution avec le support, celle-ci est aspirée à l'intérieur des pores. Une partie de l'air présent dans la porosité va être emprisonné et comprimé dans les pores sous l'effet des forces capillaires. La différence de pression, ΔP_c , entre deux phases séparées par une interface courbe [105].

IV.3.2.2 Imprégnation diffusionnelle

L'imprégnation diffusionnelle consiste à réaliser dans un premier temps l'imbibition du support par le solvant, puis de son immersion dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va migrer lentement dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration sera bien plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.

Dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut être délicat à mettre en œuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles [106].

IV.3.3 Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80°C et 200°C afin d'éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores dont l'énergie de liaison est beaucoup plus importante que celle nécessaire à l'évaporation du solvant, rend l'étape de séchage anodine.

Par contre, il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

La qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir :

- La composition de l'atmosphère du séchoir.
- Du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière.
- Le niveau de température [107].

Les travaux de Fulton [108] montre que la vitesse de séchage a un effet notable tant sur l'homogénéité du lot que sur la réactivité du catalyseur obtenu. Lorsque le séchage est réalisé dans des conditions douces, (faible température et forte humidité relative du gaz dans le séchoir) on obtient un produit homogène avec une très grande réactivité. Par contre, dans les conditions opposées, le produit présente des hétérogénéités tant sur le plan visuel (couleur) que chimique (réactivité). Il faut préciser que la réalisation du séchage dans les conditions douces présente les inconvénients technologiques liés au volume important de l'appareillage (temps de séjour élevé) [109].

IV.3.4 La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400°C à 600°C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique. Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu :

- Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur.
- Modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité [110].

V. Photocatalyse

Le terme photocatalyse est subdivisé en deux mots, photo (source lumineuse $h\nu$) et catalyse. Elle peut être homogène (photo-Fenton) ou hétérogène (semi-conducteur).

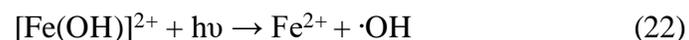
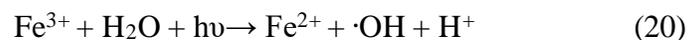
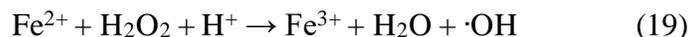
V.1 Photocatalyse homogène

Appelé aussi le photo-Fenton, est l'un des procédés d'oxydation avancée, utilisé pour le traitement des eaux usées, qui s'appuie sur la réaction de Fenton entre le H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Eq. 19) couplée à l'irradiation UV.

Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants par trois manières différentes [111] :

1. Photodégradation (photodissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader.
2. Oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 .
3. Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation des radicaux libres hydroxyles.

L'irradiation UV augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO. Par réaction de Fenton (Eq. 20) et par logique l'efficacité de la dégradation des polluants augmente [112].



V.2 Photocatalyse hétérogène

V.2.1 Généralités

La mise en pratique de la photocatalyse dans le domaine du traitement des eaux a reçu une attention considérable durant ces dernières années. C'est un domaine de recherche très promoteur [113, 114] présentant une technique qui a montré une grande efficacité pour la dégradation des polluants organiques [115]. C'est une méthode qui demande des conditions opératoires douces, c'est pourquoi l'augmentation de la température et de la pression n'étant pas nécessaire ce qui réduit considérablement son coût. En utilisant un photocatalyseur approprié, cette technique permet la génération des radicaux hydroxyles, une espèce avec un caractère oxydant très puissant qui a la capacité de dégrader la majorité des molécules organiques polluantes [116].

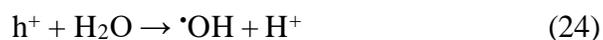
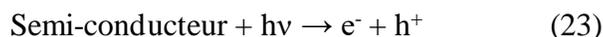
V.2.2 Principe

La dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène se fait par l'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption de photons. Les photons absorbés peuvent créer des paires (e^-/h^+) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap E_g ($h\nu \geq E_g$) [117].

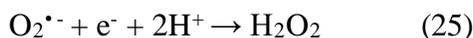
Energie de gap E_g : est l'énergie correspondante à la bande interdite du photocatalyseur ($E_g = E_c - E_v$, E_c : énergie de la bande de conduction, E_v : énergie de la bande de valence).

L'excitation d'un semi-conducteur impliquant le déplacement des électrons (e^-) de sa bande valence à sa bande de conduction, laissant un trou chargé (h^+) dans la bande de valence, créant une paire électron-trou (Eq. 23).

Les trous oxydent les groupes hydroxyles et les molécules de l'eau, produisant des radicaux hydroxyles qui deviennent disponibles pour les réactions oxydatives ou ils peuvent aussi directement oxyder la matière organique (R) adsorbée sur la surface du semi-conducteur (Eq. 26) [118, 119].



Les électrons de la bande de conduction réagissent avec l'oxygène, produisant des radicaux hydroperoxydes (Eq. 24), qui oxydent également la matière organique mais qui ont un potentiel d'oxydation inférieur [120]. L'efficacité du procédé photocatalytique dépend fortement de la quantité de trous générés par le photocatalyseur.



Le semi-conducteur peut être excité de manière photochimique ou électrique. Dans le premier cas, la longueur d'onde d'irradiation est déterminée par la différence d'énergie (E) entre la bande de valence et la bande de conduction (figure I.18).

Plusieurs recherches sur la photocatalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés aussi les herbicides, les pesticides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que CO_2 , HCl et H_2O [121].

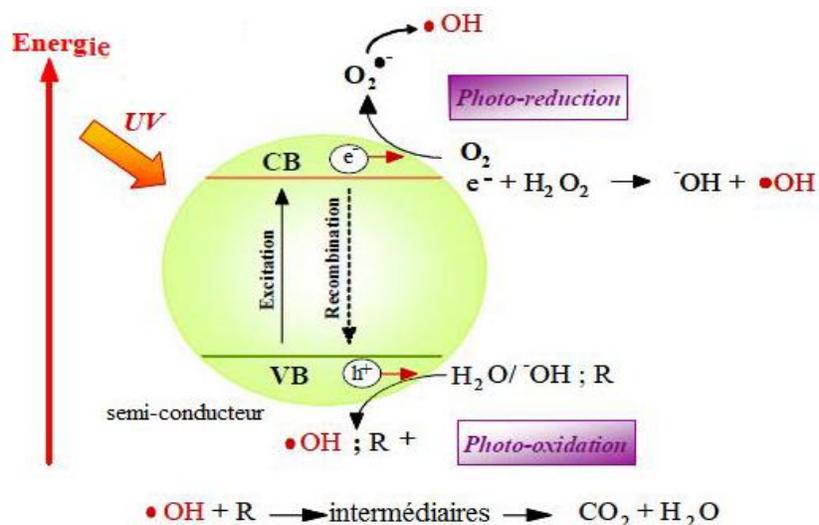


Figure I.18: Schéma représentatif du procédé photocatalytique [122].

V.2.3 Les semiconducteurs

Un semiconducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à $(h\nu_0)$. Dans les réactions de photocatalyse, les semiconducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Être biologiquement et chimiquement inerte.
- Être photoactif.
- Être en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- Être photostable (non photocorrosif).
- Être peu coûteux et non toxique.

Afin qu'un semiconducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH^\bullet pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ [123]. Parmi les principaux semi-conducteurs utilisés en photocatalyse hétérogène sont présentés dans le tableau I.7.

Tableau I.7: Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [124].

Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO ₂ (rutile)	3,0	TiO ₂ (anatase)	3,2
WO ₃	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO ₃	3,4
SnO ₂	3,5	WSe ₂	1,2
Fe ₂ O ₃	2,2	a -Fe ₂ O ₃	3,1

V.2.3.1 Procédé UV/ZnO

L'oxyde de zinc est largement utilisé dans l'industrie des peintures, des produits de soin et pharmaceutiques, etc... [125, 126] A cause de ses propriétés uniques, le ZnO est beaucoup plus utilisé dans l'électronique, dans les capteurs chimiques et les dispositifs piézoélectriques [127]. Ce semi-conducteur, peut être excité par irradiation lumineuse (photocatalyse) avec sa large bande de gap de 3,37 eV, dans un procédé photocatalytique UV/ZnO, en formant des entités oxydantes capables de dégrader ou minéraliser des polluants organiques [128].

V.2.3.2 Procédé UV/TiO₂

Le dioxyde de titane fait partie de la famille des oxydes de métaux de transition. Au début du 20^{ème} siècle, le TiO₂ était utilisé dans l'industrie des teintures comme un pigment alternatif aux oxydes de plomb polluants. Vue son importance comme un semi-conducteur (E_g= 3,2 eV), il est utilisé dans les domaines électroniques, physiques et chimiques. En chimie, on l'utilise dans les réactions catalytiques et spécialement en photocatalyse [129, 130].

V.2.4 Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus : l'un physique et l'autre chimique. Le processus chimique consiste en une réaction de dégradation exactement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer comme ceci [131]:

- ✓ Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- ✓ Adsorption sur le catalyseur.
- ✓ Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- ✓ Réduction des trous - électrons (réaction chimique).

- ✓ Désorption du produit de la réaction.
- ✓ Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

V.2.5 L'activité photocatalytique et l'aspect structural

Il est évident que l'activité photocatalytique de n'importe quel catalyseur ne dépend pas de sa surface spécifique toute seule, mais il existe d'autres paramètres hors la disponibilité des sites actifs, ceux sont les propriétés cristallines tels que : la structure, la densité des OH \cdot , la taille des pores, le nombre et la nature des sites piégeant ainsi que les caractéristiques d'adsorption/désorption [132].

V.2.6 Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

V.2.6.1 Influence de la masse de catalyseur

La masse utilisée du photocatalyseur joue un rôle très influent pour déterminer la vitesse de dégradation des composés organiques dans tous les cas possibles que le catalyseur soit en suspension ou catalyseur fixé [133]. Cependant au -dessus d'une certaine quantité la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur (par exemple pour le cas du TiO $_2$ la masse optimale est égale à 2.5g/L démontré par Herrmann et al [134] car au -dessus de cette masse optimale la masse supplémentaire du photocatalyseur peut inhiber la transmission des photons [135, 136], d'autres paramètres peuvent rentrer en jeu comme la surface et la taille du catalyseur qui ont aussi un rôle très important dans le système photocatalytique [137].

V.2.6.2 Influence de la nature du composé à oxyder

Les molécules organiques pouvant adhérer à la surface du catalyseur seront les plus susceptibles d'être oxydées. Globalement, des composés possédant des groupes attracteurs d'électrons sont adsorbés plus facilement que les composés possédant des groupes donneurs d'électrons. Par exemple, la dégradation photocatalytique des composés aromatiques dépend du type substituants. Bhatkhande et al [138] ont montré que le nitrobenzène s'adsorbe plus fortement que le phénol, donc se dégrade plus facilement par photocatalyse. Palmisano et al ont aussi montré que le phénol et le chlorophénol se dégradent plus rapidement que les di et tri-chlorophénols, pendant que les molécules possédant des groupes fonctionnels attracteurs, comme le nitrobenzène et l'acide benzoïque, sont moins réactifs avec le radical hydroxyle que les molécules possédant des groupes donneurs [139].

V.2.6.3 Influence du flux lumineux

L'intensité de la source lumineuse influe fortement sur la vitesse de dégradation des composés organiques par photocatalyse. Il a été démontré que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit habituellement à une augmentation du taux de dégradation des composés organiques [140, 141].

V.2.6.4 Influence du pH

Le pH est un des paramètres les plus considérables dans les réactions photocatalytiques, car il n'influe pas uniquement sur la charge du catalyseur qui dépend fortement du point zéro charge (PZC) du photocatalyseur mais aussi sur les composés à dégrader (forme dissociée ou forme moléculaire). Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce contexte. Par exemple, il a été montré que le dioxyde de titane est plus actif à pH basique pour dégrader le colorant « Orange G » [142], Pendant que Mansilla et al ont montré que le même photocatalyseur est plus actif à pH acide pour la dégradation de l'EDTA [143].

V.2.7 Les sources lumineuses

Deux principaux paramètres déterminent le choix d'une source lumineuse :

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

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables, ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée.

Les sources lumineuses les plus exploitées en photocatalyse sont :

- ✓ La lumière solaire (naturelle).
- ✓ La lumière créée par des lampes (artificielles) [144].

V.2.7.1 La lumière solaire

Le rayonnement solaire ne correspond qu'à une partie du spectre des ondes électromagnétiques. Le soleil dégage autour de lui une énergie de 66 millions de W/m^2 , créée par des réactions nucléaires en chaîne. Seule une fraction de cette énergie atteint les limites de notre atmosphère. Ces radiations extraterrestres sont caractérisées par une intensité de $1353 W/m^2$ dite constante solaire et une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm, qui est réduite à 280 nm et 4000 nm en atteignant la surface de la terre en raison de l'adsorption par divers composants atmosphériques (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les

nuages). L'énergie reçue au niveau du sol est plus faible que cette valeur car l'atmosphère absorbe une partie du rayonnement solaire (presque 15 %) et la réémet dans toutes les directions sous forme de rayonnement diffus. L'atmosphère réfléchit une autre partie du rayonnement solaire vers l'espace (presque 6 %). Le rayonnement global au niveau du sol se définit comme la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus. L'énergie reçue par une surface dépend en outre de la saison, des conditions météorologiques, de la latitude, de la pollution, du relief, de l'orientation de la surface considérée, etc. Le spectre solaire, présenté dans la figure I-10, se répartit selon trois types de rayonnements :

- ❖ Les ultraviolets (UVA et UVB) qui ont une longueur d'onde comprise entre 280 et 380 nm. Ils représentent environ 5 % de la quantité totale du rayonnement solaire.
- ❖ Le visible il s'agit de la partie du rayonnement solaire compris entre 380 et 700 nm. C'est dans ce domaine visible que l'énergie solaire est la plus intense. Elle représente 40 % de la quantité totale du rayonnement solaire.
- ❖ Les infrarouges (IRA et IRB) qui correspondent aux longueurs d'ondes comprises entre 700 et 2 500 nm, et ils représentent environ 55 % du spectre solaire [145, 146].

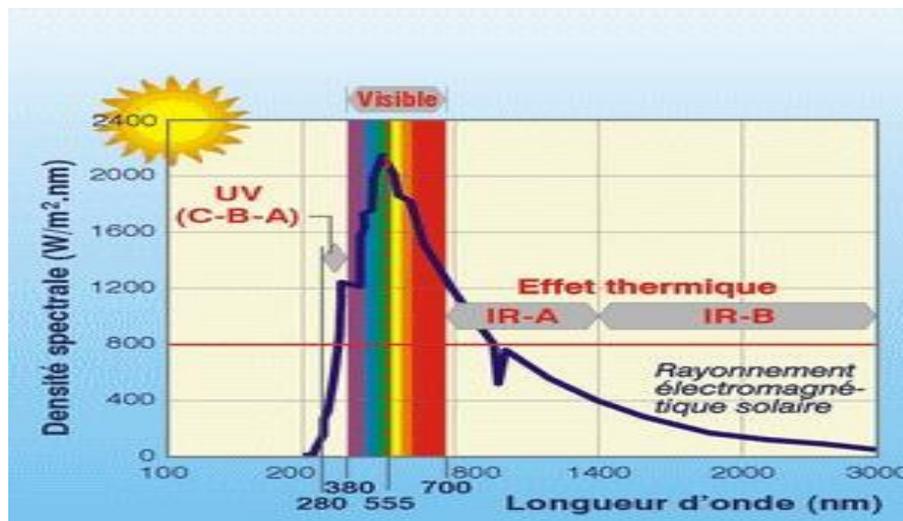


Figure I.19: le spectre solaire.

REFERENCES

- [1] Caillere, S., SIMONE, C., STEPHANE, H., & MICHEL, R. (1982). MINERALOGIE DES ARGILES. I: STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES.
- [2]: Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131.
- [3]: Rotenberg, B. (2007). *Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [4] Bouras, O. (2003). *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation*. Thèse de doctorat, Limoges.
- [5] Millot, G. (1964). *Géologie des argiles: altérations, sédimentologie, géochimie* (No. 552.5). Masson.
- [6] Fabries, J., & Weisbord, A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. *Edition Lamarre*.
- [7] Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G., & Emmerich, K. (2009). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, 44(1-2), 105-115.
- [8] Ruellan, A., & Delétang, J. (1967). Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols.
- [9] Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science*, 82(1-3), 43-92.
- [10] Calvet, R. (2003). *Le sol: propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces* (Vol. 1). France Agricole Editions.
- [11] Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford university press.
- [12] ERRAIS, E. (2011). « Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse de doctorat, Strasbourg.
- [13] Pédro, G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. *Edition Masson*.
- [14] Benchabane, A. (2006). « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères ». Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur - Strasbourg I.
- [15] Ghazala, M. I. (2009). « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charge en métaux lourds ». Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Maroc.
- [16] Besson, G., Decarreau, A., Manceau, A., Sanz, J., & Suquet, H. (1990). Organisation interne du feuillet. *Matériaux argileux: structures, propriétés et applications*. In: Decarreau A (ed) *Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles*, 5-25.
- [17] Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., & Kbir-Arighuib, N. (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *Rheologica acta*, 44(3), 262-269.
- [18] El-Batouti, M., Sadek, O. M., & Assaad, F. F. (2003). Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *Journal of colloid and interface science*, 259(2), 223-227.
- [19] Chiu, Y. C., Huang, L. N., Uang, C. M., & Huang, J. F. (1990). Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids and surfaces*, 46(2), 327-337.
- [20] Ciesielski, H., & Sterckeman, T. (1997). Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17(1), 1-7.

- [21] Meunier, A. (2005). *Clays*. Springer Science & Business Media.
- [22] Wakim, J. (2005). Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. *France, These de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris*.
- [23] Holtz, R. D., & Kovacs, W. D. (1991). *Introduction à la géotechnique*. Presses inter Polytechnique.
- [24] Brindley, G. W. (1967, February). Clay mineral nomenclature. In *Clays and Clay Minerals: Proceedings of the... National Conference on Clays and Clay Minerals* (No. 15, p. 437). Pergamon Press, Symposium Publications Division.
- [25] Bailey, S. W., Brindley, G. W., Johns, W. D., Martin, R. T., & Ross, M. (1971). Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clays and clay minerals*, 19(2), 129-132.
- [26] Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants, 3rd edn CRC Press. *Boca Raton, FL, USA*.
- [27] Remon, E. (2006). *Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques: vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution* (Doctoral dissertation, Université Jean Monnet-Saint-Etienne).
- [28] Keng, P. S., Lee, S. L., Ha, S. T., Hung, Y. T., & Ong, S. T. (2014). Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 15-25.
- [29] Addy, M., Losey, B., Mohseni, R., Zlotnikov, E., & Vasiliev, A. (2012). Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. *Applied Clay Science*, 59, 115-120.
- [30] Perrin, R. pierre SJ (1999).". *Chimie industrielle*, 2.
- [31] Nozet, H., & Majault, J. (1976). *Textiles chimiques: fibres modernes*. Eyrolles.
- [32] Fleming, I., & Williams, D. H. (1966). *Spectroscopic methods in organic chemistry* (pp. 160-160). London: McGraw-hill.
- [33] Zee, F. (2002). Anaerobic azo dye reduction. *Netherlands: Wageningen University*.
- [34] Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., & Tsiridis, V. (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1), 85-94.
- [35] Index, C. (1971). The society of dyers and colourists. *Bradford, UK*, 3, 4198.
- [36] Breuer, H., Meslé-Gribenski, M., Morin, P., & Sénéchal-Couvercelle, M. (2000). *Atlas de la chimie*. Librairie générale française.
- [37] Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A., & Weber, J. V. (2000). Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science*, 167(1-2), 51-58.
- [38] Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 27-36.
- [39] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [40] Zukawa, T., Sasaki, Y., Kurosawa, T., & Kamiko, N. (2019). Photolysis of Indigo Carmine solution by planar vacuum-ultraviolet (147 nm) light source. *Chemosphere*, 214, 123-129.

- [41] Pereira, L., Pereira, R., Oliveira, C. S., Apostol, L., Gavrilesco, M., Pons, M. N., ... & Madalena Alves, M. (2013). UV/TiO₂ photocatalytic degradation of xanthene dyes. *Photochemistry and Photobiology*, 89(1), 33-39.
- [42] Silva, M., Calvete, M. J. F., Gonçalves, N. P. F., Burrows, H. D., Sarakha, M., Fernandes, A., ... & Pereira, M. M. (2012). Zinc (II) phthalocyanines immobilized in mesoporous silica Al-MCM-41 and their applications in photocatalytic degradation of pesticides. *Journal of hazardous materials*, 233, 79-88.
- [43] Huda, A., Suman, P. H., Torquato, L. D. M., Silva, B. F., Handoko, C. T., Gulo, F., ... & Orlandi, M. O. (2019). Visible light-driven photoelectrocatalytic degradation of acid yellow 17 using Sn₃O₄ flower-like thin films supported on Ti substrate (Sn₃O₄/TiO₂/Ti). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 376, 196-205.
- [44] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [45] Mahammed, F. (2018). « Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [46] Langhals, H. (2004). *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. By Heinrich Zollinger.
- [47] De Reguardati, S., & Barthe, W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie: aspects physico-chimiques. *Museum national d'histoire naturelle*.
- [48] Karcher, S. (2000). « Suitability of different sorbents for the removal of reactive dyes from wastewater ». Thèse de Doctorat, Université de Berlin - Allemagne.
- [49] Crepy, M. N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents pour le médecin du travail*, (100), 565-576.
- [50] Ghautier, J. A., Kiger, J. G., & Pellerin, F. (1964). Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire. *Mises au point de chimie analytique*, Paris, Masson.
- [51] Mazet, M., Dusart, O., Roger, M., & Dussoubs-Marmier, D. (1990). Dyes removal from textile effluents by wood sawdusts. *Revue des Sciences de l'Eau (France)*.
- [52] Choi, Y. S., & Cho, J. H. (1996). Color removal from dye wastewater using vermiculite. *Environmental technology*, 17(11), 1169-1180.
- [53] Özcan, A. S., & Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science*, 276(1), 39-46.
- [54] Hammami, S. (2008). « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat, Université de Marne la Vallée.
- [55] Arafat, H. A., Franz, M., & Pinto, N. G. (1999). Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, 15(18), 5997-6003.
- [56] Poots, V. J. P., McKay, G., & Healy, J. J. (1978). Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 926-935.
- [57] Wu, J. S., Liu, C. H., Chu, K. H., & Suen, S. Y. (2008). Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *Journal of membrane science*, 309(1-2), 239-245.
- [58] Loulidi, I., Boukhelifi, F., Ouchabi, M., Amar, A., Jabri, M., Kali, A., ... & Aziz, F. (2020). Adsorption of cristal violet onto an agricultural Waste residue: Kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. *The Scientific World Journal*, 2020.

- [59] Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., & Lim, L. B. (2016). Adsorption of toxic methyl violet 2B dye from aqueous solution using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) seed as an adsorbent. *Am Chem Sci J*, 15(2), 1-12.
- [60] Horakova, E., Vyskocil, V., & Barek, J. (2016). Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 147(1), 119-126.
- [61] Kooh, M. R. R., Lim, L. B., Dahri, M. K., Lim, L. H., & Bandara, J. S. (2015). *Azolla pinnata*: an efficient low cost material for removal of methyl violet 2B by using adsorption method. *Waste and Biomass Valorization*, 6(4), 547-559.
- [62] Vinita, G., & Ramalingam, A. (2008). Spectral characteristics and nonlinear studies of methyl violet 2B dye in liquid and solid media. *Laser physics*, 18(1), 37-42.
- [63] Bouasla, C., Samar, M. E. H., & Ismail, F. (2010). Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254(1-3), 35-41.
- [64] Zeyada, H. M., Habashi, A. A., Makhlof, M. M., Behairy, A. S., & Nasher, M. A. (2016). Fabrication, electrical transport mechanisms and photovoltaic properties of methyl violet 2B/n-Si hybrid organic/inorganic solar cell. *Microelectronic Engineering*, 163, 134-139.
- [65] Chun, H., Yizhong, W., & Hongxiao, T. (2000). Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, 41(8), 1205-1209.
- [66] Mane, V. S., Mall, I. D., & Srivastava, V. C. (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 73(3), 269-278.
- [67] Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., & Flores-Cano, J. V. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, 225, 535-546.
- [68] Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, 162(1-2), 39-58.
- [69] Atkins, P. W. (1994). The van der Waals equation, The properties of simple mixtures. *Physical Chemistry 5th ed.*, Oxford: Oxford University Press, 44-47.
- [70] Reungoat, J. (2007) « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels ». Thèse de doctorat, université de Toulouse.
- [71] Noll, K. E., Gounaris, V., & Hou, W. S. (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis. *Chelsea, MI*, 21-22.
- [72] Ait Salem, D. (2018). « Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou - Algérie
- [73] Tizaoui, K. (2019) « *Élimination des métaux lourds par une argile marneuse* ». Thèse de doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [74] Ullah, R., Sun, J., Gul, A., & Bai, S. (2020). One-step hydrothermal synthesis of TiO₂-supported clinoptilolite: An integrated photocatalytic adsorbent for removal of cristal violet dye from aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103852.
- [75] Edeline, F. (1998). *L'Épuration physico-chimique des eaux: Théorie & technologie. 4e édition*. Éditions CEBEDOC sprl.
- [76] Masschelein, W. J. (1996). *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*. Cebedoc.
- [77] Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). Metcalf & Eddy wastewater engineering: treatment and reuse. *International Edition. McGrawHill*, 4, 361-411.
- [78] Adamson, A. W. (1960). Physical chemistry of surfaces. Interscience Publ. Inc. *New York*.
- [79] Vithalkar, S. H., & Jugade, R. M. (2020). Adsorptive removal of cristal violet from aqueous solution by cross-linked chitosan coated bentonite. *Materials Today: Proceedings*, 29, 1025-1032.

- [80] Puri, C., & Sumana, G. (2018). Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 166, 102-112.
- [81] Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S. (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa*, 29(2), 147-156.
- [82] Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- [83] Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic model for lead (II) sorption on to peat. *Adsorption science & technology*, 16(4), 243-255.
- [84] Ho, Y. S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water research*, 40(1), 119-125.
- [85] Peers, A.M. (1965). Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface, *Journal of Catalysis*, 4, 499-503.
- [86] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [87] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [88] Benguella, B. (2009) « Valorisation des argiles algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions ». Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie.
- [89] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [90] Zhang, L., Zeng, Y., & Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175-191.
- [91] Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100-1107.
- [92] Labidi, A., Salaberria, A. M., Fernandes, S. C., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2016). Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 65, 140-148.
- [93] Germain, J. E. (1959). *Catalyse hétérogène* (Vol. 8). Dunod.
- [94] GUISET, M., & NACCACHE, C. (2004). Catalyse hétérogène: Mode d'action des catalyseurs. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 1(J1250).
- [95] Naccache, C. (2005). *Catalyse Heterogene Dans Les Procédés industriels*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [96] Nesrine, M. T. Y. (2013). « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $MxOy-Al_2O_3$ (M = Cr, Cu, V) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [97] S. Desportes, (2005). « Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique - Toulouse.
- [98] L. Barthe, (2007). « Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : élaboration de catalyseurs supportés ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique - Toulouse.
- [99] Satterfield, C. N. (1980). *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw-Hill Companies.
- [100] Barthe, L., Desportes, S., Hemati, M., Philippot, K., & Chaudret, B. (2007). Synthesis of supported catalysts by dry impregnation in fluidized bed. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(6), 767-777.

- [101] Assaf, E. M., Jesus, L. C., & Assaf, J. M. (2003). The active phase distribution in Ni/Al₂O₃ catalysts and mathematical modeling of the impregnation process. *Chemical Engineering Journal*, 94(2), 93-98.
- [102] Aksoylu, A. E., Faria, J. L., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Serp, P., Hierso, J. C., ... & Kalck, P. (2003). Highly dispersed activated carbon supported platinum catalysts prepared by OMCVD: a comparison with wet impregnated catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 243(2), 357-365.
- [103] Belaidi, N. (2005). « Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane ». Thèse de Magister, université de Tlemcen-Algérie.
- [104] Lekhal, A., Glasser, B. J., & Khinast, J. G. (2001). Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. *Chemical engineering science*, 56(15), 4473-4487.
- [105] Leroux, P. (1978). « Préparation des catalyseurs métalliques supportés ». Centre de perfectionnement des Industries chimiques (ENSIC), Nancy.
- [106] Fenelonov, V. B., Neimark, A. V., Kheifets, L. I., & Samakhov, A. A. (1979). Analysis of steps of impregnation and drying in preparation of supported catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3(C), 233-244.
- [107] Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1-3), 129-137.
- [108] Fulton, J. W. (1986). Making the catalyst. *Chemical engineering (New York, NY)*, 93(13), 59-63.
- [109] Spieker, W. A., & Regalbuto, J. R. (2001). A fundamental model of platinum impregnation onto alumina. *Chemical Engineering Science*, 56(11), 3491-3504.
- [110] Liu, A., Nyavor, K., Li, Z., & Egiebor, N. O. (2004). Effects of composition and calcination temperature on morphology and structure of barium modified zirconia nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 366(1), 66-73.
- [111] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4), 535-564.
- [112] Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84.
- [113] Parrino, F., Loddo, V., Augugliaro, V., Camera-Roda, G., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2018). Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. *Catalysis Reviews*.
- [114] Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., Ren, Z., Fan, H., & Yang, X. (2018). Elementary chemical reactions in surface photocatalysis. *Annual review of physical chemistry*, 69, 451-472.
- [115] Nagar, R., Varrla, E., & Vinayan, B. P. (2018). Photocatalysts for hydrogen generation and organic contaminants degradation. In *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy* (pp. 215-236). Woodhead Publishing.
- [116] Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental implications of hydroxyl radicals (\bullet OH). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051-13092.
- [117] Chergui-Bouafia, S., & Alloune, R. (2007). Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, 163-170.

- [118] Liu, A. L., Li, Z. Q., Wu, Z. Q., & Xia, X. H. (2018). Study on the photocatalytic reaction kinetics in a TiO₂ nanoparticles coated microreactor integrated microfluidics device. *Talanta*, 182, 544-548.
- [119] Verma, P., & Samanta, S. K. (2018). Facile synthesis of TiO₂-PC composites for enhanced photocatalytic abatement of multiple pollutant dye mixtures: a comprehensive study on the kinetics, mechanism, and effects of environmental factors. *Research on Chemical Intermediates*, 44(3), 1963-1988.
- [120] Lee, S. Y., & Park, S. J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1761-1769.
- [121] Herrmann, J. M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 461-468.
- [122] Herrmann, J. M. (2010). Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), 85-93.
- [123] Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116.
- [124] Chebli, D. (2012). « Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique ». Thèse de Doctorat, Université de Ferhat Abbes-Sétif 1.
- [125] García-Gómez, C., Babin, M., Obrador, A., Álvarez, J. M., & Fernández, M. D. (2014). Toxicity of ZnO nanoparticles, ZnO bulk, and ZnCl₂ on earthworms in a spiked natural soil and toxicological effects of leachates on aquatic organisms. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 67(4), 465-473.
- [126] Pouraboulghasem, H., Ghorbanpour, M., Shayegh, R., & Lotfiman, S. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites. *Journal of Central South University*, 23(4), 787-792.
- [127] Kaur, H., Rathore, A., & Raju, S. (2014). A study on ZnO nanoparticles catalyzed ring opening polymerization of L-lactide. *Journal of Polymer Research*, 21(9), 1-10.
- [128] Kong, Q., Guo, C., Sun, Y., Wang, H., Ji, Q., & Xia, Y. (2011). Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO made by thermal degradation of Zn-alginate fibers. *Rare Metals*, 30(1), 213-216.
- [129] Zhang, G., Song, A., Duan, Y., & Zheng, S. (2018). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 61-68.
- [130] Jose, T., Vincent, C., Lilly, K. O., & Lazar, M. A. (2019). Selective photocatalytic dye degradation by surface charged TiO₂. *Materials Today: Proceedings*, 9, 21-26.
- [131] Zidani, L. (2009). « Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs) ». Thèse de Magister, Université de Batna.
- [132] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- [133] Gaffour, H., & Mokhtari, M. (2016). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO₂+ Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 42(6), 6025-6038.

- [134] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [135] Saquib, M., & Muneer, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and pigments*, 56(1), 37-49.
- [136] Curcó, D., Giménez, J., Addardak, A., Cervera-March, S., & Esplugas, S. (2002). Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catalysis Today*, 76(2-4), 177-188.
- [137] Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V., & Šubrt, J. (2004). The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3), 333-339.
- [138] Bhatkhande, D. S., Kamble, S. P., Sawant, S. B., & Pangarkar, V. G. (2004). Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chemical Engineering Journal*, 102(3), 283-290.
- [139] Palmisano, G., Addamo, M., Augugliaro, V., Caronna, T., Di Paola, A., López, E. G., ... & Schiavello, M. (2007). Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, 122(1-2), 118-127.
- [140] Araña, J., Nieto, J. M., Melián, J. H., Rodríguez, J. D., Díaz, O. G., Peña, J. P., ... & Méndez, J. (2004). Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere*, 55(6), 893-904.
- [141] Qamar, M., Muneer, M., & Bahnemann, D. (2006). Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80(2), 99-106.
- [142] Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 27-36.
- [143] Mansilla, H. D., Bravo, C., Ferreyra, R., Litter, M. I., Jardim, W. F., Lizama, C., ... & Fernandez, J. (2006). Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2-3), 188-194.
- [144] Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'shea, K. E., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15), 2543-2554.
- [145] Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental photochemistry part II* (pp. 325-366). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [146] Trabelsi, H. (2014). « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse ». Thèse de doctorat, Université de Monastir - Tunisie.

Partie II (Expérimentale)
Chapitre I : Synthèse et Techniques
de caractérisation

I.1 Introduction

Cette partie a été consacrée à l'étude de la purification de support argile afin d'utiliser dans la synthèse des catalyseurs Xwt. % M_xO_y -CCA (M = Zn, V, Cr et Ti) avec différents pourcentage massique (X = 5 et 15 %) par Imprégnation. Suivie par une description des différentes techniques de caractérisation et en dernier lieu à la réaction du test catalytique où les procédures de préparation, ainsi que les conditions opératoires seront détaillées.

I.2 Synthèse des catalyseurs supportés

I.2.1 Préparation du support

I.2.1.1 Purification d'argile

L'argile brut a été d'abord broyé et ensuite tamisées à 40 μ m. Ces opérations préliminaires permettent de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules.

Les suspensions d'argiles sont mises dans une éprouvette graduée de 2L à température ambiante. On peut déterminer par la loi de Stokes les temps nécessaires pour que les particules de diamètre inférieure à 2 μ m se trouvent dans une profondeur de 10 cm. L'argile dont la taille des particules est inférieure à 2 μ m est siphonnée par aspiration, à l'aide d'un tuyau.

Cette opération est répétée plusieurs fois, après avoir réajusté le volume de la suspension à 2L et l'avoir homogénéisée par agitation. Les opérations de prélèvement sont arrêtées lorsque le surnageant apparaît presque transparent. Par suite nous avons fait une centrifugation de la solution prélevée, suivie par un séchage dans l'étuve à 60°C [1].

I.2.1.2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

a. Principe

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative.

La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} , cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en milliéquivalent- gramme par 100 grammes d'argile [2].

Expérimentalement, la capacité d'échange peut être déterminée par plusieurs méthodes ; méthode d'ammonium au cobalt, la méthode au bleu de méthylène, la méthode conductimétrique...etc. Nous avons choisi la méthode conductimétrique du fait de sa simplicité et de sa rapidité [3,4].

b. Mode opératoire

La détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) a été effectuée par la méthode conductimétrique [5]. L'argile brute CNA et CNA-Na⁺ a été mise en suspension dans de l'eau distillée sous agitation pendant 1 h, suivie d'une addition de chlorure de baryum (BaCl₂) (1 M). Ce mélange a été agité en continu pendant 4 h. Après élimination de la couche flottante par siphonnage, une autre saturation en (BaCl₂) (1 M) a été réalisée pour assurer un échange complet par les cations baryum (Ba²⁺). L'argile obtenue a été lavée avec l'eau distillée jusqu'à ce qu'un test négatif au nitrate d'argent soit obtenu. Après centrifugation, l'argile récupérée a été séchée à 110 °C. L'argile-Ba²⁺ broyée a été placée dans l'eau distillée puis agitée pendant 1 h. La suspension obtenue a été dosée avec une solution 0,1 M de MgSO₄ à l'aide d'un conductimètre.

I.2.2 Préparation des catalyseurs supportés Xwt. %ZnO-CCA (X = 5%) (Exemple typique)

Dans un bécher nous dissolvons une masse de 0,3g d'acétate de Zn (ZnC₄H₆O₄.2H₂O, SIGMA-ALDRICH) dans 20 mL d'eau, afin de préparer la solution de précurseur. Entre temps, nous agitons mécaniquement à l'aide d'une tige en verre 5,7g d'argile calcinée par une quantité d'eau jusqu'au moment où les grains d'argile commencent à s'agglomérer dans un cristalliseur sur un bain de sable. Nous imprégnons le support par la solution du précurseur petit à petit avec agitation continue, jusqu'à ce le mélange soit sec. Après l'imprégnation le mélange est laissé au repos à une température de 60°C durant 24h pour but d'éliminer l'eau résiduelle. Le catalyseur est séché à l'étuve pendant une deuxième nuit à 120 °C, puis calciné à 500°C avec une vitesse de 2 °C/min pendant 4 h [6, 7].

Tableau I.1: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %ZnO-CCA (X = 5 et 15%).

Catalyseurs	Masse ZnO (g)	Nbr de mole de ZnO	Masse de ZnC ₄ H ₆ O ₄ .2H ₂ O(g)	Masse de CCA (g)	Volume d'eau V ₁ (mL)
5% ZnO-CCA	0,3	0,0036	0,8089	5,7	20
15%ZnO-CCA	0,9	0,01105	2,4267	5,1	40

I.2.3 Préparation des catalyseurs supportés Xwt. %Cr₂O₃-CCA (X = 5 et 15 %)

Nous élaborons une deuxième série de systèmes Xwt. %Cr₂O₃-CCA (X = 5 et 15 %) identique à l'exemple typique.

Tableau I.2: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %Cr₂O₃-CCA (X = 5 et 15%).

Catalyseurs	Masse Cr ₂ O ₃ (g)	Nbr de mole de Cr ₂ O ₃	Masse de CrN ₃ O ₉ .9H ₂ O (g)	Masse de CCA (g)	Volume d'eau V ₂ (mL)
5% Cr ₂ O ₃ -CCA	0,3	0,0019	0,7897	5,7	21
15% Cr ₂ O ₃ -CCA	0,9	0,0059	2,3693	5,1	30

I.2.4 Préparation des catalyseurs supportés Xwt. %TiO₂-CCA (X = 5 et 15 %)

Nous élaborons une troisième série de systèmes Xwt. %TiO₂-CCA (X = 5 et 15 %) identique à l'exemple typique.

Tableau I.3: Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %TiO₂-CCA (X = 5 et 15%).

Catalyseurs	Masse TiO ₂ (g)	Nbr de mole de TiO ₂	Masse de FeN ₃ O ₉ .9H ₂ O (g)	Masse de CCA (g)	Volume Butanol V ₃ (mL)
5% TiO ₂ -CCA	0,3	0,0037	1,2783	5,7	20
15% TiO ₂ -CCA	0,9	0,0056	4,5538	5,1	30

I.2.5 Préparation des catalyseurs supportés Xwt. %V₂O₅-CCA (X = 5 et 15 %)

Nous élaborons une troisième série de systèmes Xwt. %V₂O₅-CCA (X = 5 et 15 %) identique à l'exemple typique.

Tableau I.4 : Quantités des réactifs de systèmes Xwt. %V₂O₅-CCA (X = 5 et 15%).

Catalyseurs	Masse V ₂ O ₅ (g)	Nbr de mole de V ₂ O ₅	Masse de CCA (g)	Volume H ₂ O ₂ V ₃ (mL)
5% V ₂ O ₅ -CCA	0,3	0,0016	5,7	/
15% V ₂ O ₅ -CCA	0,9	0,0049	5,1	/

I.2.6 Séchage et calcination

Les matériaux solides résultants sont séchés au bain de sable à 60°C pendant une nuit, puis à l'étuve pendant une deuxième nuit à 120 °C. Nos échantillons sont broyés et tamisés. Pour que les catalyseurs soient considérés comme un matériau homogène, il doit subir divers traitements

d'activation afin d'ajuster ces propriétés physiques et chimiques. Nous avons utilisé un four à moufle (Vecstar Furnaces) sous air (air statique). Les catalyseurs sont calcinés à 500 °C avec une vitesse de 2 °C/min pendant 4 h [8].

I.3 Techniques de caractérisation

Les différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de cette étude et qui peuvent être classées en deux groupes : d'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques de la phase solide pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (FT-IR), analyse par diffraction des rayons X (DRX), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X (FRX), d'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (colorants) se font par l'analyse spectrophotométrie UV-Visible.

I.3.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse basée sur la mesure de l'absorbance d'un milieu solide ou liquide à différentes longueurs d'ondes ou bien à une longueur d'onde bien définie. Les variations de la densité optique en fonction des longueurs d'onde sont représentées sous forme de spectre.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde [9].

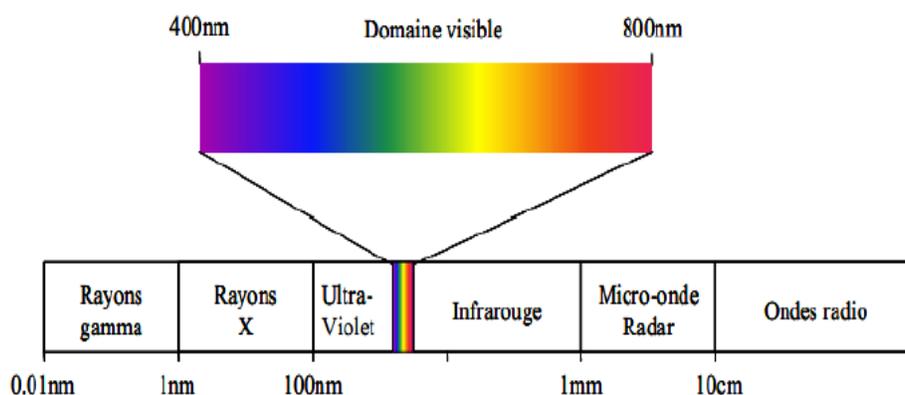


Figure I.1: Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

L'échantillon à analyser est traversé par la lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0), et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) est fonction de la concentration (C) de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur d'onde λ [10].

$$A(\lambda) = DO_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Au cours de ce travail les analyses de spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre SPECORD 50 PLUS, le spectre du Cristal violet est représenté dans la figure I.2 :

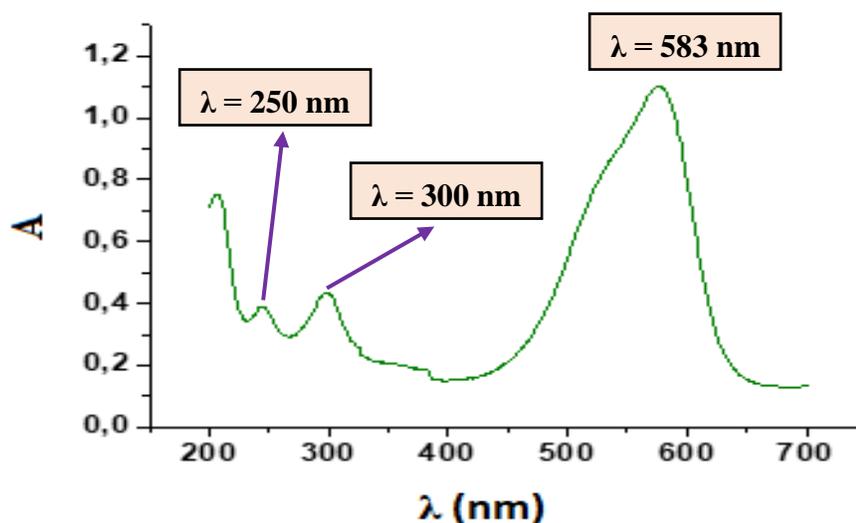


Figure I.2: Spectre d'absorption du Cristal violet en solution aqueuse.

I.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique analytique permet de mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

Un rayonnement X est produit par un bombardement électronique sur une cible au cuivre appelée anticathode. Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements, converge vers l'échantillon plat ou il est alors diffracté par les plans cristallographiques formant un angle 2θ avec le faisceau incident. Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon.

Donc la DRX est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg [11, 12] :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2)$$

Avec :

d_{hkl} (Å) : la distance interreticulaire d'un faisceau.

θ (°) : l'angle forme par les faisceaux incidents et diffractes (angle de Bragg).

λ (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : ordre de diffraction de Bragg.

I.3.3 Analyse par spectrométrie fluorescence X (FRX)

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres... etc. L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents ; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité [13].

I.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission des électrons produits par la cathode et la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ [14].

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée (éléments minéraux/métalliques présents dans l'échantillon). Elle consiste à analyser les rayons X générés par échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de

l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, ou apparaissent les pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil de modèle JEOL JSM-7610FPlus (Tokyo, Japan) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDX.

I.3.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par le matériau analysé. Dans des conditions normales de température et de pression, les molécules sont animées de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée qui dépend de la nature de cette liaison mais également de son environnement électronique.

Lorsque la fréquence du rayonnement électromagnétique, auquel sont exposées ces molécules, est proche de celle de leurs vibrations, ces dernières entrent en résonance : il y a alors absorption d'énergie qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [15].

Chaque groupement fonctionnel est ainsi caractérisé par des fréquences d'élongation et de déformation. Les principaux modes de vibrations des molécules sont : l'étirement (stretching) symétrique ou antisymétrique, le cisaillement (scissoring), le basculement (rocking), l'agitation hors du plan (wagging) et la torsion (twisting). Le domaine IR correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules est divisé en trois régions :

- Le proche IR de 14000 à 4000 cm^{-1}
- Le moyen IR de 4000 à 400 cm^{-1}
- Le lointain IR de 400 à 200 cm^{-1}

I.3.6 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Le spectroscopie EDX indique une méthode d'analyse instrumentale qui exploite l'émission de Rayons X générés par un faisceau électronique accéléré incident sur l'échantillon. Il utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. C'est l'application de la loi de Moseley ainsi que R. Castaing l'a réalisée le premier avec sa microsonde. R. Castaing utilisait alors un système dispersif (cristal) pour identifier les photons X caractéristiques [16].

Les rayons X émis sont en général très proches de la surface d'entrée des électrons ($< 3 \mu\text{m}$), donc l'EDX est adapté à toute épaisseur d'échantillon et possède en plus un meilleur rapport signal sur bruit. L'EDX sont liées à 3 facteurs importants : la tension d'accélération, le courant du faisceau d'électrons et l'efficacité du détecteur [17]. De ce fait, une source très brillante est là encore parfaitement adaptée pour l'amélioration des performances de l'EDX.

I.4 Méthodologie des expériences d'adsorption

Au cours de notre travail, Nous avons étudié l'effet de certains paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale du colorant, et la température.

Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été mises à l'étude pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques relatifs au phénomène d'adsorption ont été également déterminés en variant la température de la solution. La concentration instantanée de colorant a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à une longueur d'onde de 583 nm pour le Cristal violet. La mesure de l'absorbance de la solution traitée a été effectuée après centrifugation à 4000 rpm.

La quantité (q_t) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \quad (4)$$

Avec :

q_t : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale du colorant (mg.L^{-1}).

C_t : concentration instantanée du colorant (mg.L^{-1}).

V : le volume de la solution (mL),

m : la masse de l'adsorbant (g).

I.4.1 Influence du pH

Nous effectuons la même procédure, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,1 M) et HCl (0,1 M), pour les différentes valeurs de pH étudiées de 2 à 11.

I.4.2 Influence de la température

L'effet de température a été étudié avec des solutions de colorants 25 mL, de concentrations égales à 25 mg.L⁻¹ et au pH de la solution 6,75, plongées dans un bain pour garder à température étudiée constante. Nous ajoutons l'adsorbant 25 mg et nous agitons à l'aide d'un agitateur magnétique avec une vitesse égale à 400 rpm. Nous avons étudié l'adsorption aux températures de 313 à 333K.

I.4.3 Influence de la concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant à une vitesse égale à 400 rpm, 25 ml de solutions de colorant, au pH de la solution 6,75, mélangé avec 25 mg d'adsorbant et à température ambiante. Les concentrations initiales de 05 à 200 mg.L⁻¹.

I.4.4 Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption d'un colorant sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention (0-180 min). Les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment, un volume de 25 mL de la solution colorée à 25 mg.L⁻¹ est agitée à 400 rpm en présence de 25 mg de l'adsorbant à pH de la solution 6,75. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis en vue de déterminer les quantités adsorbées des colorants.

REFERENCES

- [1] Bouras, O. (2003). « *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation* ». Thèse de doctorat, université de Limoges.
- [2] Benguella, B. (2009). « *Valorisation des argiles algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions* ». Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie.
- [3] Ma, C., & Eggleton, R. A. (1999). Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay minerals*, 47(2), 174-180.
- [4] Bergaya, F., & Vayer, M. (1997). CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied clay science*, 12(3), 275-280.
- [5] Mortland, M. M., & Mellor, J. L. (1954). Conductometric Titration of Soils for Cation-Exchange Capacity. *Soil Science Society of America Journal*, 18(4), 363-364.
- [6] Miranda, C., Mansilla, H., Yáñez, J., Obregón, S., & Colón, G. (2013). Improved photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ composites prepared by a simple impregnation method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 253, 16-21.
- [7] Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1-3), 129-137.
- [8] Wang, Z., Liu, Q., Yu, J., Wu, T., & Wang, G. (2003). Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods. *Applied Catalysis A: General*, 239(1-2), 87-94.
- [9] Maurice, P., & Barroin, G. (1971). Spectrométrie d'absorption atomique. *Technique de l'ingénieur*, 10-1985.
- [10] Benomara, A. (2019). « *Élimination sonochimique du Méthyl Violet 2B Couplage avec la photolyse et la photocatalyse* ». Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie.
- [11] Eberhart, J. P. (1997). *Analyse structurale et chimique des matériaux*.
- [12] Lahcene, D. (2013). « *Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type M_xO_y-TiO₂ (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène* ». Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie.
- [13] Ouahes, R. (1990). JP Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Matériaux. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv+ 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04. 018797.9. *Clay Minerals*, 25(2), 245-245.
- [14] Ameer, N. (2014). « *Préparation de nano matériaux à base d'or et de fer application en réactions d'oxydation allylique d'oléfines* ». Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie.
- [15] Reguig, S. (2013). « *Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : VO₂-M_xO_y (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène* ». Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Algérie.
- [16] Sahli, M. (2015). « *Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène* ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine-Algérie.
- [17] Zaluzec, N. J. (2009). Innovative instrumentation for analysis of nanoparticles: The π steradian detector. *Microscopy Today*, 17(4), 56-59.

Partie II (Expérimentale)
Chapitre II : Caractérisation des
catalyseurs

II.1 Introduction

Cette partie est consacrée à l'illustration et la présentation des résultats du caractérisation des matériaux par différentes méthodes, telles que Spectrométrie de fluorescence X (FRX), Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ces techniques de caractérisation nous ont permis d'avoir une meilleure connaissance de la structure et la texture de nos catalyseurs.

II.2 Caractérisation du support argileux

II.2.1 Spectrométrie de fluorescence X (FRX)

Le tableau II.1 présente la quantité relative des principaux minéraux dans l'argile brute de Aïn Ouarka. Selon les résultats de FRX, les principaux composants de l'argile brute correspondent au clinochlore, la séricite et le quartz. La composition chimique du clinochlore et de la séricite a été déterminée en pourcentage en poids (% en poids) sous forme de clinochlore : MgO 33,41, Al₂O₃ 18,10, SiO₂ 31,13, Cr₂O₃ 0,70, Fe₂O₃ 0,64, F 0,29, FeO 3,10, TiO₂ 0,06 [1] et séricite comme : SiO₂ 47,36, Al₂O₃ 32,39, CaO 0,19, Na₂O 0,52, K₂O 10,05, FeO 2,28, MgO 1,59 et TiO₂ 0,35 [2,3]. Le pourcentage de la Silice et de l'Aluminium est très important, ceci indique que le matériau fait partie des micas de groupe de minéraux argileux [4]. La composition globale des oxydes Fe₂O₃, MgO, K₂O et Na₂O atteint un pourcentage de 25,7 ce qui montre que notre argile brute contenant des impuretés [5]. Ces références indiquent que le taux minéralogique de notre argile brute est la moyenne de deux variétés de séricite et de clinochlore.

Tableau II.1 : Compositions chimiques de l'argile naturelle CNA.

<i>Compositions chimiques</i>	<i>SiO₂, %</i>	<i>Al₂O₃, %</i>	<i>MgO, %</i>	<i>Fe₂O₃, %</i>	<i>CaO, %</i>	<i>K₂O, %</i>	<i>Na₂O, %</i>	<i>SO₃, %</i>	<i>TiO₂, %</i>	<i>P₂O₅, %</i>	<i>Fire loss, %</i>
<i>CNA (%)</i>	37,42	18,72	15,69	6,08	5,14	2,68	1,25	1,17	0,77	0,12	10,95

II.2.2 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est l'une des propriétés fondamentales des minéraux argileux. Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été développées [6,7]. La méthode conductimétrique a été choisie pour cette étude. D'après les résultats dans le tableau II.2 par cette

méthode, on constate que la CEC calculée de l'argile naturelle CNA est de 9 meq / 100 g. Après la purification, la valeur de CEC a augmenté légèrement pour l'argile sodique CNA-Na⁺ est de 11 meq / 100 g, ceci peut s'expliquer par le fait que l'argile naturelle possède un degré relativement élevé des sels solubles (impuretés) qui empêchent la saturation complète de ses sites échangeables ainsi que la présence d'impuretés insolubles qui ne possèdent pas cette capacité d'échange et qui sont éliminées lors l'opérations de purification. D'après la littérature [8], la valeur de CEC montre que l'argile de Aïn Ouarka se situe à l'intervalle pour une argile de type illite (mica) et chlorite (10-40 meq / 100 g), l'argile de Aïn Ouarka contiennent du mica (séricite) et du clinochlore. Ce résultat est consistant avec ceux de la diffraction des rayons X qui montre la présence des pics intenses de séricite et de clinochlore.

Tableau II.2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC).

<i>Les Argiles</i>	<i>CEC (méq / 100g)</i>
<i>Argile naturelle (CNA)</i>	9
<i>Argile sodique (CNA-Na⁺)</i>	11

II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogramme (DRX) des deux matériaux CPA et CCA sont illustrés sur la figure II.1. Chaque matériau est composé de deux phases minérales, qui représentent le clinochlore et la séricite. Le clinochlore ou appelé chlorite est une structure minérale de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) [9]. La séricite a une structure de type 2/1 (ou T-O-T) et appartient à la famille des micas [10]. La purification des argiles par la méthode de sédimentation a été efficace en fonction de la disparition de la phase non argileuse de quartz [11].

Le quartz dans ce mélange et représenté à des quantités de quartz SiO₂ qui est considéré comme une impureté non argileuse, cette phase est toujours associée aux argiles brutes. Après purification, la phase non argileuse sont disparaît, indiquant l'efficacité de méthode de purification.

Les pics de diffraction caractéristiques des valeurs de séricite de 2θ d'environ 18,05, 25,24, 26,70 et 34,94° correspondent à (11-1), (11-4), (006) et (131) réflexion plane, respectivement [12]. Pour le clinochlore, les valeurs de 2θ sont d'environ 12,56, 18,86, 31,64 et 35,40° correspondent à (002), (003), (004) et (13-2) réflexion plane, respectivement [13, 14].

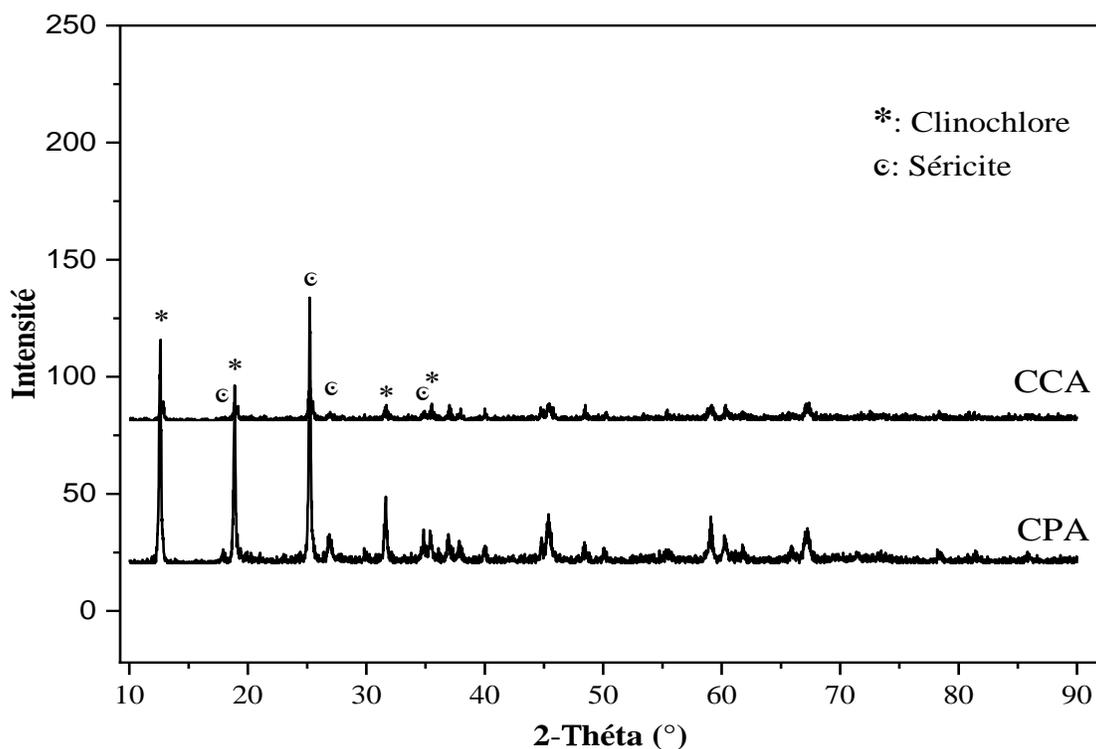


Figure II.1: Diffractogramme des rayons X des argiles CPA et CCA.

II.2.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR obtenus pour les argiles CPA et CCA sont représentés sur la figure II.2. La large bande observée dans la gamme 3200 à 3700 cm^{-1} peut être attribuée aux la vibration d'étirement de la liaison des groupes -OH de la couche octaédrique dans l'argiles, ou l'atome d'Al et un atome de Mg 3575 cm^{-1} ou deux atomes d'Al 3428 cm^{-1} . La bande d'environ 2362 cm^{-1} correspond aux L'étirement du CO_2 . La bande située entre 1600 et 1700 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence OH de l'eau, en plus à 1652 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupes -OH liées aux molécules d'eau intercouche. La bande moyenne entre 860 et 1200 cm^{-1} et centrée à 1002 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

Les bandes entre 740 et 830 cm^{-1} issues de la liaison Si-O-Al. Les bandes observées à 820 cm^{-1} attribuent aux vibrations d'élongation de Si-O-Al. Les bandes apparaissent entre 400 et 800 cm^{-1} correspondant aux modes d'élongation et de déformation des liaisons Si-O-Mg, Si-O-Al, Al-O-Al et Si-O-Si. Les bandes situées entre 900 et 1100 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement et de déformation des liaisons Si-O et / ou Al-O. La bande à 669 cm^{-1} est correspond à vibrations de déformation des groupes hydroxyles -OH dans les minéraux argileux trioctaédriques. La bande d'absorption à 767 cm^{-1} correspond à la présence de quartz [15-17].

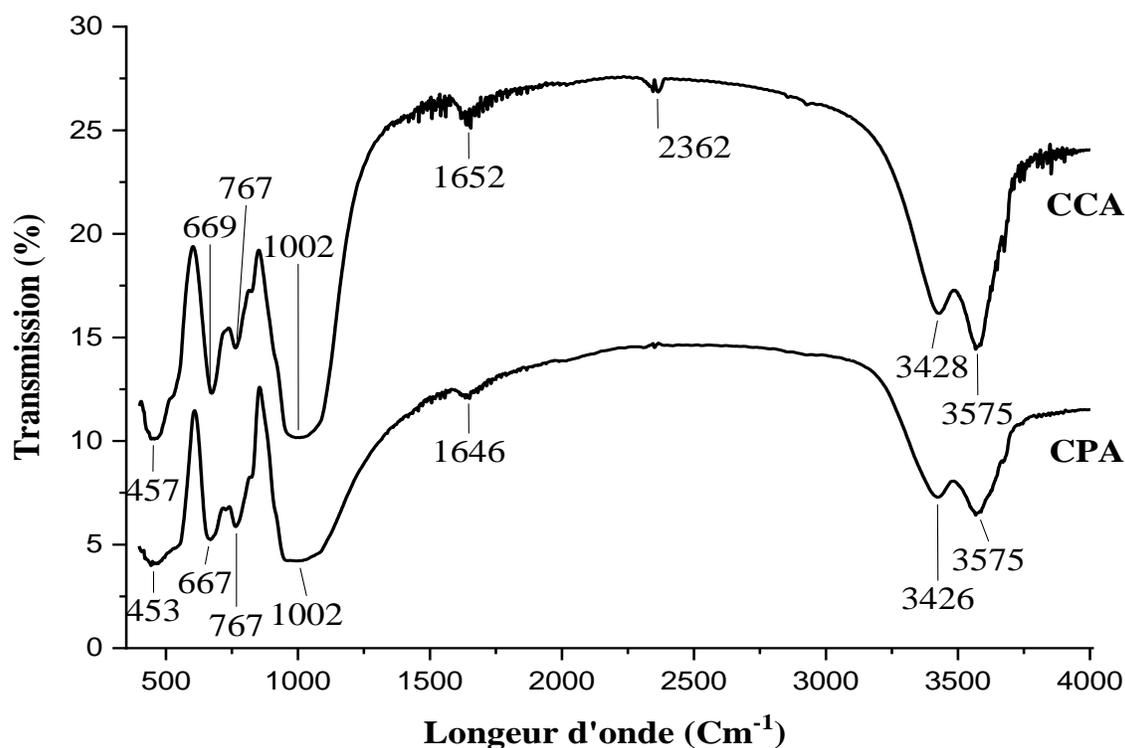


Figure II.2: Spectres FT-IR des argiles CPA et CCA.

II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie externe de surface des matériaux a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure II.3 présente des images MEB pour les argiles CPA (A) et CCA (B). L'image MEB de l'argile purifiée CPA montre la morphologie de surface très compacte avec une structure en couches résultant de l'élimination des impuretés. On remarque également qu'il n'y a pas une différence remarquable entre l'argile purifiée (CPA) et l'argile calcinée (CCA), c'est-à-dire qu'il n'y a pas un grand changement de phase [20].

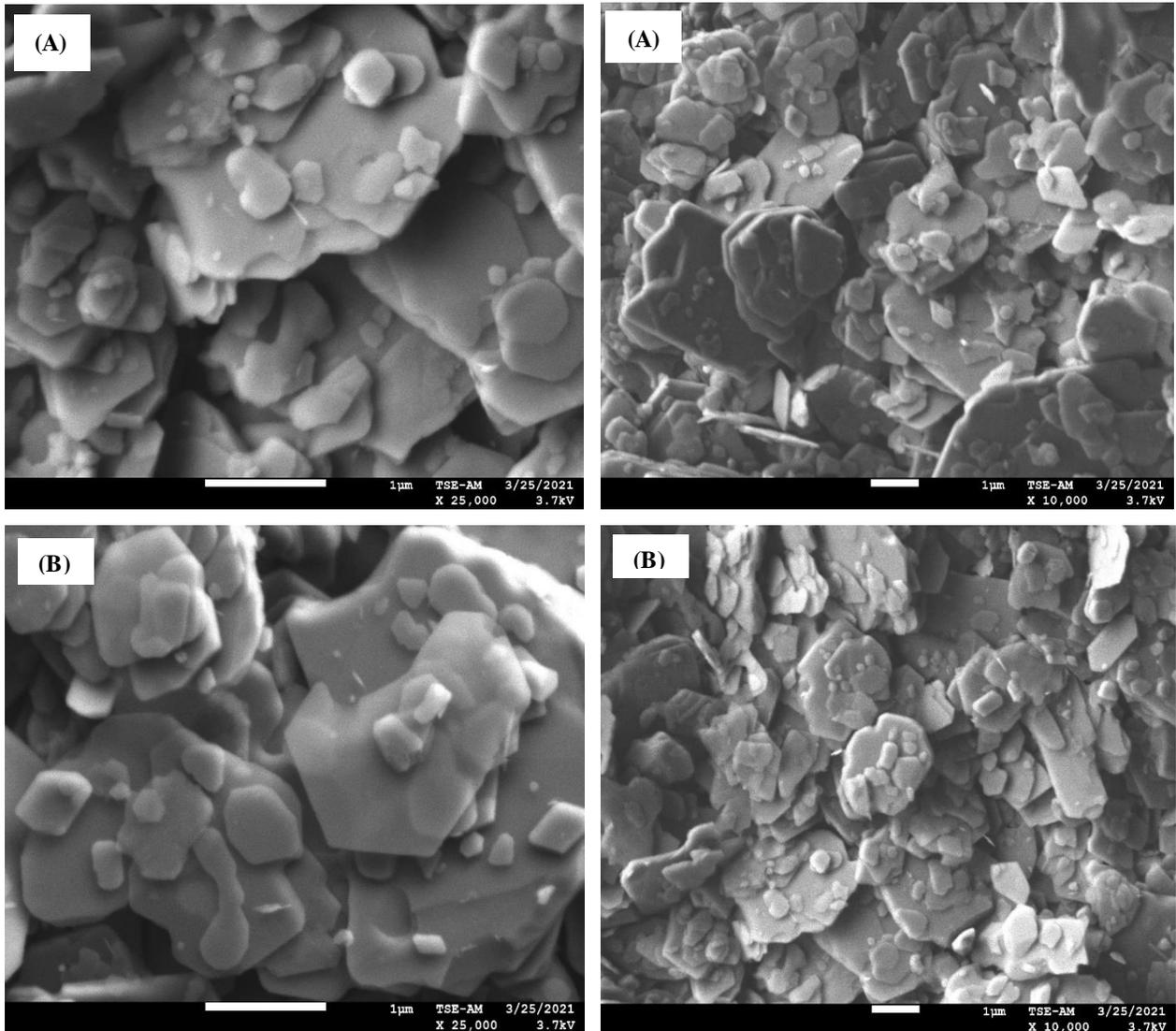


Figure II.3: Images MEB des argiles CPA (A) et CCA (B).

II.3 Caractérisation du Xwt. %M_xO_y-CCA (M : Zn, Ti, Cr, V), (X= 5, 15%)

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogramme (DRX) obtenus pour les différents catalyseurs sont représentés sur les figures II.4-II.7. Les diagrammes montrent que :

La présence d'une phase de zincite ZnO, les pics de diffraction Les plus intenses sont localisés à 2θ égaux à 31,71, 34,64, 36,62, 47,52, 56,71, 62,85 et 67,12° correspondent aux réseaux cristallins hexagonaux (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112) respectivement, indiquant que la phase du ZnO supportées sur l'argile était correspondent à la structure cristalline hexagonale de la phase de wurtzite [21-24]. Les plus faibles intensités des pics dans Xwt. %ZnO-CCA peut également être associée à la perméation plus profonde de ZnO dans les structures lamellaires de l'argile [25-27]. Les résultats sont en harmonie avec les rapports antérieurs pour le ZnO supporté sur l'argile [28-30]. La calcination à 500 °C, conduit à une apparition notable de cristallites de ZnO pur sur l'argile. La petite taille des particules de ZnO dans la matrice s'accorde bien avec l'activité photo-catalytique [31, 32].

Les diagrammes DRX des catalyseurs Xwt. %TiO₂-CCA montre également des réflexions de TiO₂ à des valeurs de 2θ égaux à 25,27, 37,09, 48,58, 54,86, 55,33, 61,92 et 73,88° correspondantes à phases de l'anatase de TiO₂ à des plans cristallins (101), (004), (200), (105), (211), (213) et (204), respectivement [33-38]. D'autres pics principalement à 27,12 peuvent être attribués à (101) plans de diffraction du rutile [39,40]. La taille moyenne des cristallites de TiO₂ anatase typique à (101) est estimée d'environ 20 nm. Les principales phases cristallines actives du TiO₂ sont l'anatase et le rutile. Cela conclure également que la phase majeure pour le catalyseur (TiO₂-argile) est sous forme anatase, la phase anatase qui est plus efficace que le rutile dans l'activité photo-catalytique [41].

Les pics de diffraction les plus intenses pour les catalyseurs Xwt. %V₂O₅-CCA sur la figure II.7 montre également localisés à des valeurs de 2θ égaux à 12,57, 18,89, 25,22, 31,64, 34,79, 35,42 et 48,48° correspondaient aux plans caractéristiques (200), (001), (110), (301), (111), (310) et (600), respectivement, indiqué la présence d'une phase de V₂O₅ sur l'argile. Les pics pointus indiquaient la haute cristallinité du phase V₂O₅. Les pics caractéristiques des V₂O₅ et l'argile pour notre catalyseur supportés est trouvées, est les V₂O₅ ont été ancrées avec succès à la surface de l'argile. De plus, l'intensité des pics caractéristiques du l'argile supportée par V₂O₅ était plus faible

que celle de l'argile non supportée, indiquant que la structure originale de l'argile peut être modifiée dans une certaine mesure pendant le processus de calcination [42,43].

Les diagrammes DRX des catalyseurs Xwt. %Cr₂O₃-CCA montre des pics de diffraction les plus intenses sont localisés à 2θ égaux à 25,11, 34,79, 36,90, 40,16, 50,18, 55,01, 59,02 et 66,92° correspondantes à la phase de Cr₂O₃ à des plans cristallins (012), (104), (110), (113), (024), (116), (112) et (300), respectivement. Le diffractogramme de Cr₂O₃-argile a montré l'existence de Cr₂O₃ comme oxyde métallique supplémentaire supportée par l'argile après l'imprégnation [44-46].

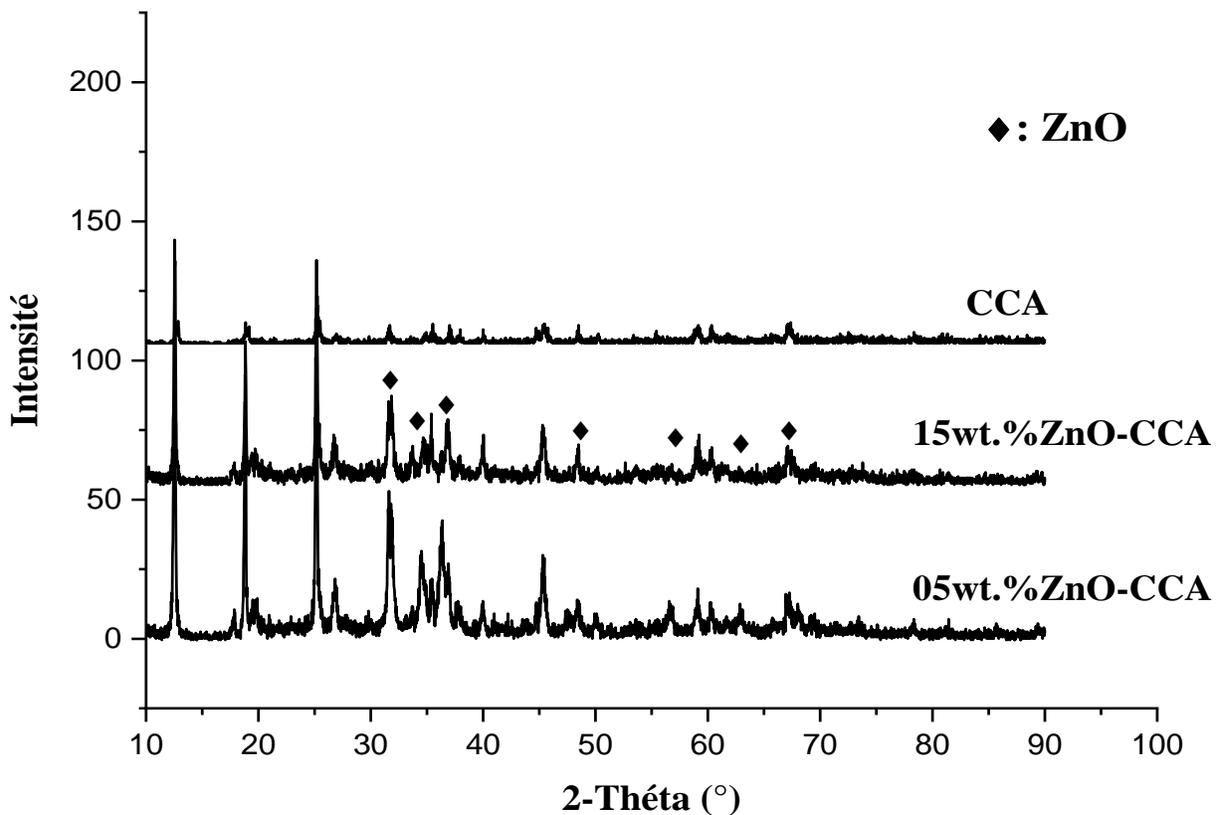


Figure II.4: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %ZnO-CCA (X = 5, 15).

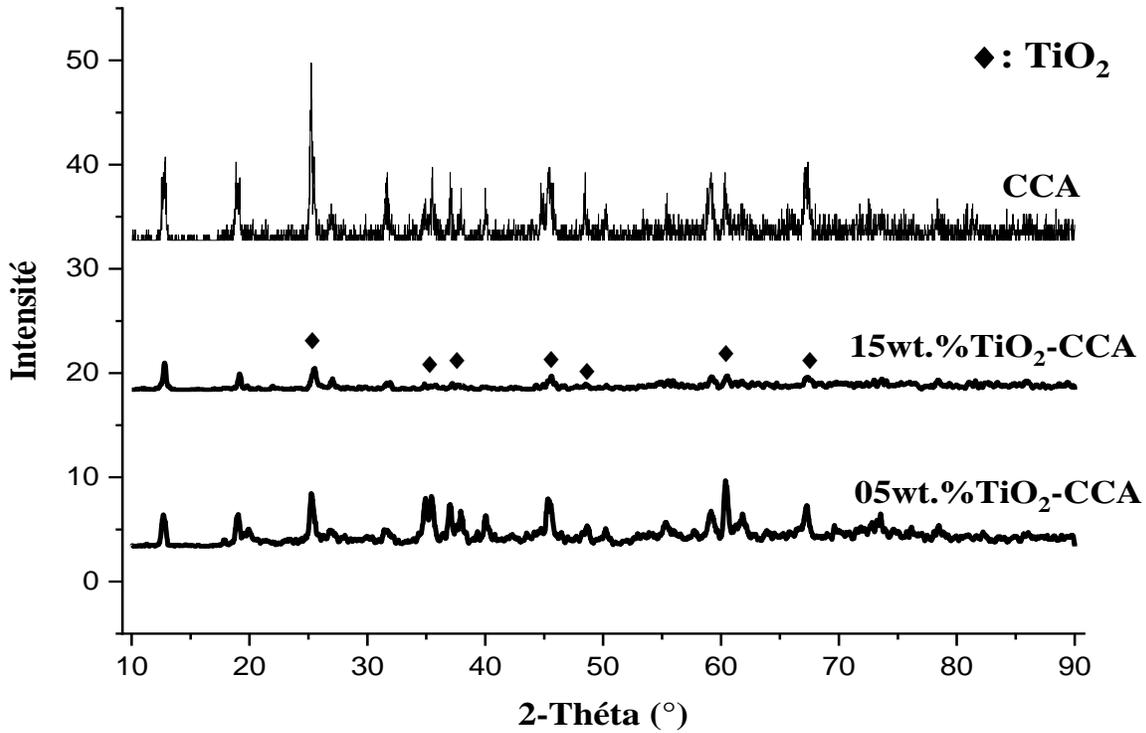


Figure II.5: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %TiO₂-CCA (X = 5, 15).

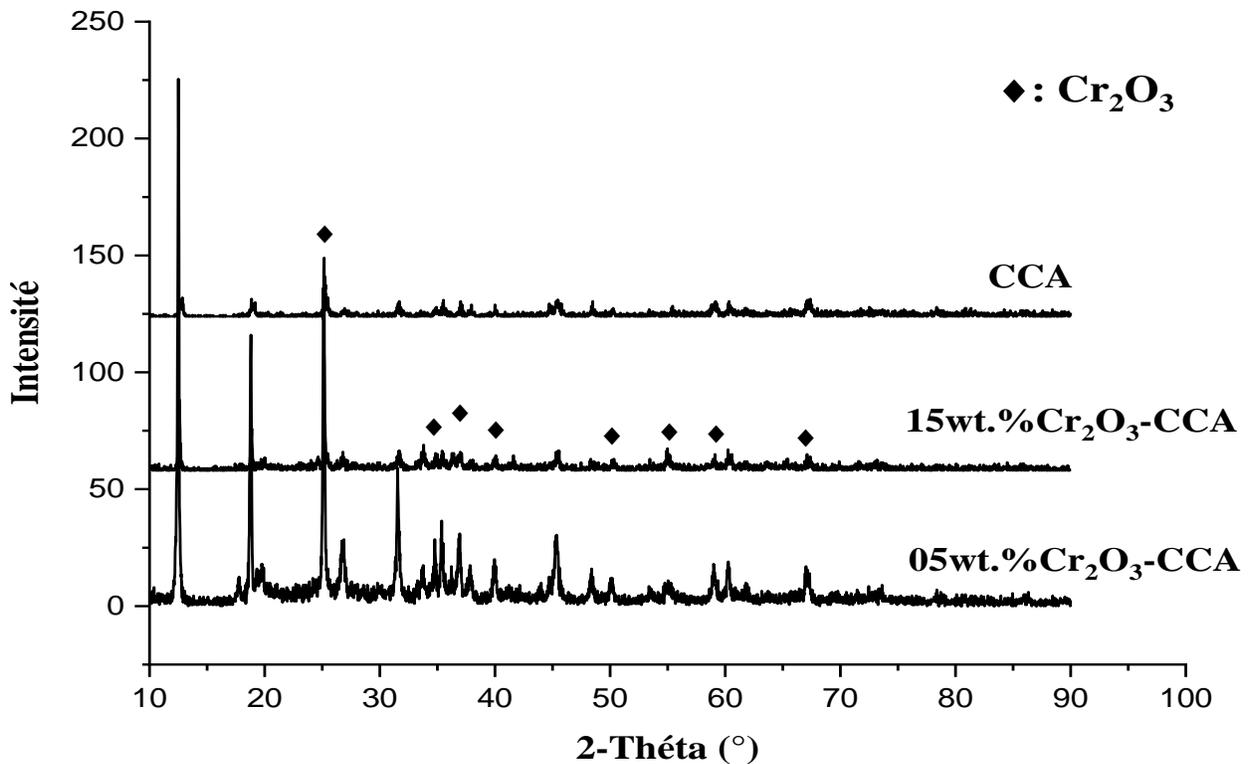


Figure II.6: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %Cr₂O₃-CCA (X = 5, 15).

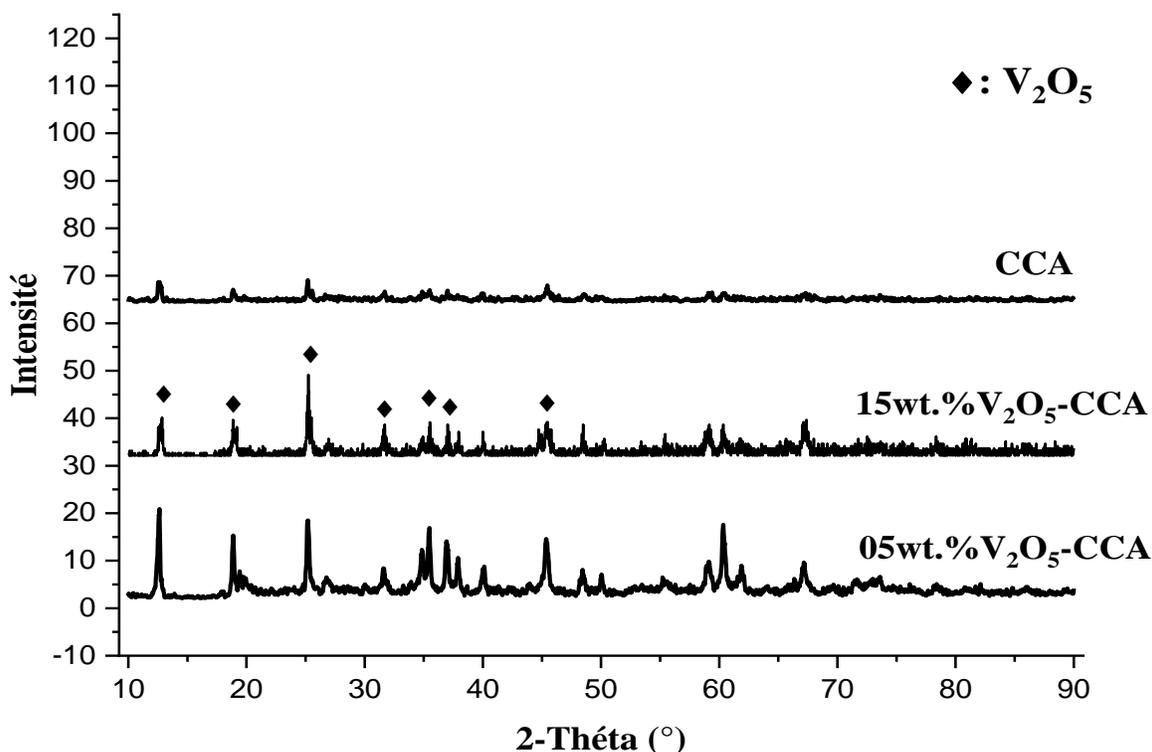


Figure II.7: Diffractogramme des rayons X du CCA et X wt. %V₂O₅-CCA (X = 5, 15).

II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est mesurée sur une plage de longueur d'onde allant de 4000-400 cm⁻¹. Les spectres d'analyse FT-IR obtenus par des différents catalyseurs est présenté sur les figures II.8-II.11. Les spectres montrent que :

Pour les groupements OH, La bande d'élongation du groupement OH de molécules d'eau H₂O est à 3422 cm⁻¹. La bande située entre 1300-1700 cm⁻¹ présente des pics à 1639, 1645 et 1414 cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation des groupements OH dues aux molécules d'eau H₂O adsorbées entre les feuillets [47-49]. La bande large située dans l'intervalle 3100-3700 cm⁻¹ fait apparaître un pic avec deux épaulements à 3428 cm⁻¹ et 3571 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle -OH de la couche octaédrique. Nous signalons aussi une bande large située vers 1010 cm⁻¹ attribués aux vibrations de valence de Si-O-Si [50-52]. Les bandes situées à 535 et 460 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg de la couche octaédrique [53,54].

Les pics à 1641 et 668 cm⁻¹ peuvent indiquer une vibration d'étirement et déformation de Zn-O, respectivement [22,25,55,56]. Le pic à 454 cm⁻¹ montre la vibration d'étirement distincte de

l'oxyde de zinc. Une large bande d'absorption de l'ordre de 580 à 420 cm^{-1} est attribuée à la vibration des groupes O-Zn-O [57-59]. Un pic avec deux épaulements à 558 cm^{-1} et 454 cm^{-1} qui suggère la présence d'une bande d'étirement de la liaison oxyde métallique Zn-O et de lacunes d'oxygène dans le ZnO [60,61]. En outre, les larges pics d'absorption centrés à 3420 cm^{-1} sont causés par le mode d'étirement et de flexion O-H des vibrations [23,62].

Le Xwt. %TiO₂-CCA présente une bande d'absorption vers 466 cm^{-1} correspond à la liaison de vibration Ti-O. Les bandes d'absorption centrées à 472 et 758 cm^{-1} dans TiO₂-argile peuvent être attribuées à la vibration de flexion des liaisons Ti-O-Ti [36,37,63-65]. Le principal pic d'absorption de TiO₂ est attribué à la liaison Ti-O qui apparaît à 527 cm^{-1} qui correspond à la phase anatase [38,66,67].

Pour les spectres de Xwt. %Cr₂O₃-CCA, La bande d'intensité moyenne à 510 cm^{-1} et la bande à 560 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration d'étirement de la liaison oxyde métallique Cr-O [44,68,69]. Les pics à 544 et 462 cm^{-1} qui correspondent aux fluctuations de valence de la liaison Cr-O dans la zone infrarouge ont une zone légèrement plus grande sous les pics par rapport au spectre de l'argile CCA, indiquant une structure cristalline plus ordonnée de Cr₂O₃ sur la surface de l'argile [70,71].

Pour les spectres de Xwt. %V₂O₅-CCA, La large bande vibrationnelle à 548 cm^{-1} attribuée aux modes de flexion des octaèdres V-O-V. Nous remarquons des bandes vers 835 cm^{-1} et 1011 cm^{-1} attribuée à d'étirement de la liaison V=O de l'oxyde de vanadium, tandis que celle à 771 cm^{-1} elle correspond aux vibrations couplées entre V=O et V-O-V et une dernière située entre 700-600 cm^{-1} correspond à la bande de la liaison V-O [72-74]. La bande à 529 cm^{-1} est attribuée au tronçon symétrique V-O-V de V₂O₅. De manière générale, la bande de V=O dans la phase de V₂O₅ cristallin se situait à 1010-1020 cm^{-1} [43,75,76].

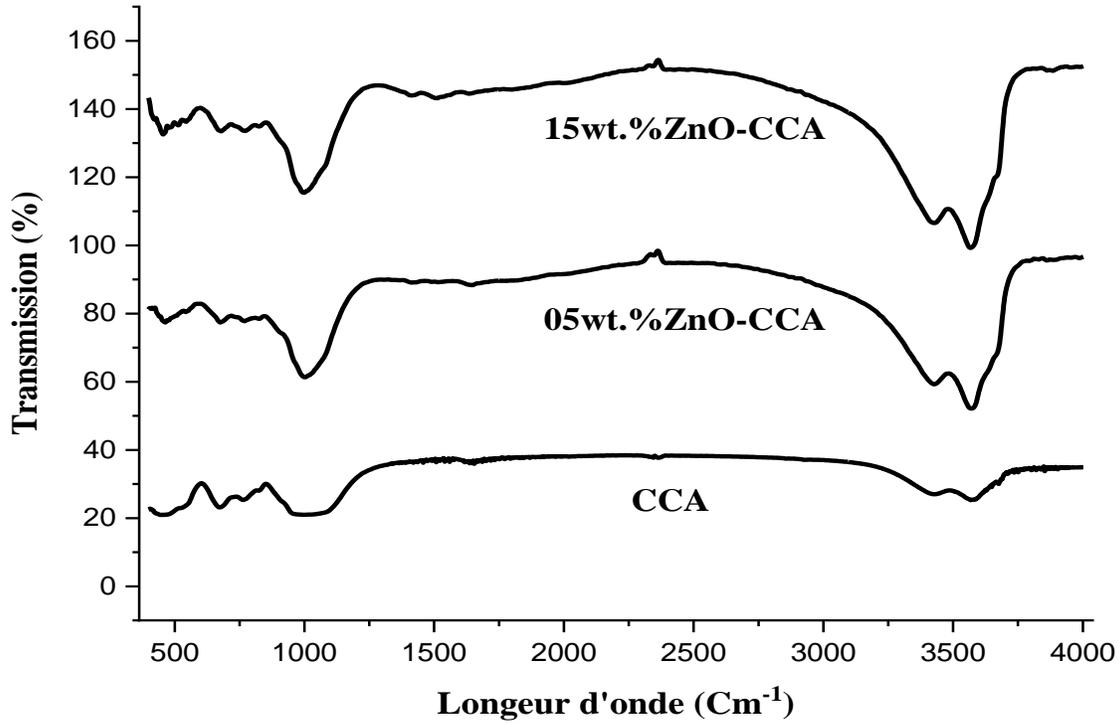


Figure II.8: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %ZnO-CCA (X = 5, 15).

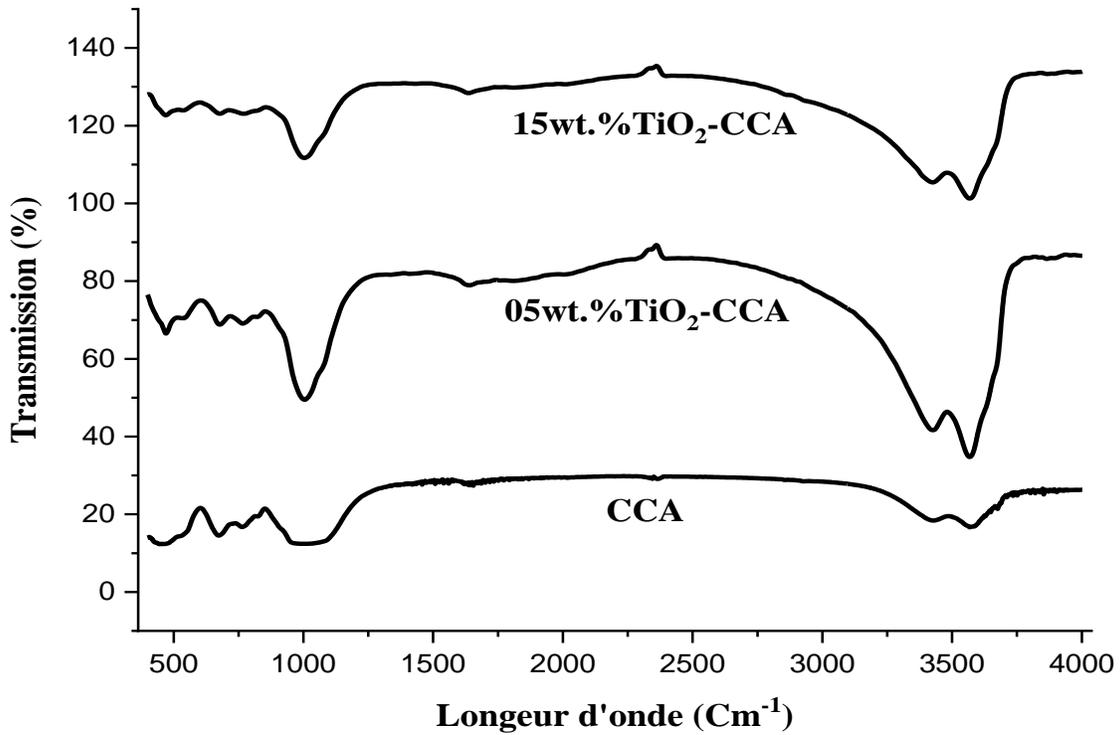


Figure II.9: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %TiO₂-CCA (X = 5, 15).

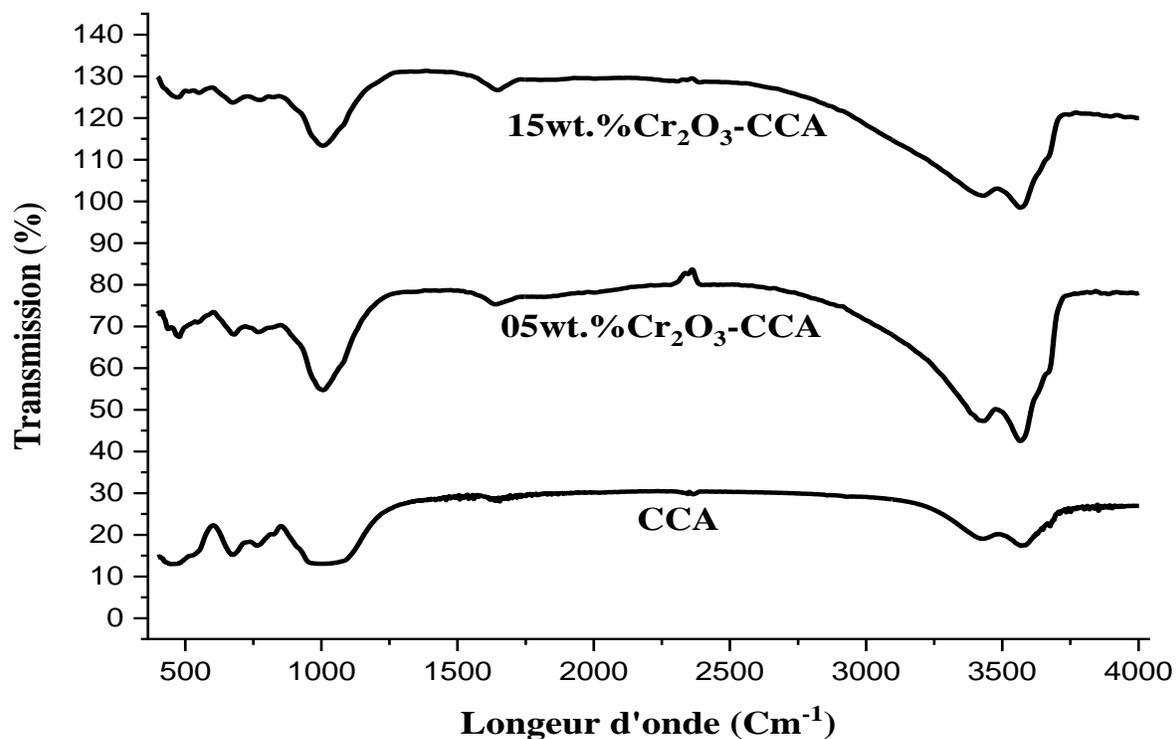


Figure II.10: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %Cr₂O₃-CCA (X = 5, 15).

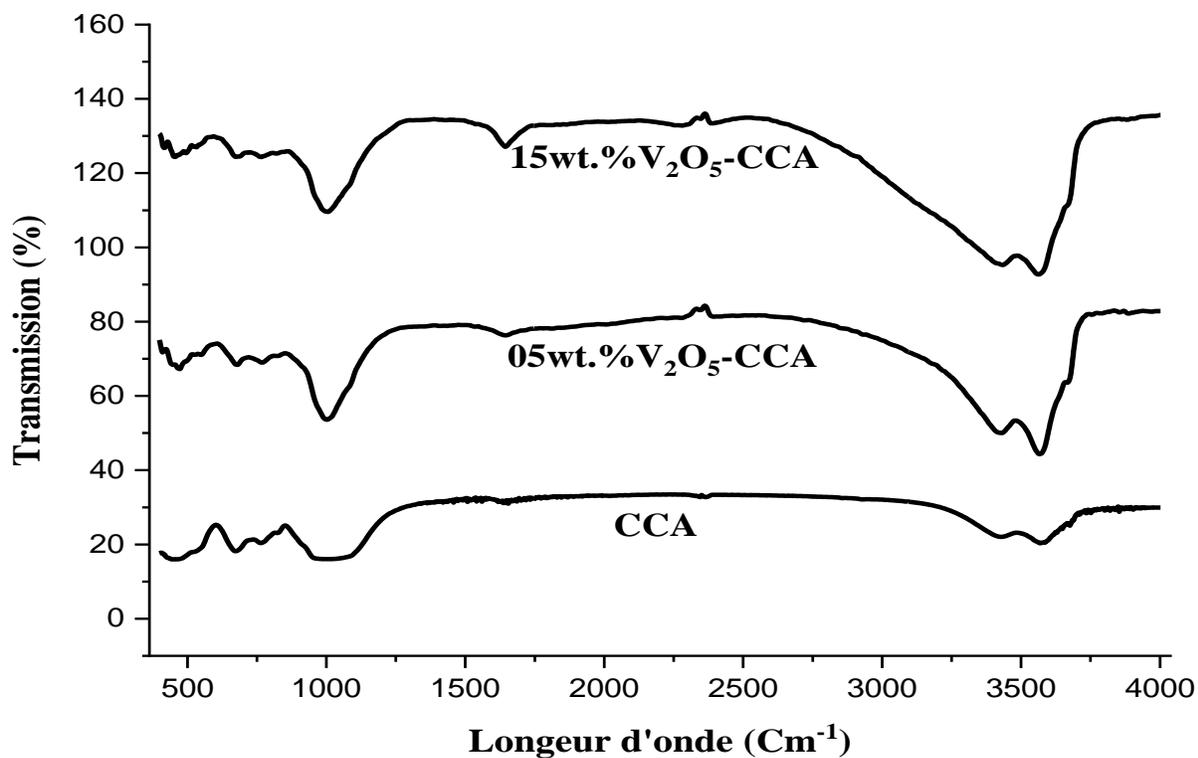


Figure II.11: Spectres FT-IR du CCA et X wt. %V₂O₅-CCA (X = 5, 15).

II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie externe de surface des différents catalyseurs $X\text{wt. \%M}_x\text{O}_y\text{-CCA}$ ($M : \text{Zn, Ti, Cr, V}$), ($X= 5$ et 15%) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et présente sur les figures II.12 - II.15.

L'image MEB des catalyseurs $X\text{wt. \%M}_x\text{O}_y\text{-CCA}$ montre que, les caractéristiques morphologiques des matériaux ont été modifiées de manière significative par rapport le support argileux. L'existence des particules des oxydes métalliques adhérents sur les feuilles stratifiées de l'argile (CCA) avec une bonne dispersion, a confirmé le succès de processus d'imprégnation de chaque catalyseurs supportés $\text{M}_x\text{O}_y\text{-argile}$, à la suite de cette action l'efficacité des catalyseurs devrait également augmenter avec l'augmentation de pourcentage massique des oxyde métalliques [26,28]. Ceci est en accord avec les résultats de la DRX qui ont montré la présence des pics pour chaque métal [22,39,40].

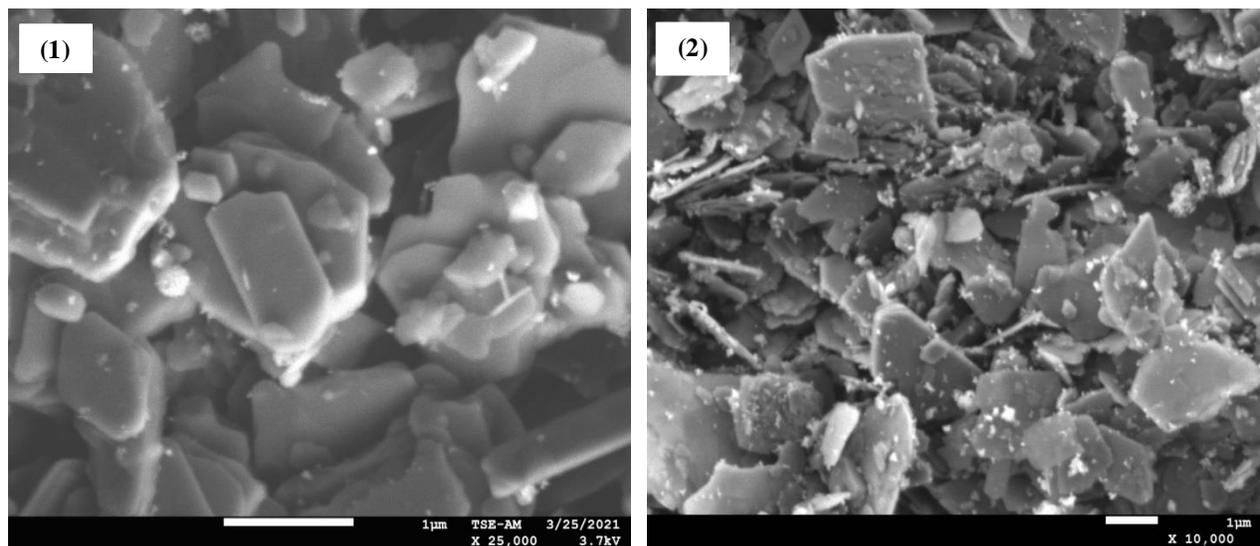


Figure II.12: Images MEB du 05 % ZnO-CCA (1) et 15 % ZnO-CCA (2).

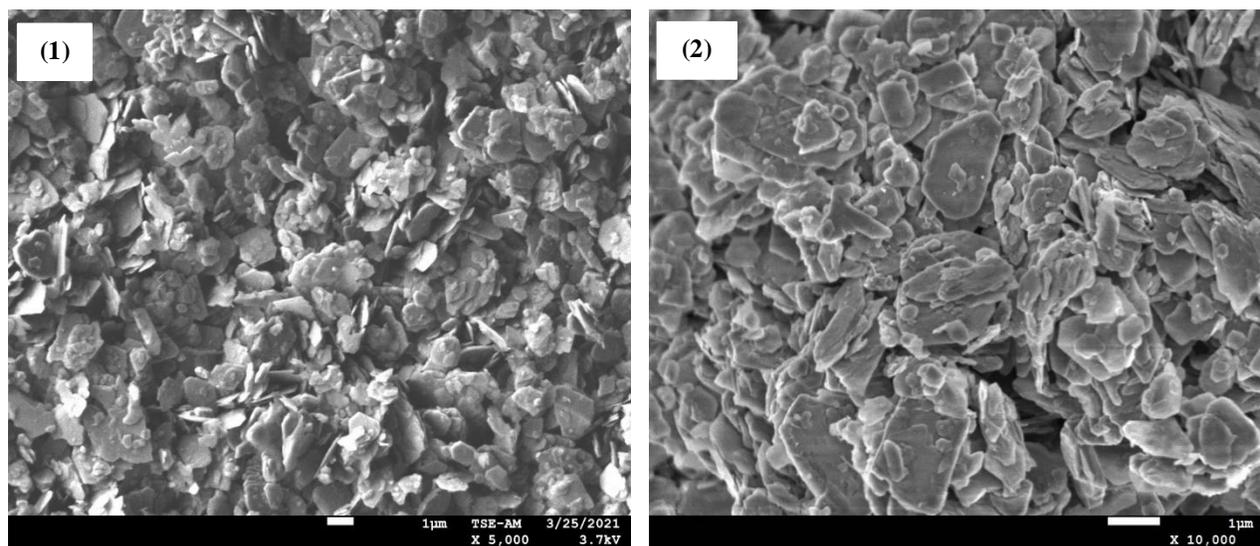


Figure II.13: Images MEB du 05 % TiO₂-CCA (1) et 15 % TiO₂-CCA (2).

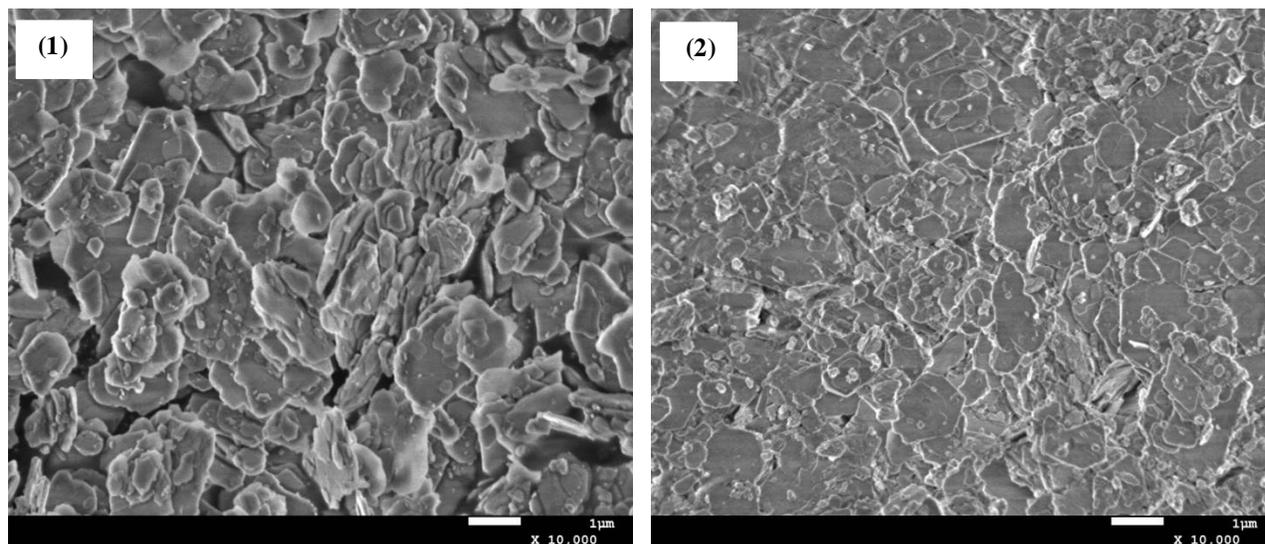


Figure II.14: Images MEB du 05 % Cr_2O_3 -CCA (1) et 15 % Cr_2O_3 -CCA (2).

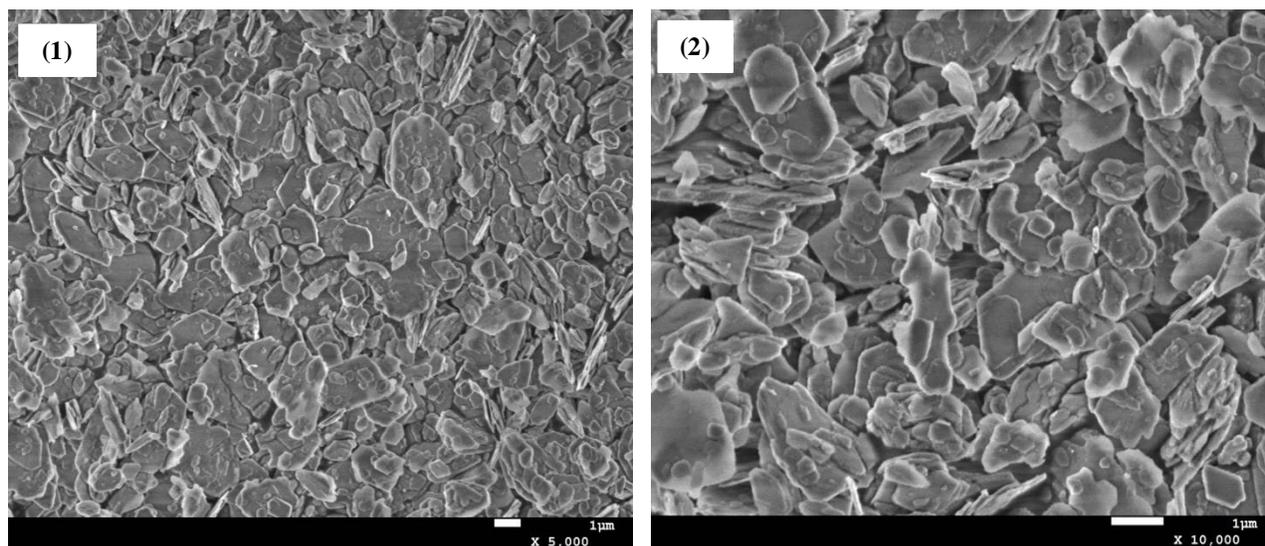


Figure II.15: Images MEB du 05 % V_2O_5 -CCA (1) et 15 % V_2O_5 -CCA (2).

II.3.4 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (Exemplaire : 15% ZnO-CCA)

Le spectre EDX et les images de cartographie élémentaire 15% ZnO-CCA sont présentés à la figure II.16. Le spectre EDX montre l'existence de Zn à la surface du matériau et a également montré des pics clairs liés à Al, Mg, O, Mn et Si qui sont considérés la composition minérale du CCA. Les images de cartographie élémentaire EDX prouvent l'existence de Zn et O dans le matériau 15% ZnO-CCA. Les études morphologiques de SEM et EDX avec des cartographies élémentaires ont confirmé la formation réussie de ZnO adhérent à la surface d'argile [77].

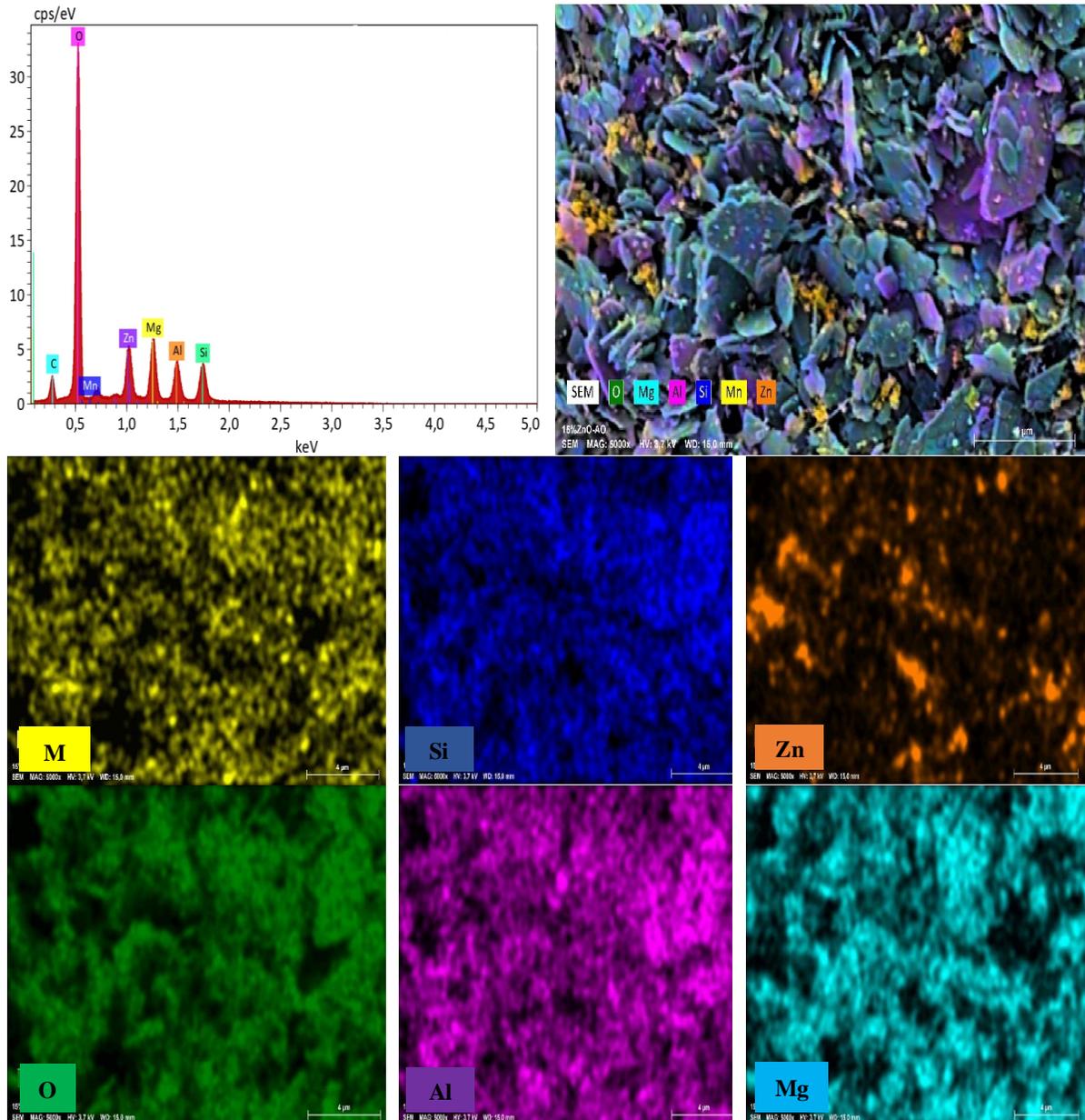


Figure II.16: Spectre EDX et images de cartographie élémentaire de 15 % ZnO-CCA.

REFERENCE

- [1] Moro, D., Ulian, G., & Valdrè, G. (2019). 3D meso-nanostructures in cleaved and nanolithographed Mg-Al-hydroxysilicate (clinochlore): Topology, cristal-chemistry, and surface properties. *Applied Clay Science*, 169, 74-80.
- [2] Marushchenko, L. I., Baksheev, I. A., Nagornaya, E. V., Chitalin, A. F., Nikolaev, Y. N., Kal'ko, I. A., & Prokofiev, V. Y. (2015). Quartz-sericite and argillic alterations at the Peschanka Cu-Mo-Au deposit, Chukchi Peninsula, Russia. *Geology of Ore Deposits*, 57(3), 213-225.
- [3] Sreenivas, B., Roy, A. B., & Srinivasan, R. (2001). Geochemistry of sericite deposits at the base of the paleoproterozoic aravalli supergroup, Rajasthan, India: Evidence for metamorphosed and metasomatised precambrian paleosol. *Journal of Earth System Science*, 110(1), 39-61.
- [4] Kalinowski, B. E., & Schweda, P. (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1–4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3), 367-385.
- [5] Sadki, H., Ziat, K., & Saidi, M. (2014). Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 2060-2065.
- [6] Mortland, M. M., & Mellor, J. L. (1954). Conductometric Titration of Soils for Cation-Exchange Capacity. *Soil Science Society of America Journal*, 18(4), 363-364.
- [7] Kahr, G., & Madsen, F. T. (1995). Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, 9(5), 327-336.
- [8] Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2015). Natural clay minerals as environmental cleaning agents. In *Clay materials for environmental remediation* (pp. 5-37). Springer, Cham.
- [9] Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V., & Rao, J. L. (2004). Optical absorption, EPR, infrared and Raman spectral studies of clinochlore mineral. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(11), 1887-1893.
- [10] Kajiware, M. (1984). Trimethylsilylation of sericite by various methods. *Polyhedron*, 3(4), 503-504.
- [11] Lahcene, D., Behilil, A., Zahraoui, B., Benmehdi, H., Belhachemi, M., & Choukchou-Braham, A. (2019). Physicochemical characterization of new natural clay from south west of Algeria: Application to the elimination of malachite green dye. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(4), 13152.
- [12] TOMITA, K., SHIRAKI, K., & KAWANO, M. (1998). Cristal structure of dehydroxylated 2M1 sericite and its relationship with mixed-layer mica/smectite. *Clay Science*, 10(5), 423-441.
- [13] Zanazzi, P. F., Montagnoli, M., Nazzareni, S., & Comodi, P. (2007). Structural effects of pressure on monoclinic chlorite: A single-cristal study. *American Mineralogist*, 92(4), 655-661.
- [14] Tizaoui, K. (2019) « *Elimination des métaux lourds par une argile marneuse* ». Thèse de doctorat, université de Tlemcen-Algérie.
- [15] Bahranowski, K., Gaweł, A., Klimek, A., Michalik-Zym, A., Napruszewska, B. D., Nattich-Rak, M., ... & Serwicka, E. M. (2017). Influence of purification method of Na-montmorillonite on textural properties of clay mineral composites with TiO₂ nanoparticles. *Applied Clay Science*, 140, 75-80.
- [16] Pawar, R. R., Bajaj, H. C., & Lee, S. M. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 213-223.
- [17] Tiwari, D., & Lee, S. M. (2015). Physico-chemical studies in the removal of Sr (II) from aqueous solutions using activated sericite. *Journal of environmental radioactivity*, 147, 76-84.

- [18] Alothman, Z. A. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
- [19] Choi, H. J. (2016). Application of methyl-esterified sericite for harvesting microalgae species. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(3), 3593-3600.
- [20] Tiwari, D., Choi, S. I., & Lee, S. M. (2014). Activated sericite: an efficient and effective natural clay material for attenuation of cesium from aquatic environment. *Pedosphere*, 24(6), 731-742.
- [21] Azad, F. N., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., Goudarzi, A., & Jamshidi, M. (2015). Enhanced simultaneous removal of malachite green and safranin O by ZnO nanorod-loaded activated carbon: modeling, optimization and adsorption isotherms. *New Journal of Chemistry*, 39(10), 7998-8005.
- [22] Hadjitaief, H. B., Ameer, S. B., Da Costa, P., Zina, M. B., & Galvez, M. E. (2018). Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, 152, 148-157.
- [23] Ye, J., Li, X., Hong, J., Chen, J., & Fan, Q. (2015). Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 17-22.
- [24] Sun, M., Li, T., Zhang, Z., Wang, N., Xie, A., Lv, X., ... & Wang, M. (2015). Natural biological template for ZnO nanoparticle growth and photocatalytic dye degradation under visible light. *RSC advances*, 5(103), 84406-84409.
- [25] Misra, A. J., Das, S., Rahman, A. H., Das, B., Jayabalan, R., Behera, S. K., ... & Tripathy, S. K. (2018). Doped ZnO nanoparticles impregnated on Kaolinite (Clay): a reusable nanocomposite for photocatalytic disinfection of multidrug resistant *Enterobacter* sp. under visible light. *Journal of colloid and interface science*, 530, 610-623.
- [26] Zyoud, A. H., Zubi, A., Zyoud, S. H., Hilal, M. H., Zyoud, S., Qamhieh, N., ... & Hilal, H. S. (2019). Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: zero-point charge and pH effects. *Applied Clay Science*, 182, 105294.
- [27] Selvakumar, K., Raja, A., Arunpandian, M., Stalindurai, K., Rajasekaran, P., Sami, P., ... & Swaminathan, M. (2019). Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and bisphenol A under visible light using Gd₂WO₆ loaded ZnO/bentonite nanocomposite. *Applied Surface Science*, 481, 1109-1119.
- [28] Dhakshinamoorthy, A., Visuvamithiran, P., Tharmaraj, V., & Pitchumani, K. (2011). Clay encapsulated ZnO nanoparticles as efficient catalysts for N-benzoylation of amines. *Catalysis Communications*, 16(1), 15-19.
- [29] Akkari, M., Aranda, P., Rhaiem, H. B., Amara, A. B. H., & Ruiz-Hitzky, E. (2016). ZnO/clay nanoarchitectures: Synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts. *Applied Clay Science*, 131, 131-139.
- [30] Sani, H. A., Ahmad, M. B., Hussein, M. Z., Ibrahim, N. A., Musa, A., & Saleh, T. A. (2017). Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 97-105.
- [31] Janíková, B., Tokarský, J., Kutlákova, K. M., Kormunda, M., & Neuwirthová, L. (2017). Photoactive and non-hazardous kaolin/ZnO composites prepared by calcination of sodium zinc carbonate. *Applied Clay Science*, 143, 345-353.
- [32] Zyoud, A. H., Asaad, S., Zyoud, S. H., Zyoud, S. H., Helal, M. H., Qamhieh, N., ... & Hilal, H. S. (2020). Raw clay supported ZnO nanoparticles in photodegradation of 2-chlorophenol under direct solar radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104227.

- [33] Fatimah, I., Wang, S., & Wijaya, K. (2010). Composites of TiO₂-aluminum pillared montmorillonite: synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied clay science*, 50(4), 588-593.
- [34] Habib, M. A., Shahadat, M. T., Bahadur, N. M., Ismail, I. M., & Mahmood, A. J. (2013). Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts. *International nano letters*, 3(1), 1-8.
- [35] Belver, C., Bedia, J., & Rodriguez, J. J. (2017). Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. *Journal of hazardous materials*, 322, 233-242.
- [36] Liu, X., Liu, Y., Lu, S., Guo, W., & Xi, B. (2018). Performance and mechanism into TiO₂/Zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 350, 131-147.
- [37] Ullah, R., Sun, J., Gul, A., & Bai, S. (2020). One-step hydrothermal synthesis of TiO₂-supported clinoptilolite: An integrated photocatalytic adsorbent for removal of cristal violet dye from aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103852.
- [38] Ullah, R., Sun, J., Gul, A., Munir, T., & Wu, X. (2020). Evaluations of physico-chemical properties of TiO₂/clinoptilolite synthesized via three methods on photocatalytic degradation of cristal violet. *Chinese Journal of Chemical Engineering*.
- [39] Hadjitaief, H. B., Zina, M. B., Galvez, M. E., & Da Costa, P. (2016). Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315, 25-33.
- [40] Hadjitaief, H. B., Gálvez, M. E., Zina, M. B., & Da Costa, P. (2019). TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1454-1462.
- [41] Ambrus, Z., Mogyorósi, K., Szalai, Á., Alapi, T., Demeter, K., Dombi, A., & Sipos, P. (2008). Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio. *Applied Catalysis A: General*, 340(2), 153-161.
- [42] Zhu, X., Xue, Y., Han, S., Chen, W., Fu, M., Gao, Y., ... & Zhang, X. (2020). V₂O₅-montmorillonite nanocomposites of peroxidase-like activity and their application in the detection of H₂O₂ and glutathione. *Applied Clay Science*, 195, 105718.
- [43] Pavasupree, S., Suzuki, Y., Kitiyanan, A., Pivsa-Art, S., & Yoshikawa, S. (2005). Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(6), 2152-2158.
- [44] Zhang, X., Liu, Y., Deng, J., Zhao, X., Zhang, K., Yang, J., ... & Dai, H. (2020). Three-dimensionally ordered macroporous Cr₂O₃-CeO₂: High-performance catalysts for the oxidative removal of trichloroethylene. *Catalysis Today*, 339, 200-209.
- [45] Widjaya, R. R., Juwono, A. L., & Rinaldi, N. (2019). Chromium pillared montmorillonite as catalyst for liquid biofuel conversion. *Asian Journal of Applied Sciences*, 7(5).
- [46] Huang, Q., Meng, Z., & Zhou, R. (2012). The effect of synergy between Cr₂O₃-CeO₂ and USY zeolite on the catalytic performance and durability of chromium and cerium modified USY catalysts for decomposition of chlorinated volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115, 179-189.
- [47] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [48] Farmer, V. C. (1974). *Infrared spectra of minerals*. London Mineralogical society.

- [49] Ritz, M., Vaculíková, L., & Plevová, E. (2011). Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals.
- [50] Yusuff, A. S., Popoola, L. T., & Aderibigbe, E. I. (2020). Solar photocatalytic degradation of organic pollutants in textile industry wastewater by ZnO/pumice composite photocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103907.
- [51] Bezrodna, T., Puchkovska, G., Shymanovska, V., Baran, J., & Ratajczak, H. (2004). IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface. *Journal of Molecular Structure*, 700(1-3), 175-181.
- [52] da Silva Lopes, J., Rodrigues, W. V., Oliveira, V. V., Braga, A. D. N. S., da Silva, R. T., França, A. A. C., ... & da Silva Filho, E. C. (2019). Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. *Applied Clay Science*, 168, 295-303.
- [53] Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., & Xia, Z. (2011). Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical engineering journal*, 171(3), 1150-1158.
- [54] Sharma, P., Borah, D. J., Das, P., & Das, M. R. (2016). Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8372-8388.
- [55] Fatimah, I., Wang, S., & Wulandari, D. (2011). ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, 53(4), 553-560.
- [56] Motshekga, S. C., Ray, S. S., Onyango, M. S., & Momba, M. N. (2013). Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay. *Journal of hazardous materials*, 262, 439-446.
- [57] Sharma, A., Kumar, S., Budhiraja., & Singh, M. (2013). Effect of calcination on morphology and optical properties of AlO-ZnO nanocomposites. *Adv. Appl. Sci. Res.*, 4, 252-258.
- [58] Lepot, N., Van Bael, M. K., Van den Rul, H., D'haen, J., Peeters, R., Franco, D., & Mullens, J. (2007). Synthesis of ZnO nanorods from aqueous solution. *Materials Letters*, 61(13), 2624-2627.
- [59] Farzana, M. H., & Meenakshi, S. (2015). Visible light-driven photoactivity of zinc oxide impregnated chitosan beads for the detoxification of textile dyes. *Applied Catalysis A: General*, 503, 124-134.
- [60] Bayode, A. A., Vieira, E. M., Moodley, R., Akpotu, S., de Camargo, A. S., Fatta-Kassinos, D., & Unuabonah, E. I. (2020). Tuning ZnO/GO pn heterostructure with carbon interlayer supported on clay for visible-light catalysis: Removal of steroid estrogens from water. *Chemical Engineering Journal*, 127668.
- [61] Mohamed, S. K., Hegazy, S. H., Abdelwahab, N. A., & Ramadan, A. M. (2018). Coupled adsorption-photocatalytic degradation of crystal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate/ZnO/Graphene oxide composite. *International journal of biological macromolecules*, 108, 1185-1198.
- [62] Shirzad-Siboni, M., Farrokhi, M., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A., & Tajassosi, S. (2014). Photocatalytic reduction of hexavalent chromium over ZnO nanorods immobilized on kaolin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(3), 1079-1087.
- [63] Ivanova, T., Harizanova, A., & Surtchev, M. (2002). Formation and investigation of sol-gel TiO₂-V₂O₅ system. *Materials Letters*, 55(5), 327-333.

- [64] Bellifa, A., Lahcene, D., Tchenar, Y. N., Choukchou-Braham, A., Bachir, R., Bedrane, S., & Kappenstein, C. (2006). Preparation and characterization of 20 wt.% V₂O₅-TiO₂ catalyst oxidation of cyclohexane. *Applied Catalysis A: General*, 305(1), 1-6.
- [65] Mehrabadi, Z., & Faghihian, H. (2018). Elimination of highly consumed herbicide; 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution by TiO₂ impregnated clinoptilolite, study of degradation pathway. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 248-259.
- [66] Ullah, R., Liu, C., Panezai, H., Gul, A., Sun, J., & Wu, X. (2020). Controlled cristal phase and particle size of loaded-TiO₂ using clinoptilolite as support via hydrothermal method for degradation of cristal violet dye in aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(2), 4092-4101.
- [67] Bagheri, S., Mohd Hir, Z. A., Termeh Yousefi, A., & Abd Hamid, S. B. (2016). Photocatalytic performance of activated carbon-supported mesoporous titanium dioxide. *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10859-10865.
- [68] Song, H., Laudenschleger, D., Carey, J. J., Ruland, H., Nolan, M., & Muhler, M. (2017). Spinel-structured ZnCr₂O₄ with excess Zn is the active ZnO/Cr₂O₃ catalyst for high-temperature methanol synthesis. *ACS Catalysis*, 7(11), 7610-7622.
- [69] Mougin, J., Le Bihan, T., & Lucazeau, G. (2001). High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(3), 553-563.
- [70] Roy, M., Ghosh, S., & Naskar, M. K. (2015). Solvothermal synthesis of Cr₂O₃ nanocubes via template-free route. *Materials Chemistry and Physics*, 159, 101-106.
- [71] Maruhlenko, M. O., Palamar, V. A., & Mokrousova, O. R. (2016). Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 111, No. 1, p. 012023). IOP Publishing.
- [72] Aboelfetoh, E. F., & Pietschnig, R. (2009). Preparation and catalytic performance of Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ supported vanadium based-catalysts for C-H activation. *Catalysis letters*, 127(1), 83-94.
- [73] Mori, K., Miyamoto, A., & Murakami, Y. (1987). Activity and selectivity in toluene oxidation on well characterized vanadium oxide catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(11), 3303-3315.
- [74] Sohn, J. R., Doh, I. J., & Pae, Y. I. (2002). Spectroscopic study of V₂O₅ supported on zirconia and modified with WO₃. *Langmuir*, 18(16), 6280-6288.
- [75] Huguenin, F., Giroto, E. M., Torresi, R. M., & Buttry, D. A. (2002). Transport properties of V₂O₅/polypyrrole nanocomposite prepared by a sol-gel alkoxide route. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 536(1-2), 37-45.
- [76] Yurdakoc, M. K., Häffner, R., & Hönicke, D. (1996). Characterization of V₂O₅/MgO catalysts. *Materials chemistry and physics*, 44(3), 273-276.
- [77] Misra, A. J., Das, S., Rahman, A. H., Das, B., Jayabalan, R., Behera, S. K., ... & Tripathy, S. K. (2018). Doped ZnO nanoparticles impregnated on Kaolinite (Clay): a reusable nanocomposite for photocatalytic disinfection of multidrug resistant Enterobacter sp. under visible light. *Journal of colloid and interface science*, 530, 610-623.

Partie II (Expérimentale)
Chapitre III : L'élimination du
Cristal violet

III.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie regroupe les résultats de cinétiques d'adsorption du Cristal violet par les différents adsorbants, les études expérimentales ont été menées, en considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, pour la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

Dans la deuxième partie nous avons étudié la dégradation du Cristal violet par photocatalyse avec nos catalyseurs préparés sous les irradiations solaire, afin d'éliminer ce polluant organique, en nous intéressant aussi à l'influence de certains paramètres opératoires.

III.2 La cinétique d'adsorption

III.2.1 Effet du temps de contact

Le temps de contact entre deux phases solide/liquide a un effet important sur le taux de transfert de matière, c'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour étudier cet effet nous avons réalisé une série des expériences qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du colorant, pour une concentration initiale de 25 mg.L^{-1} , avec des masses de 25mg des adsorbants utilisées pendant des durées de temps différentes et déterminées.

Les figures III.1 jusqu'au III.3 représentent l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. On remarque que les cinétiques d'adsorption de Cristal violet sur l'adsorbant étudié présentent les mêmes allures caractérisées.

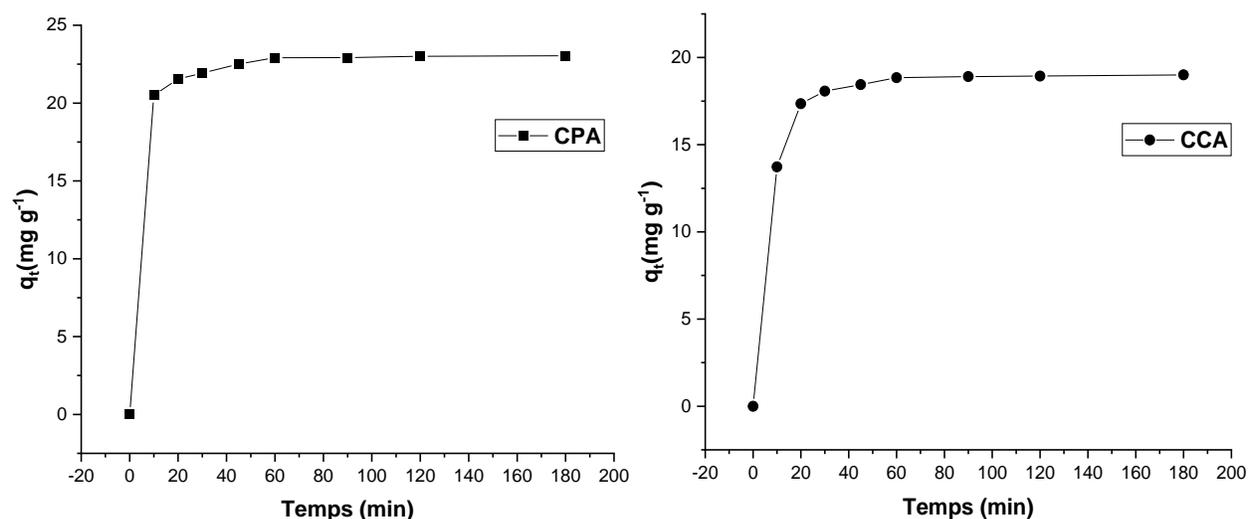


Figure III.1: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet sur CPA et CCA.

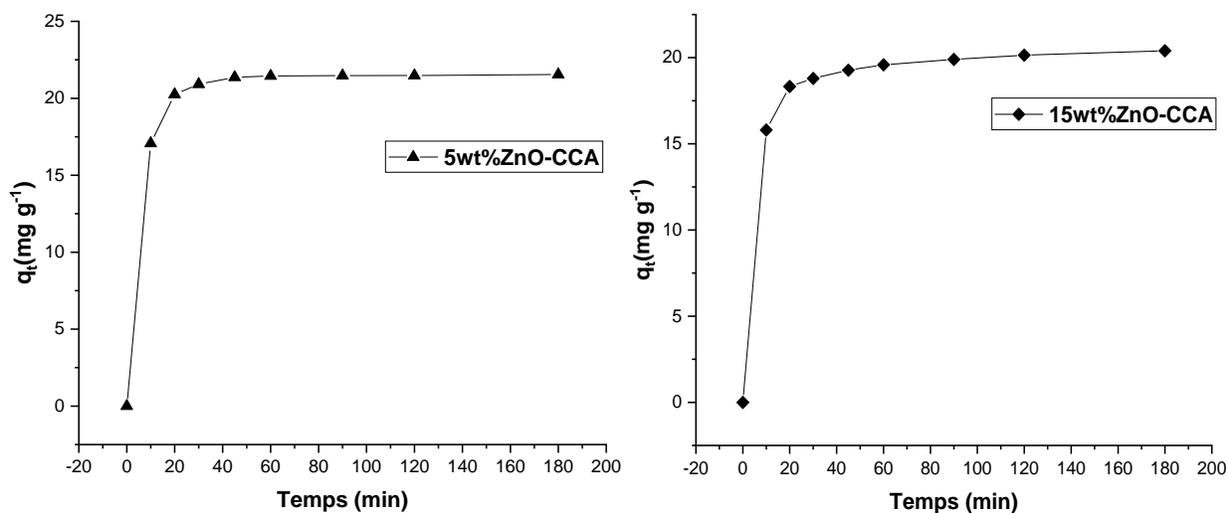


Figure III.2: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet sur Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

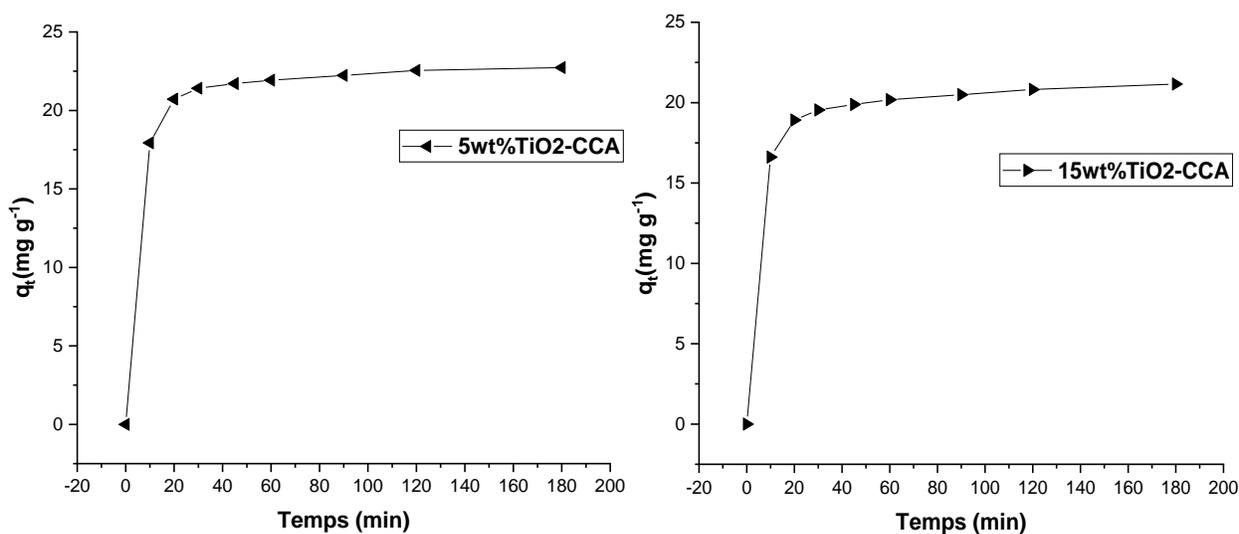


Figure III.3: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet sur Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

D'après l'ensemble des courbes, les quantités des Cristal violet adsorbées montre une grande affinité des matériaux préparés vis-à-vis du colorant CV. A l'état d'équilibre notre adsorbant fixe davantage le colorant CV de l'ordre décroissant : CPA > 5wt%TiO₂-CCA > 5wt%ZnO-CCA > 15wt%TiO₂-CCA > 15wt%ZnO-CCA > CCA. On note que l'équilibre est atteint au bout de 60 minutes. La figure III.4 représente les quantités fixées à l'équilibre de colorant CV par différents adsorbants.

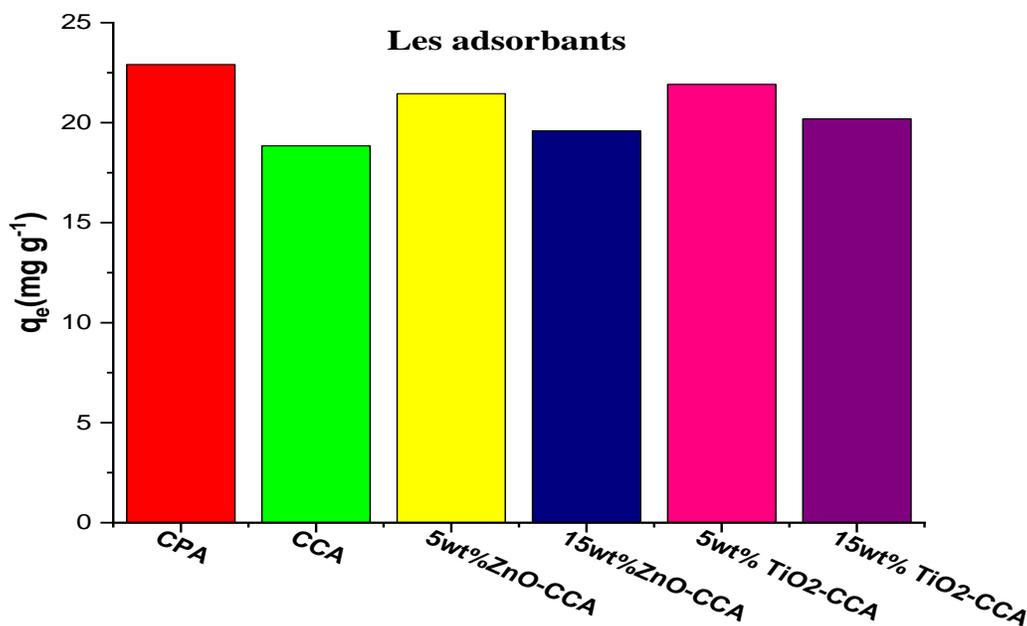


Figure III.4: Les quantités fixées à l'équilibre du Cristal Violet par différents adsorbants.

L'évolution des courbes cinétique d'adsorption peut être décomposée en trois phases : une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

D'après les figures précédentes, la quantité adsorbée de colorant CV augmente rapidement dans les dix premières minutes dues à la présence des sites libres à la surface des particules des matériaux ce qui se traduit par l'augmentation de la capacité d'adsorption avec le temps [1]. Les résultats montrent que les taux d'adsorption sont extrêmement plus élevés pour le CPA, 5wt% ZnO-CCA et 5wt% TiO₂-CCA par rapport aux autres adsorbants, au bout de 60 minutes l'adsorption reste constante progressivement jusqu'à l'état d'équilibre.

Le taux maximal d'adsorption de colorant CV au moment de l'équilibre est de 91,7%, 75,4%, 85,8%, 78,3%, 87,7% et 80,7% pour CPA, CCA, 5wt% ZnO-CCA et 15wt% ZnO-CCA et 5wt% TiO₂-CCA et 15wt% TiO₂-CCA, respectivement. La différence de temps d'équilibre est probablement due aux forces électrostatiques (attractives) entre les molécules de colorant et l'échantillon.

Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées qui varie entre 50 et 70 minutes. Les résultats obtenus concernant les quantités fixées à l'équilibre en (mg.g^{-1}) sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultats des quantités adsorbées à l'équilibre.

<i>Les adsorbants</i>	<i>Quantité fixée à l'équilibre (mg.g^{-1})</i>	<i>Temps d'équilibre (min)</i>
CPA	22,91	60
CCA	18,84	60
5wt%ZnO-CCA	21,45	60
15wt%ZnO-CCA	19,59	70
5wt% TiO ₂ -CCA	22,05	70
15wt% TiO ₂ -CCA	20,19	60

III.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.3.1 Détermination des constantes de vitesse

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides. Pour déterminer le mécanisme d'adsorption et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en termes de pouvoir de rétention, on applique les modèles cinétiques d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides. Quatre modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude : le modèle de pseudo-premier ordre selon Lagergren (1898), le modèle de pseudo-second ordre, le modèle cinétique d'Elovich sous forme linéaire, le modèle de diffusion intraparticule Weber et Morris (1963). [2]

III.3.1.1 Modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre

Les constantes de vitesse d'adsorption sont déterminées graphiquement en portant :

- $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de k_1 , pour pseudo-première ordre.
- t/q_t en fonction du temps pour la détermination de k_2 , pour pseudo-second ordre.

Les résultats ainsi obtenus sont présentés graphiquement sur les figures III.5 jusqu'à l'III.10 et illustrées dans le tableau III.2.

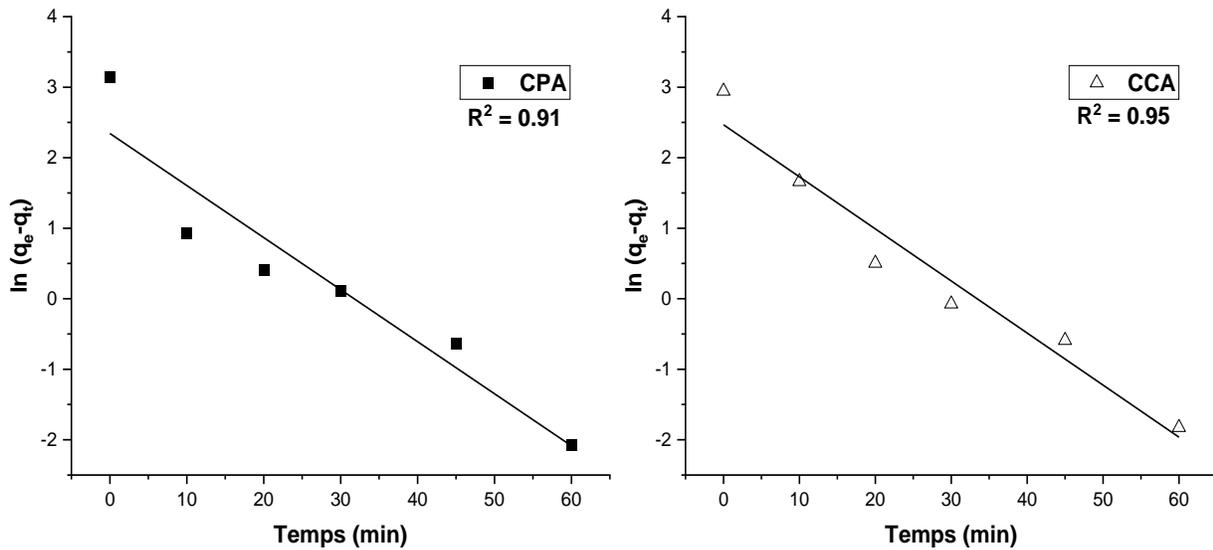


Figure III.5: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.

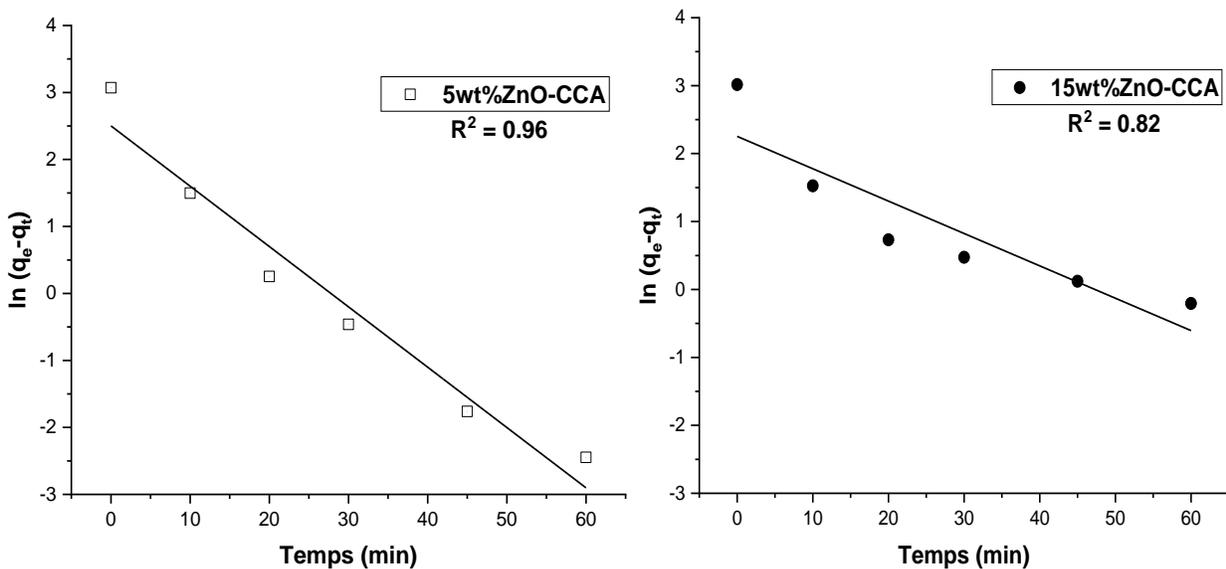


Figure III.6: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

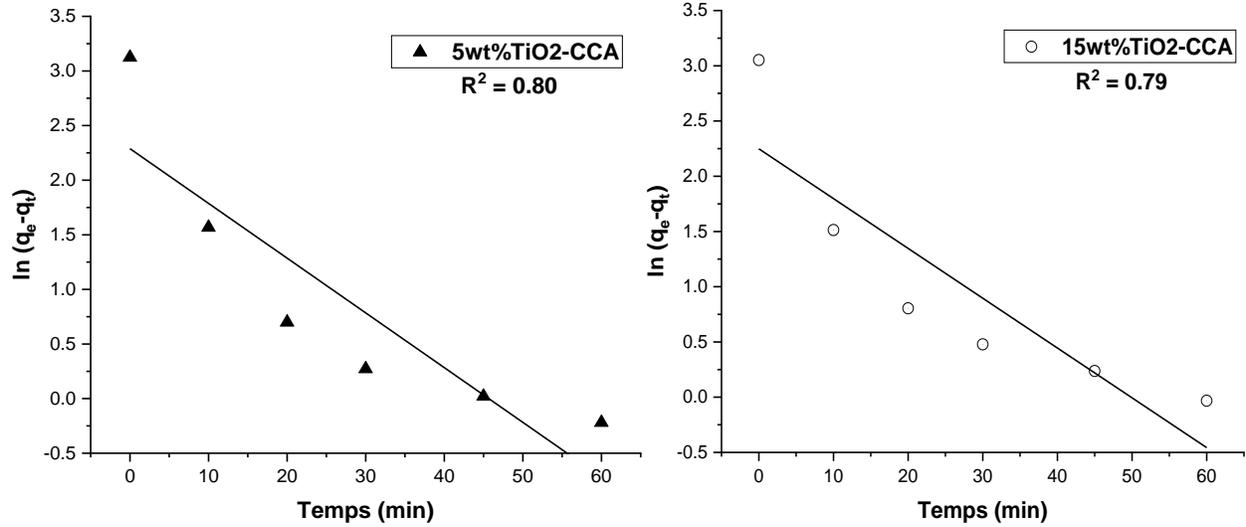


Figure III.7: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

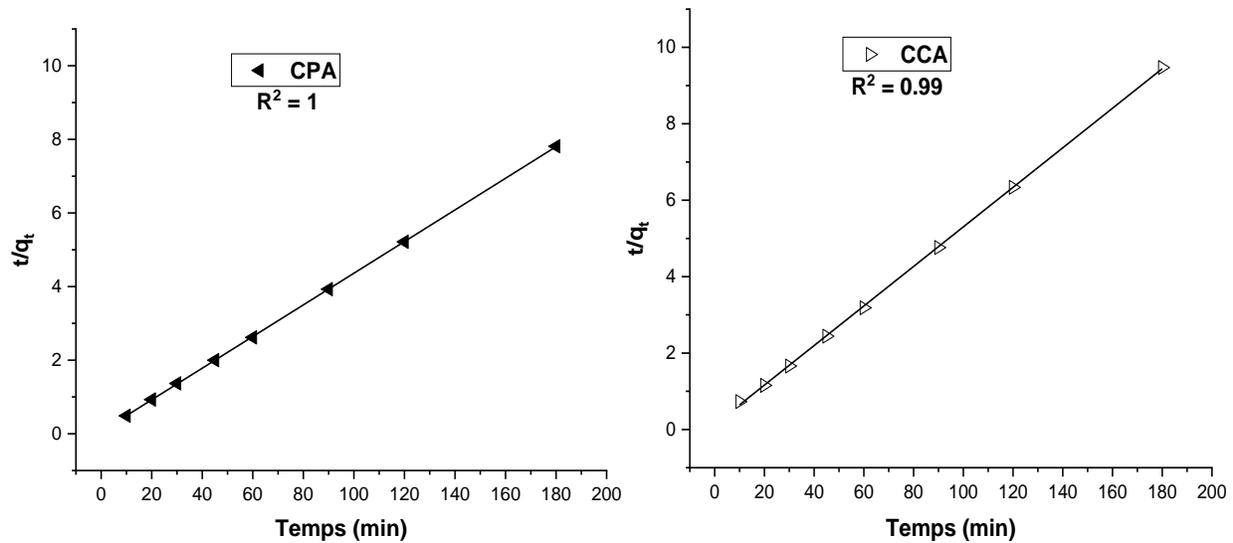


Figure III.8: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.

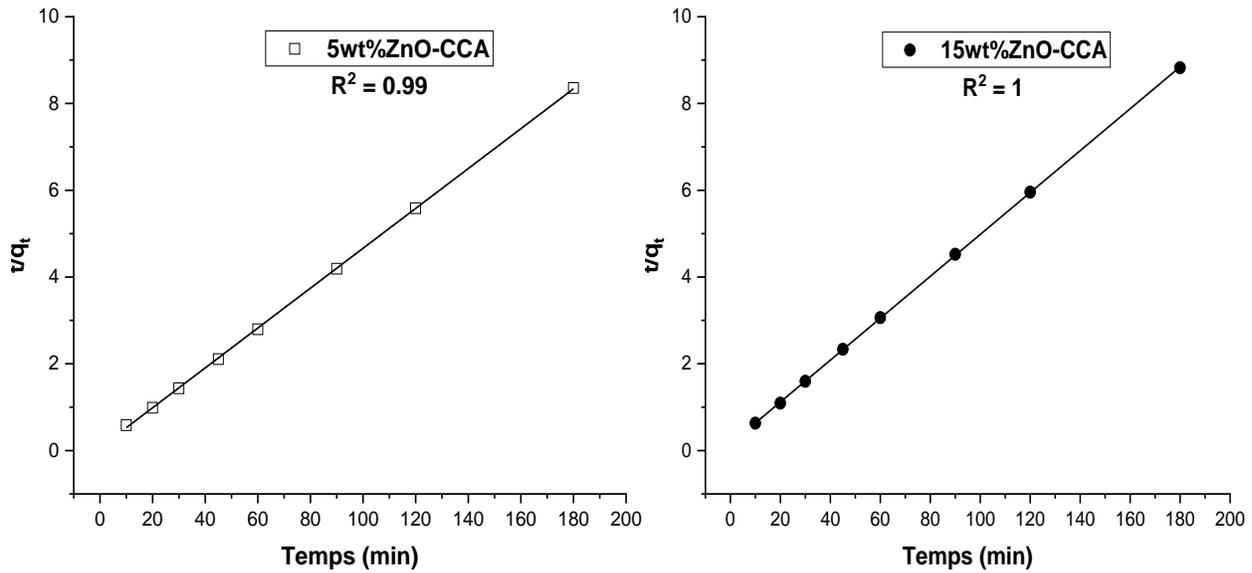


Figure III.9: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

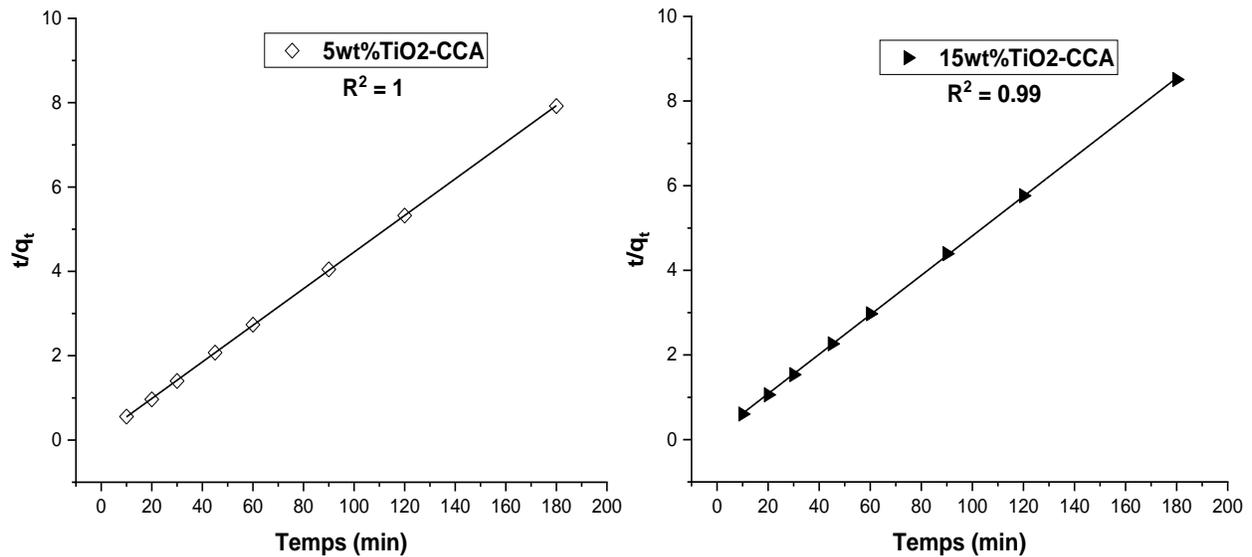


Figure III.10: Détermination des constantes de vitesse du pseudo-second ordre de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

Tableau III.2 : Paramètres des cinétiques d'adsorption du Cristal Violet par les adsorbants.

<i>Adsorbants</i>	<i>Pseudo-premier ordre</i>				<i>Pseudo-Second ordre</i>		
	$q_{e-exp}, mg\ g^{-1}$	k_1, min^{-1}	$q_{1e}, mg\ g^{-1}$	R^2	$k_2, g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	$q_{2e}, mg\ g^{-1}$	R^2
CPA	23,042	0,0738	10,421	0,91	0,0303	23,256	1
CCA	19,003	0,0738	11,793	0,95	0,0212	19,305	0,99
05wt%ZnO-CCA	21,542	0,0901	12,205	0,96	0,0309	21,786	0,99
15wt%ZnO-CCA	20,401	0,0476	9,521	0,82	0,0152	20,703	1
05wt%TiO ₂ -CCA	22,728	0,0501	9,862	0,80	0,0162	23,041	1
15wt%TiO ₂ -CCA	21,154	0,0451	9,475	0,79	0,0143	21,459	0,99

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau III.2, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est la plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de colorant CV par les différents adsorbants étudiés et représentent un bon coefficient de corrélation ($R^2=0,99$). De même et d'après les valeurs de q_e montrées sur le tableau III.3, on remarque que les valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre est proche de celle déterminée expérimentalement ce que justifie encore que les cinétiques d'adsorption de colorant CV utilisés par les échantillons est de pseudo second ordre [3,4].

Tableau III.3 : Comparaison de la quantité adsorbée du Cristal Violet à l'équilibre entre l'expérience et les modèles utilisés.

<i>Les adsorbants</i>	$q_{e-exp}, mg\ g^{-1}$	$q_{2e}, mg\ g^{-1}$ <i>Pseudo-Second ordre</i>	$q_{1e}, mg\ g^{-1}$ <i>Pseudo-premier ordre</i>
CPA	23,042	23,256	10,421
CCA	19,003	19,305	11,793
05wt%ZnO-CCA	21,542	21,786	12,205
15wt%ZnO-CCA	20,401	20,703	9,521
05wt%TiO ₂ -CCA	22,728	23,041	9,862
15wt%TiO ₂ -CCA	21,154	21,459	9,475

III.3.1.2 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier et également pour décrire la chimisorption lors d'une cinétique d'adsorption [5]. L'équation d'Elovich a été utilisée pour corréler nos données expérimentales en traçant les courbes $q_t = f(\text{Ln } t)$ pour détermination des constantes α , β comme le montre les figures III.11 jusqu'au III.13. Nos résultats des paramètres cinétiques de modèle d'Elovich sont représentés dans le tableau III.4.

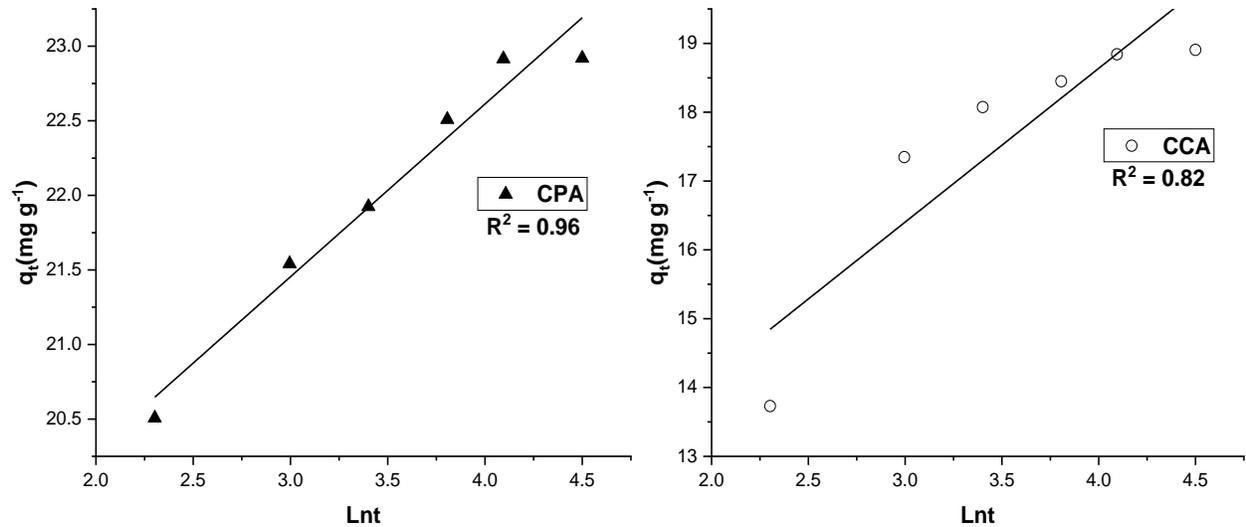


Figure III.11: Détermination des constantes de vitesse du modèle d'Elovich de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.

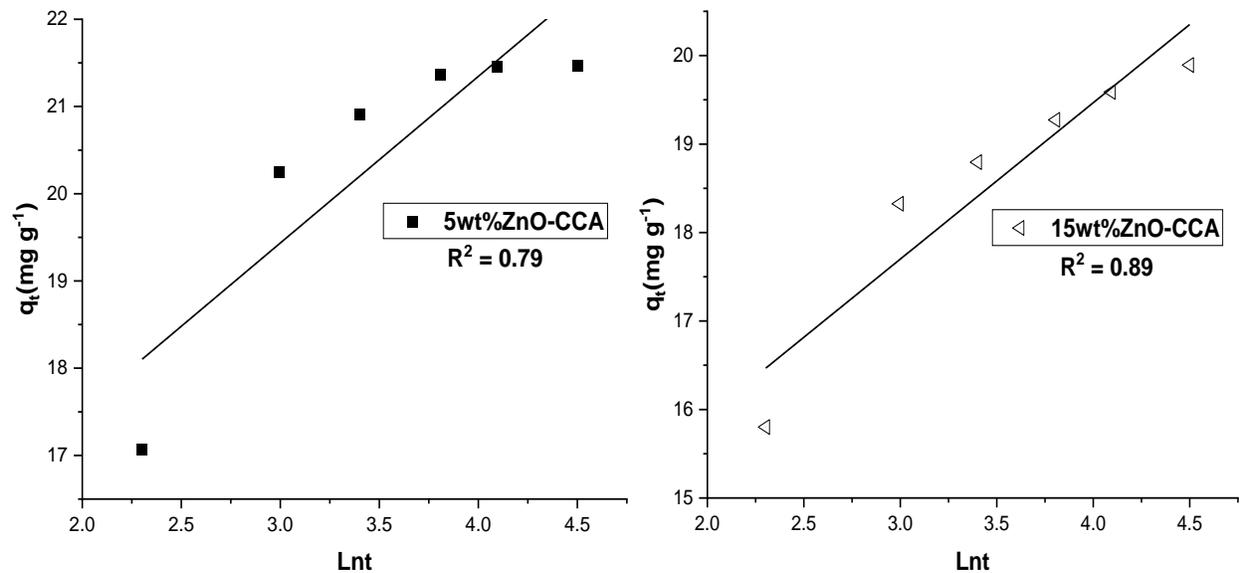


Figure III.12: Détermination des constantes de vitesse du modèle d'Elovich de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

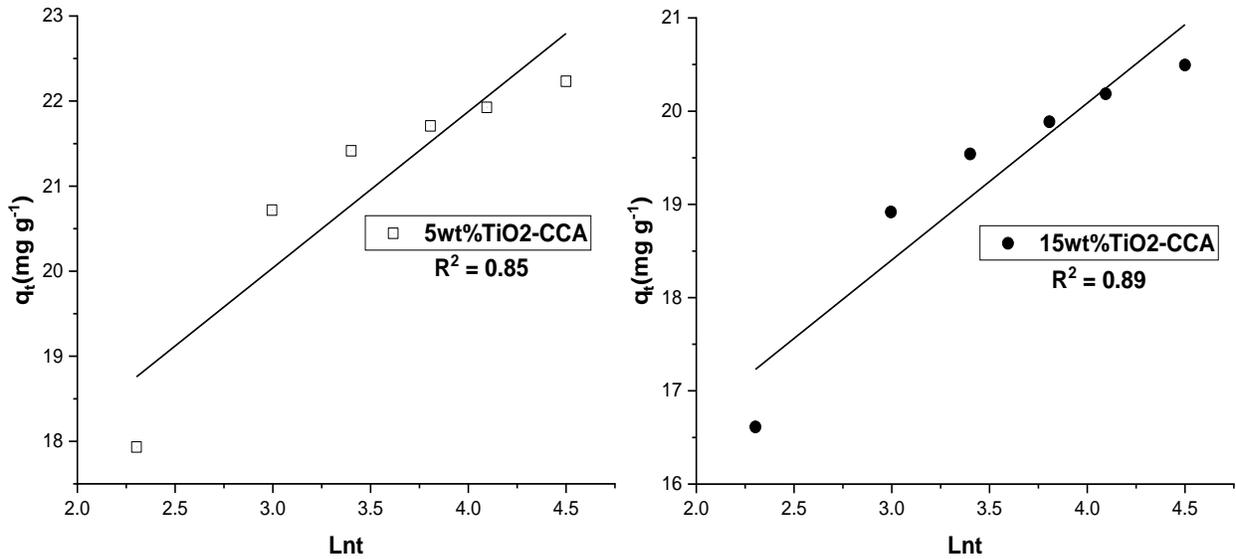


Figure III.13: Détermination des constantes de vitesse du modèle d'Elovich de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

L'équation d'Elovich a également été utilisée avec succès pour décrire la cinétique du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes, mais l'équation ne propose aucun mécanisme défini pour l'adsorbat - adsorbant. Le taux d'adsorption initial α et la constante de désorption β ont été calculés à partir de la pente et de l'intersection du tracé $q_t = f(\ln t)$, respectivement. Une valeur plus élevée de α que β indique un taux d'adsorption plus élevé que la désorption, ce qui montre la viabilité du processus d'adsorption [4,6,7].

III.3.1.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant CV sur les adsorbants, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intraparticule Weber et Morris (1963) largement appliqué pour déterminer l'étape de contrôle de la vitesse d'adsorption. Ce modèle prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticule. En traçant les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ pour la détermination des constantes K_{id} , C comme le montre les figures III.14 jusqu'au III.16, notre résultat des paramètres cinétiques de ce modèle représentés dans le tableau III.5.

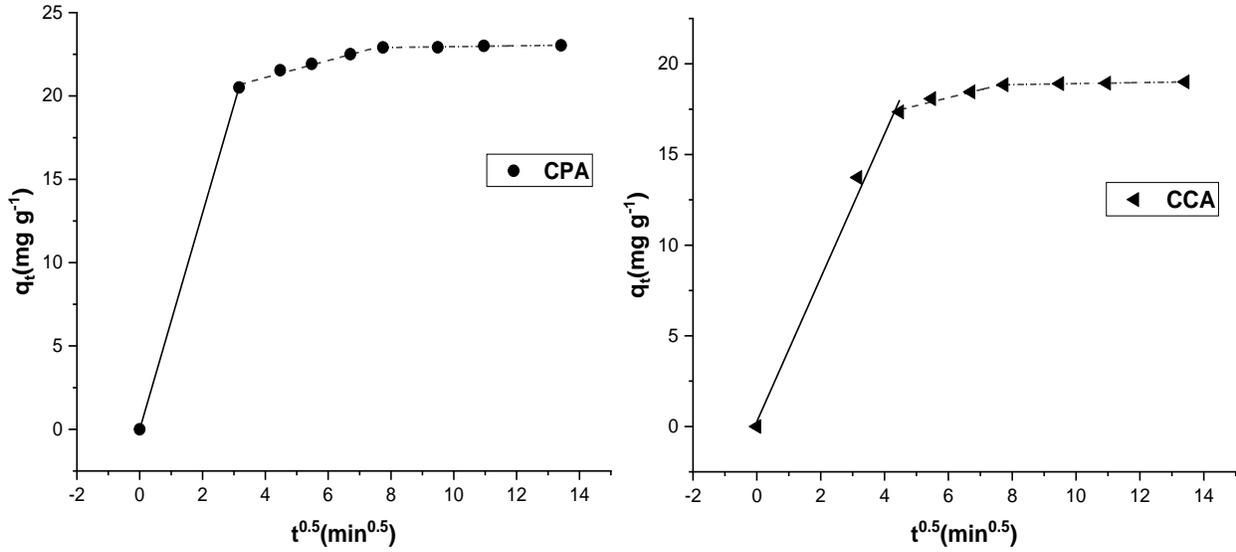


Figure III.14: Détermination des constantes de vitesse du modèle de la diffusion intraparticules de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.

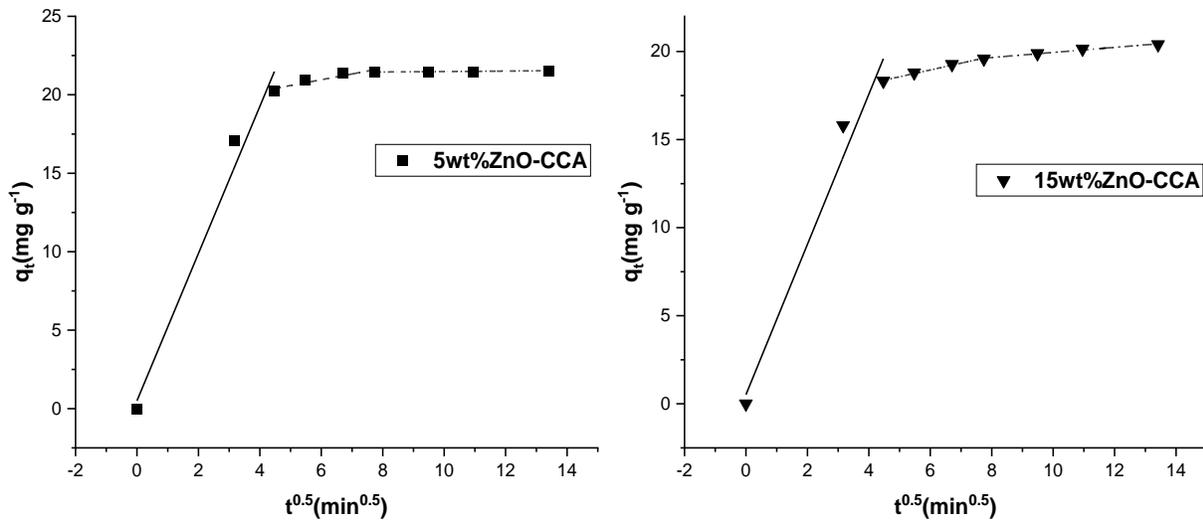


Figure III.15: Détermination des constantes de vitesse du modèle de la diffusion intraparticules de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

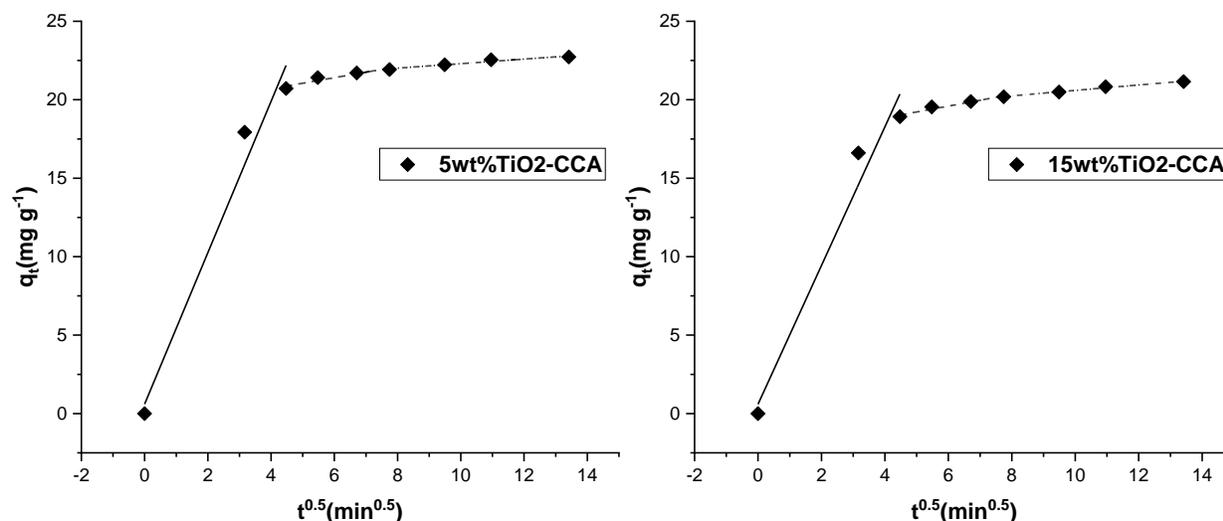


Figure III.16: Détermination des constantes de vitesse du modèle de la diffusion intraparticules de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

Les graphes $q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas une droite qui passe par l'origine et la constante K_{id} est inversement proportionnel à la concentration. Le non passage de la partie linéaire de la courbe par l'origine, indique que la diffusion intraparticules n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption de colorant CV. Il faut noter que d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans le phénomène d'adsorption [10], où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticules pour l'adsorption à l'étape (d) et C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite et lorsque les valeurs de C augmentent, l'effet de couche limite augmente également.

Les valeurs k_{id} et C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'intersection de la droite obtenue en traçant respectivement q_t en fonction de $t^{1/2}$. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le tableau III.5. Les graphiques présentent trois régions différentes, trois pentes différentes sont nécessaires pour ajuster correctement les données pour chaque échantillon, indiquant que trois types de diffusion influencent les étapes de limitation de la vitesse comme indiqué sur les figures III.14 - III.16, les constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire pour la diminution d'adsorption par étapes de l'ordre de $k_{d1} > k_{d2} > k_{d3}$.

La partie initiale d_1 représente l'adsorption superficielle rapide des molécules de colorant CV via la diffusion de la couche limite, en ce que les molécules CV se déplacent vers la surface externe des particules de l'échantillon et ont tendance à recouvrir les mésopores de la surface de l'échantillon. La deuxième partie d_2 est l'étape d'adsorption progressive au cours de laquelle les molécules CV diffusent et s'adsorbent lentement dans les pores de l'adsorbant. La dernière portion

d_3 est attribuée à l'adsorption au stade d'équilibre, où la vitesse du processus de diffusion devient très lente en raison de la diminution de la concentration d'adsorbat dans la solution [3,11].

III.4 Etude de l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption

III.4.1 Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en compte lors d'une étude d'adsorption [12-14]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 11. L'élimination de colorant CV en solutions aqueuses par adsorption sur les différents adsorbants dépend du pH de la solution car il influe sur la charge de la surface, le degré d'ionisation, et la nature des espèces ioniques des adsorbats, la structure de l'adsorbat [15].

Afin d'étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption de colorant CV par échantillons, nous avons mené une série des expériences avec des pH variant de 2 à 11 de l'adsorption de 25 mg d'adsorbant pour un temps de contact de 1 heure, une concentration de colorant CV de 25 mg.L^{-1} et à température ambiante ($24^\circ\text{C} \pm 1$). Le pH a été ajusté à la valeur désirée par l'ajout des solutions de HCL (0.1M) pour un milieu acide et NaOH (0.1M) pour un milieu basique. Les résultats obtenus montrent cette évolution dans les figures III.17 - III.19. Les courbes représentant la variation des quantités fixées à l'équilibre en fonction du pH.

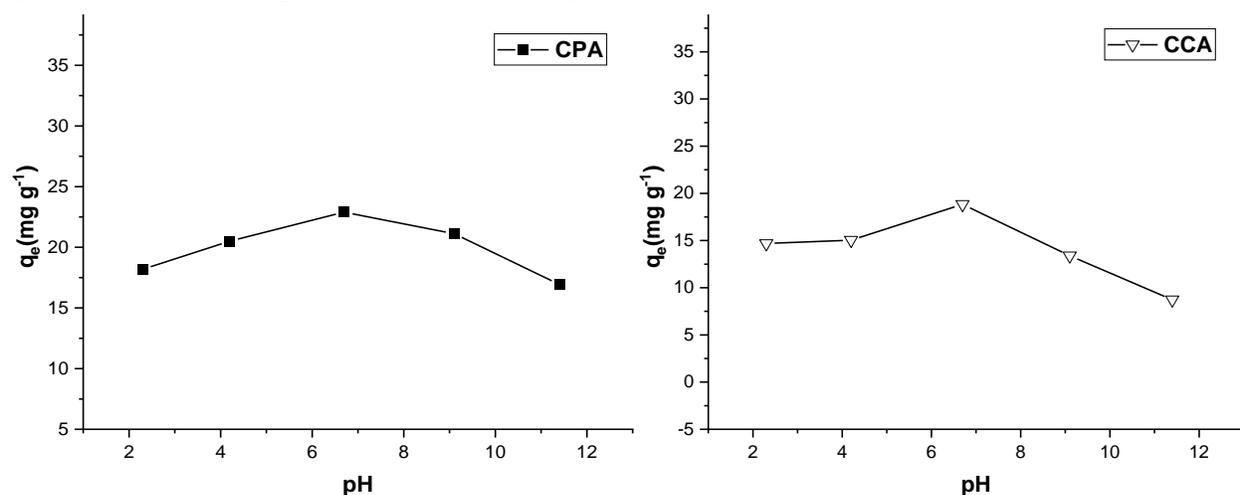


Figure III.17: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par CPA et CCA.

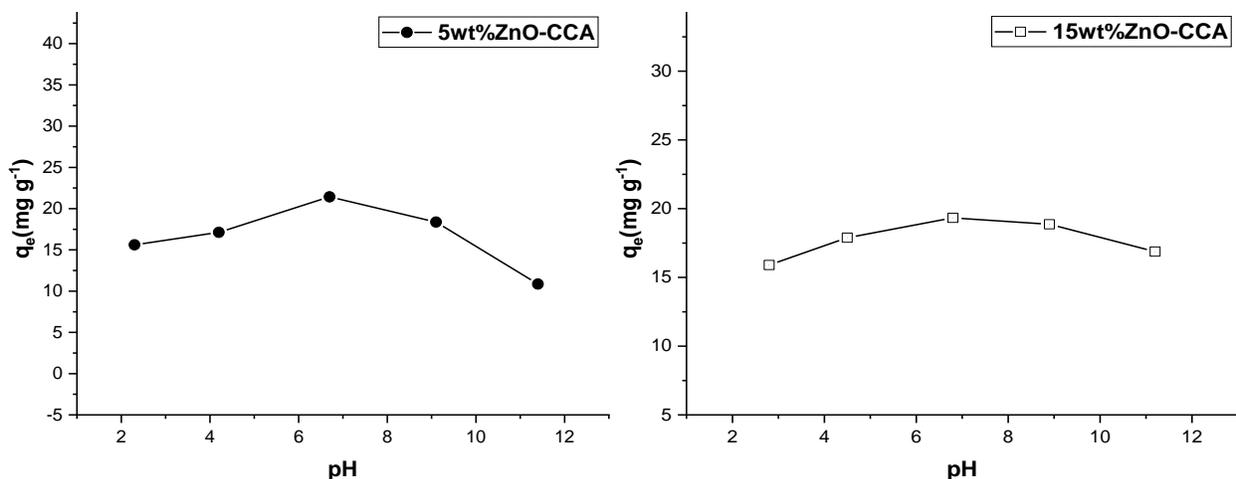


Figure III.18: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

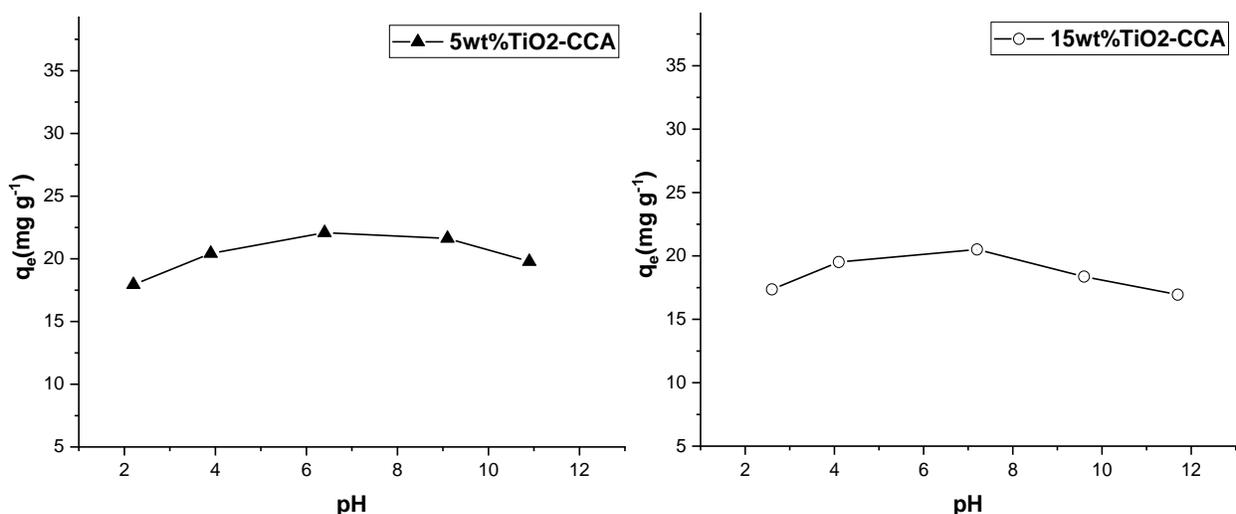


Figure III.19: Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

Les résultats montrent que l'adsorption de colorant cationique CV est favorable à pH en milieu neutre (6,5 – 7,2) pour tous les échantillons (Figures III.17 - III.19). Lorsque le pH est acide, le taux de fixation est faible, cela peut s'expliquer par la concurrence des cations de colorant CV et des protons H⁺ lors de l'opération d'échange. La quantité adsorbée de colorant CV augmente à mesure que le pH augmente, puis une légère diminution du taux de fixation pour le pH basique.

D'après les résultats obtenus concernant la variation du pH, on peut conclure que les meilleures valeurs pour réaliser un maximum d'adsorption de colorants CV est dans l'intervalle 6-8. Par conséquent, le matériau peut être considéré comme adéquat pour la dépollution des colorants cationique [16,17].

III.4.2 Effet de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant peut avoir une influence assez importante sur la capacité de rétention des matériaux utilisés comme adsorbants. L'effet de la concentration du soluté sur la décoloration a été étudié, ou les valeurs des différentes concentrations de 5 à 200 mg.L⁻¹ ont été considérées. Les concentrations résiduelles et les quantités de colorant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant ont été déterminées, et l'évolution de q_e (mg.g⁻¹) en fonction de la concentration initiale du colorant est présentée sur les figures III.20 - III.22.

On constate que les capacités d'adsorption de Cristal violet par les échantillons étudiés sont influencées par la valeur de la concentration initiale de colorant. La capacité d'adsorption augmente pour les valeurs de la concentration initiale de 5, 10, 25, 50, 75 et 100 mg.L⁻¹, jusqu'à atteindre l'état d'équilibre pour la valeur de 100 - 200 mg.L⁻¹. Nous avons constaté que l'accumulation du colorant croît avec la quantité d'adsorbant introduite, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant. Et après certaines quantités d'adsorbant, le taux de fixation de colorant cesse d'augmentation due à l'occupation des sites d'adsorption des matériaux.

D'une façon générale, les courbes obtenues présentent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant que de fortes interactions ont lieu entre la surface d'échange et les adsorbats. Ensuite, un plateau de saturation est montré, Ceci peut être interprété par la saturation des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant impliqués dans le processus d'adsorption [18].

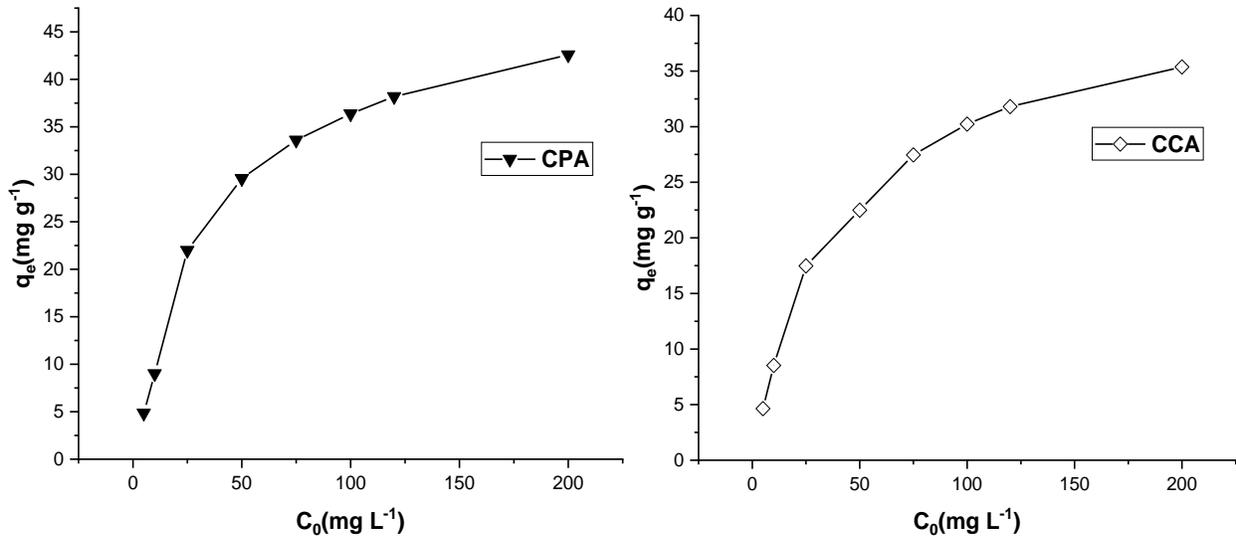


Figure III.20: Influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par CPA et CCA.

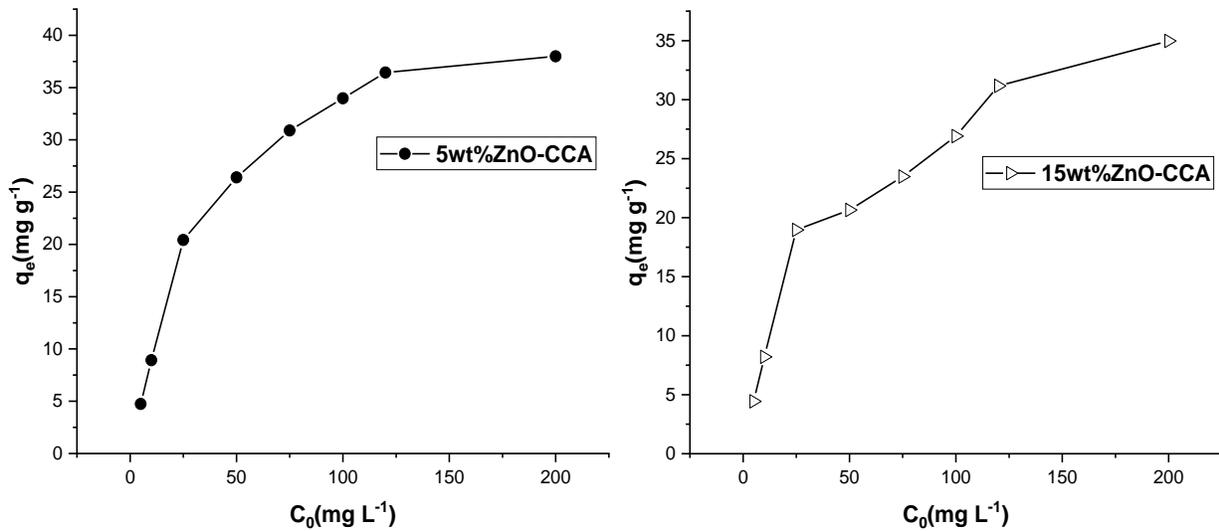


Figure III.21: Influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

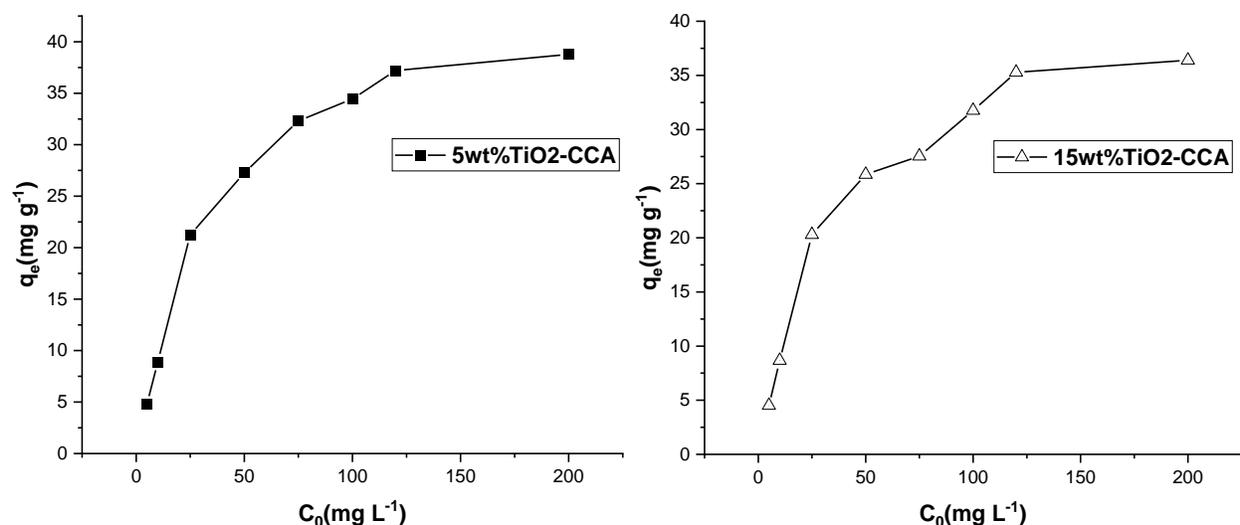


Figure III.22: Influence de la concentration initiale sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

III.4.3 Effet de la température

La température du milieu est un paramètre important et très considérable qui influence la capacité d'adsorbant, Elle a deux effets importants [19], le premier augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution, le deuxième elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat. L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. A cet effet, nous avons suivi l'impact de la température sur l'adsorption du colorant CV sur les matériaux.

Une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Pour étudier l'effet de la température sur les cinétiques d'adsorption de Cristal violet par les échantillons étudiés, nous avons choisi les températures 40 à 60°C. Les résultats obtenus indiquent qu'une augmentation de la température provoque une augmentation dans la capacité d'adsorption du colorant CV à l'équilibre. Pour mieux connaître l'effet de ce paramètre sur les équilibres nous avons présenté la variation de la quantité maximale adsorbée du CV en fonction de la température dans les figures III.23 - III.25.

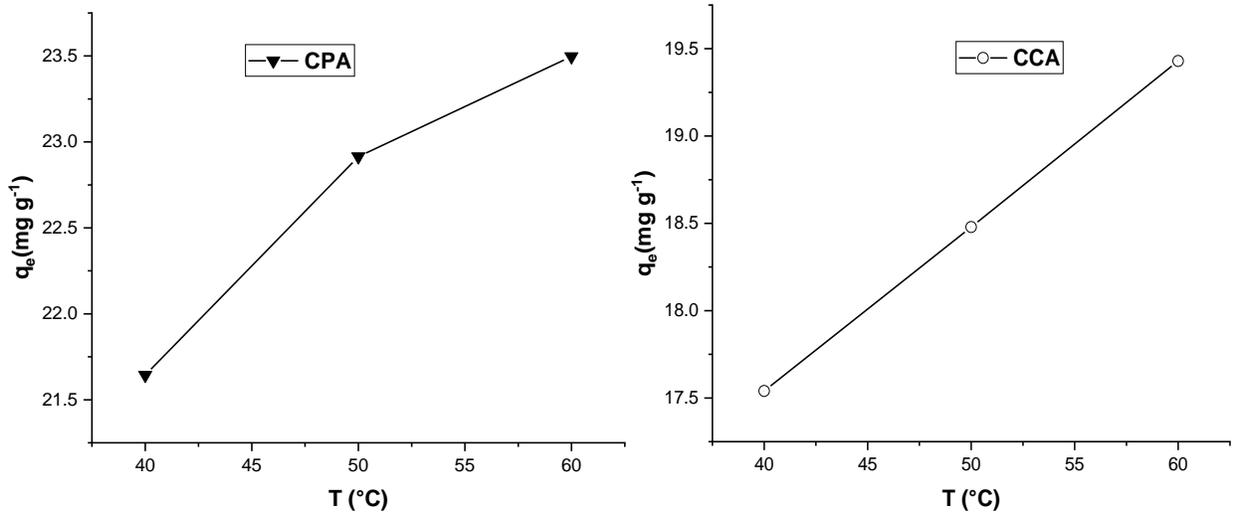


Figure III.23: Influence de température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par CPA et CCA.

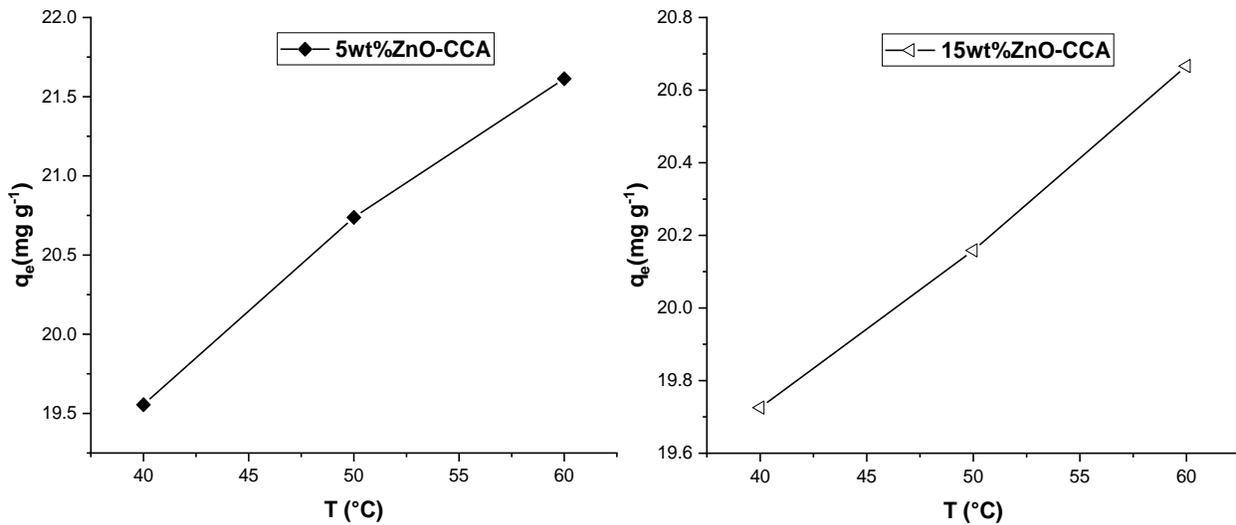


Figure III.24: Influence de température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

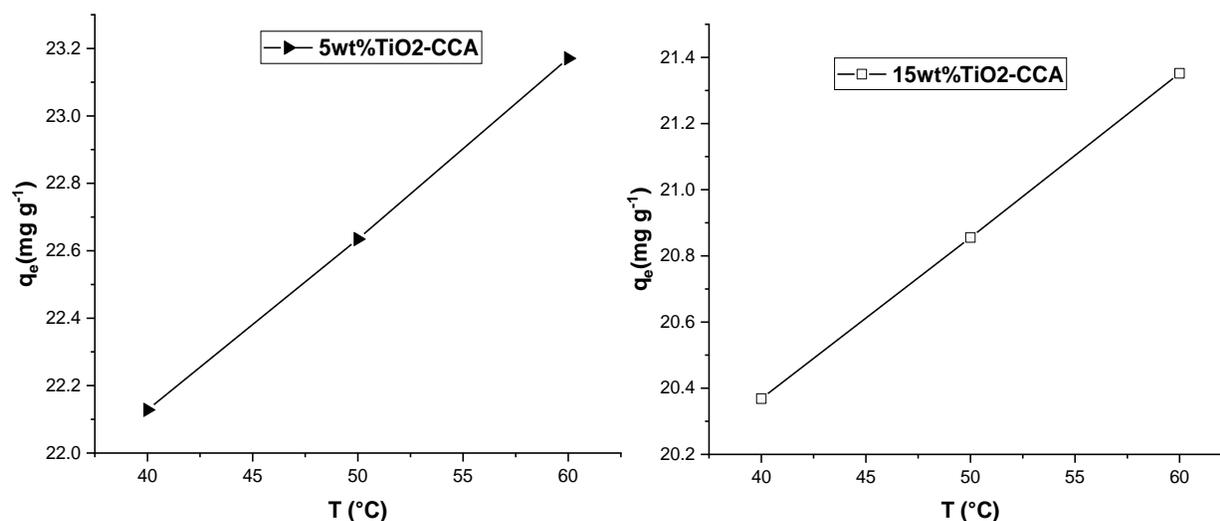


Figure III.25: Influence de température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

On observe que la température a un effet positif sur l'adsorption de colorant et que l'augmentation de température améliore aussi la capacité d'adsorption de colorant par les matériaux. L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans des nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption [20,21] Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants en diminuant la viscosité de la solution. D'après les figures III.23 - III.25 nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour le colorant CV provoque une légère augmentation dans la capacité d'adsorption sur les différents adsorbants à l'équilibre, ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption des colorants cationiques tels que : l'adsorption de violet en cristal, [22] de rouge Congo. [23] et de rouge direct [24].

III.5 Détermination des paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer la variation l'enthalpie ΔH° (pente de la droite) et l'entropie ΔS° (l'ordonnée à l'origine). Les figures III.26 - III.28

représentent les courbes $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du Cristal violet par les adsorbants. Les résultats de calculés des paramètres thermodynamiques par cette méthode sont représentés sur le tableau III.6 [25].

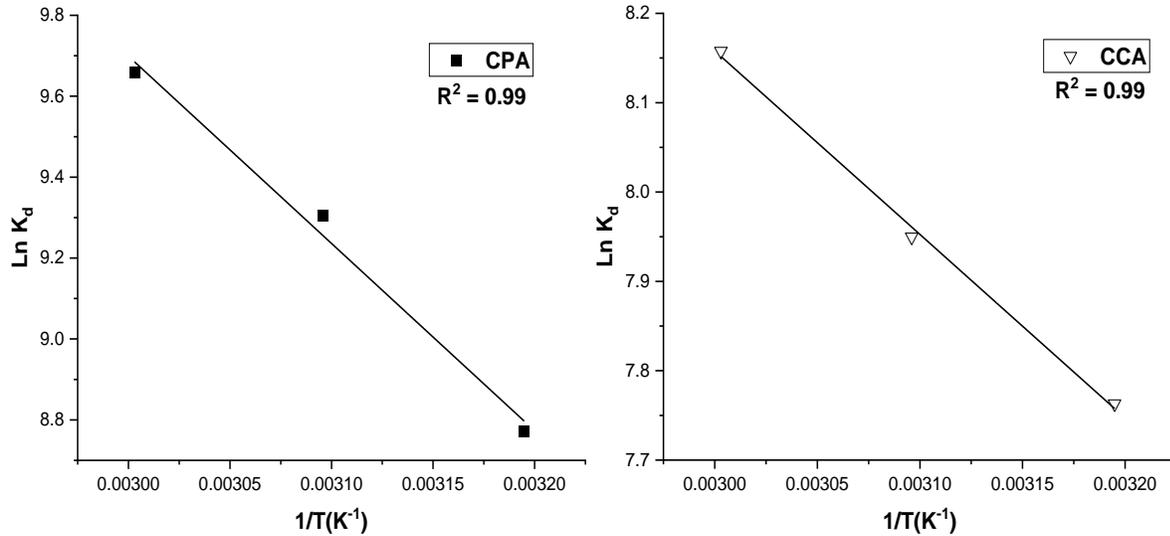


Figure III.26: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA.

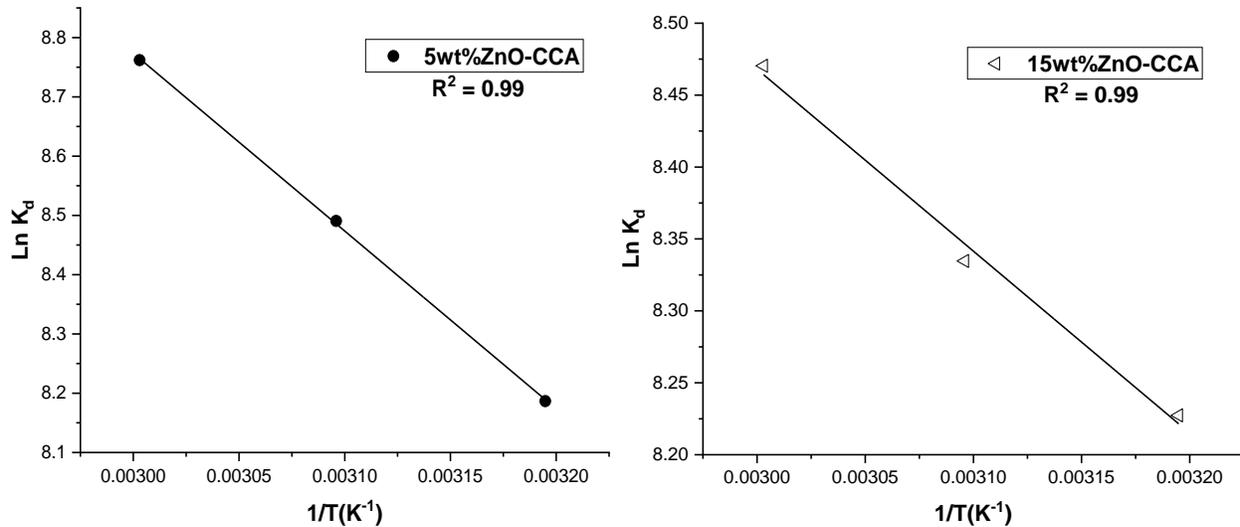


Figure III.27: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15).

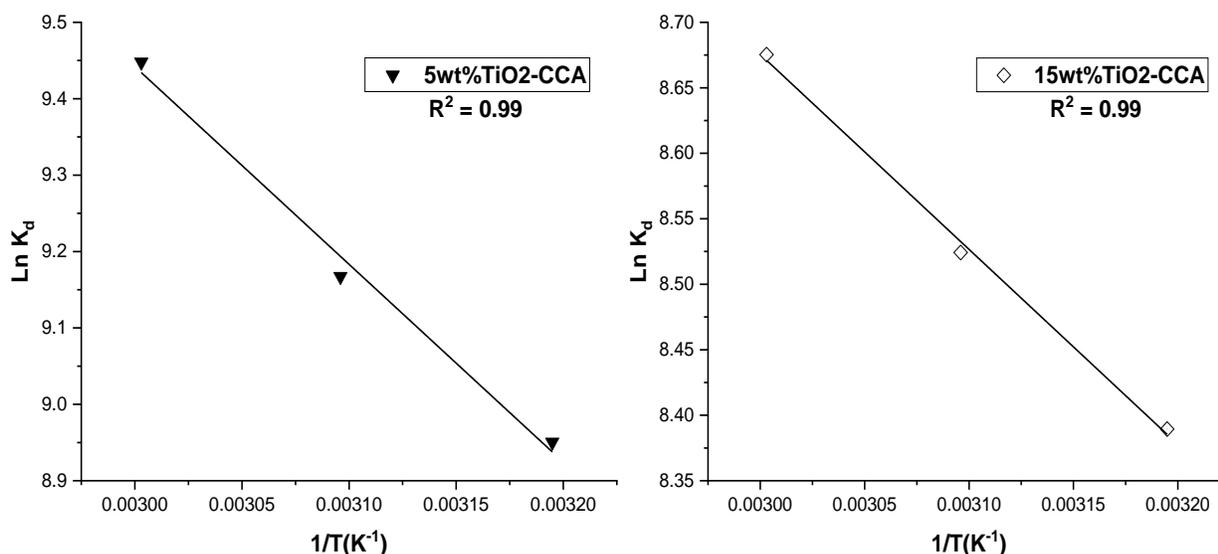


Figure II.28: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15).

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cristal Violet.

Les adsorbants	T(°K)	R ²	ΔH° , kJ mol ⁻¹	ΔS° , kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG° , kJ mol ⁻¹
CPA	313	0,99	38,474	0,196	-22,82
	323				-24,99
	333				-26,74
CCA	313	0,99	17,078	0,119	-20,20
	323				-21,34
	333				-22,58
05wt%ZnO-CCA	313	0,99	24,931	0,147	-21,30
	323				-22,80
	333				-24,25
15wt%ZnO-CCA	313	0,99	10,515	0,102	-21,40
	323				-22,38
	333				-23,45
05wt%TiO ₂ -CCA	313	0,99	21,514	0,143	-23,29
	323				-24,61
	333				-26,15
15wt%TiO ₂ -CCA	313	0,99	12,379	0,109	-21,83
	323				-22,89
	333				-24,01

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ΔG° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de Cristal violet sur les échantillons et de la nature de la physisorption, Les valeurs numériques de ΔG° sont très proches de la plage caractéristique de physisorption qui serait de (0 à -20) kJ mol⁻¹ et sont nettement inférieures à celle de la chimisorption qui serait (-80 à -400) kJ mol⁻¹. Le tableau III.6 montre que lorsque la température augmente, la valeur ΔG° devient plus négative indiquant une augmentation de la capacité d'adsorption avec la température. Les valeurs de ΔH° se situent également dans la plage du processus de physisorption qui serait de (1 à 93) kJ mol⁻¹ [6]. Les valeurs positive de ΔH° indique la nature endothermique du processus d'adsorption ce qui explique l'influence de l'augmentation de température sur l'augmentation de la capacité d'adsorption [26]. L'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution et la bonne affinité des molécules de colorant vis-à-vis les matériaux sont prouvés par les valeurs positives de ΔS° [27]. Les paramètres thermodynamiques du présent processus d'adsorption sont similaires à d'autres travaux [28-30].

III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

III.6.1 Modèles de Langmuir et Freundlich

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [31-33] et pour accéder au meilleur adsorbant dans le but d'une application à grand échelle. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l'énergie des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. L'adsorption du Cristal violet par le différent matériau a été étudiée en fonction de la concentration initiale de colorant CV.

Le paramètre $1/n$ dans le modèle de Freundlich donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Lorsque les valeurs de $1/n < 1$, il est indiqué une adsorption favorable et le processus est physisorption [34,35].

Les valeurs numériques de (K_F , K_L) et de (q_0 , $1/n$) calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite des deux isothermes et sont représentées sur le tableau III.7.

- Le modèle de Langmuir on détermine graphiquement q_0 , K_L en portant $C_e/q_e = f(C_e)$.
- Le modèle de Freundlich on détermine graphiquement K_F , $1/n$ en portant $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.

Les résultats obtenus ont été modélisés en utilisant les deux modèles empiriques de Freundlich et de Langmuir. Les figures III.29 - III.34 montrent que L'adsorption du Cristal violet par les différents adsorbants peut être décrite par le modèle de Langmuir.

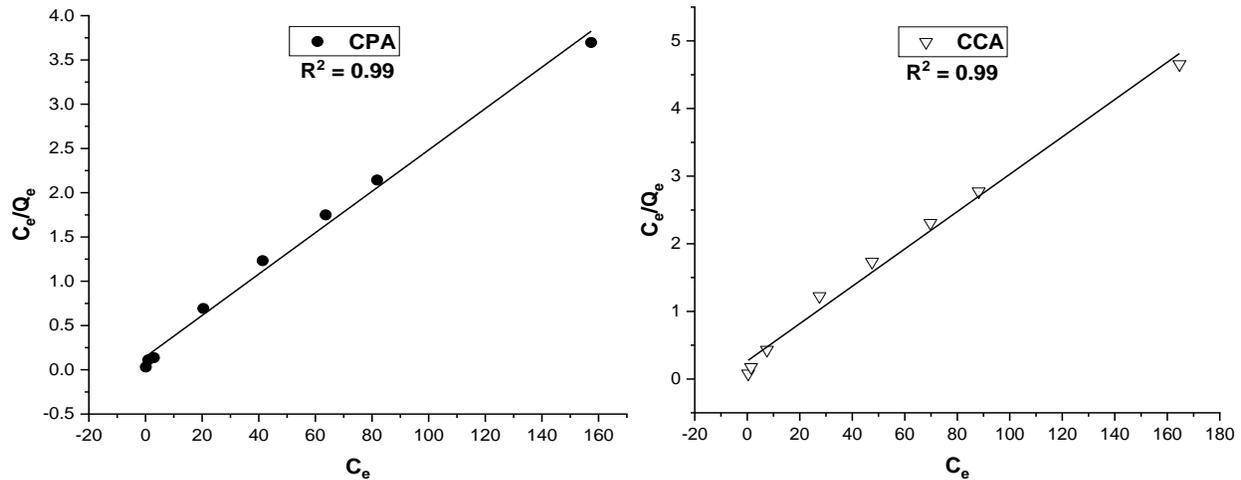


Figure III.29: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA selon le modèle de Langmuir.

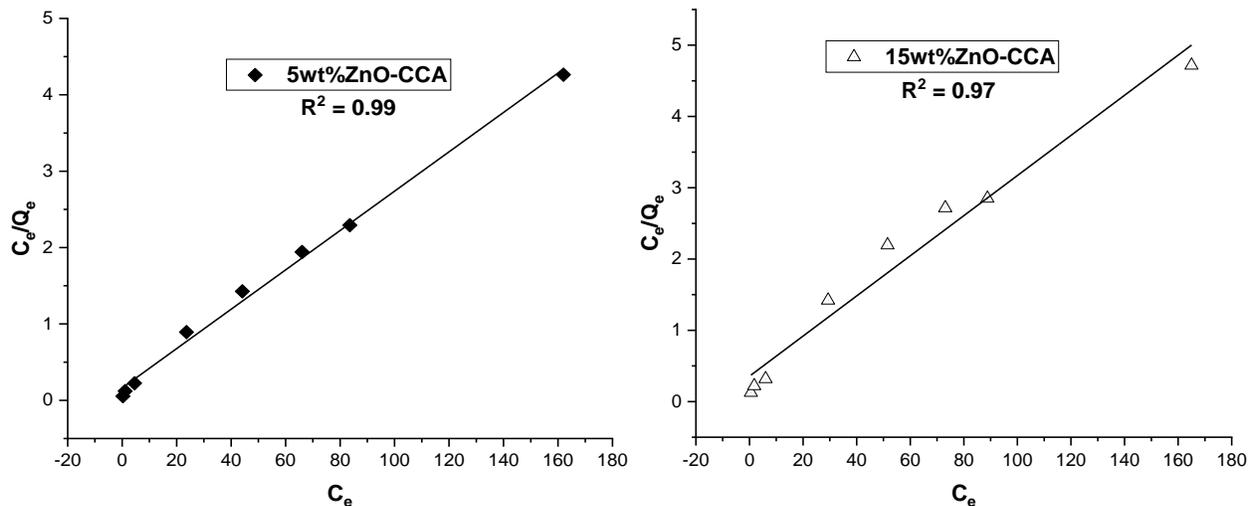


Figure III.30: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15) selon le modèle de Langmuir.

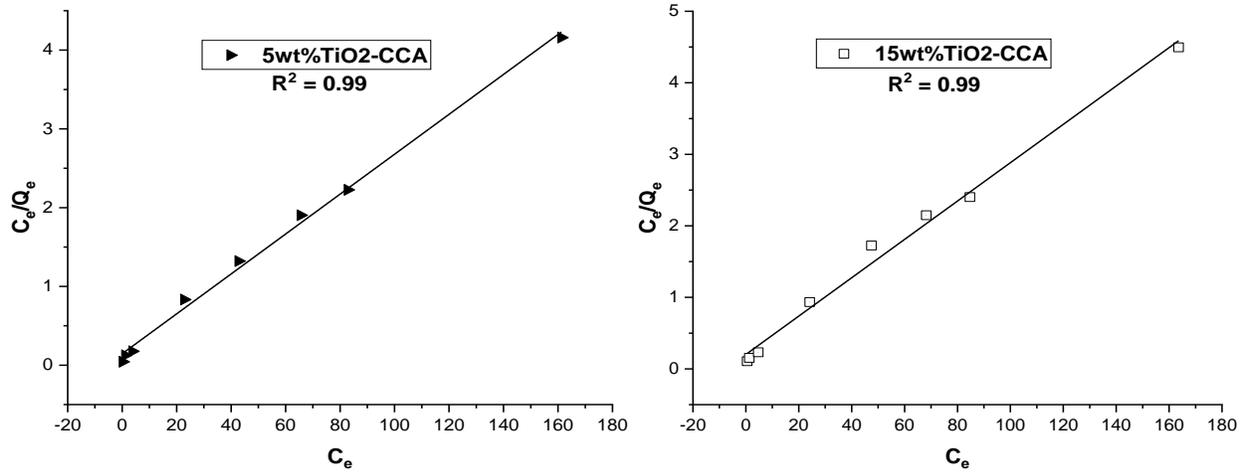


Figure III.31: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15) selon le modèle de Langmuir.

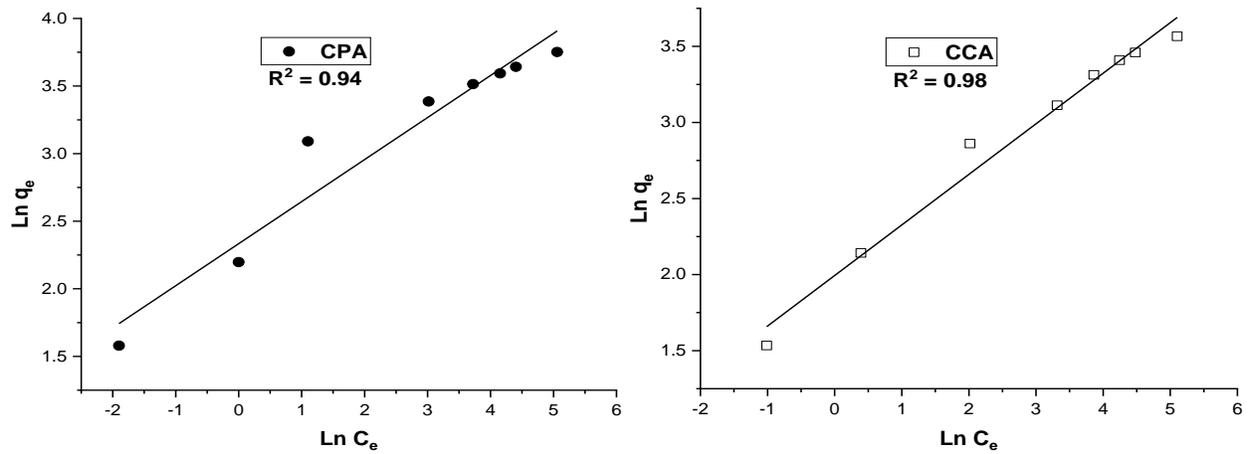


Figure III.32: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par CPA et CCA selon le modèle de Freundlich.

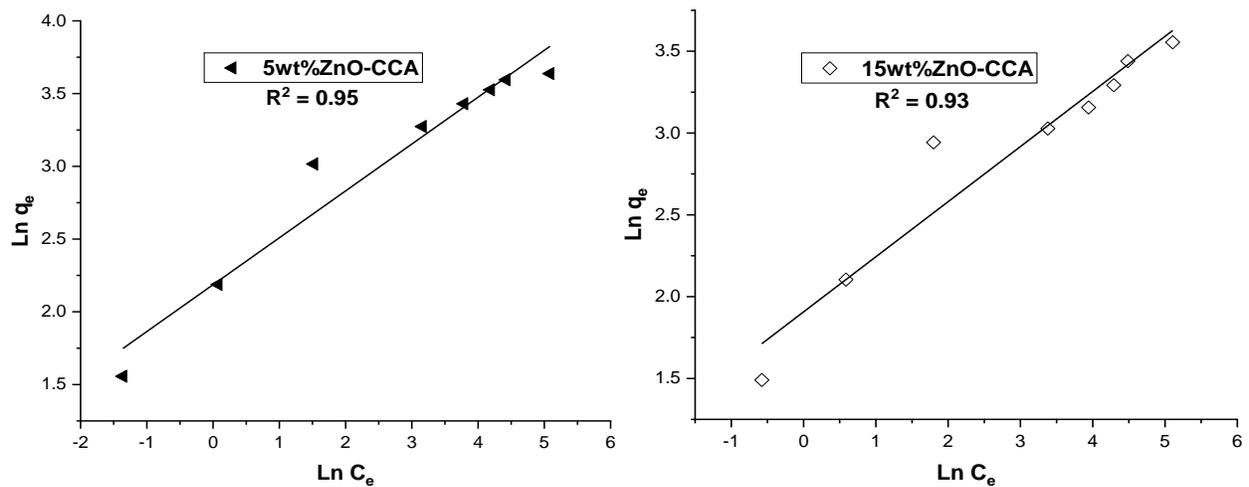


Figure III.33: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15 %) selon le modèle de Freundlich.

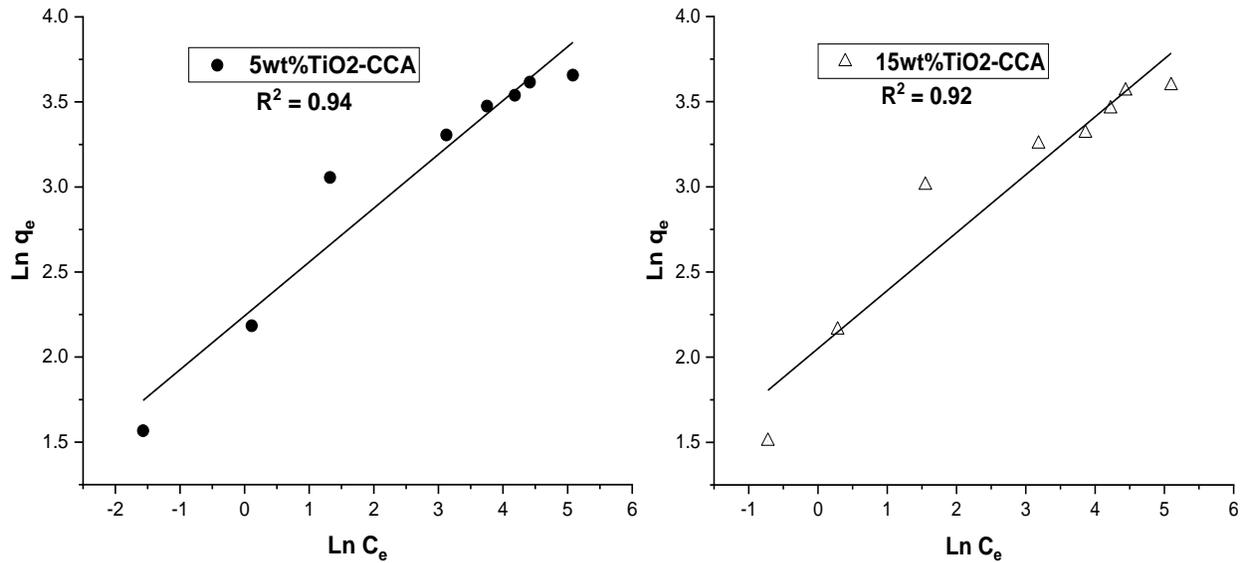


Figure III.34: Isothermes d'adsorption pour l'adsorption du Cristal Violet par Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15 %) selon le modèle de Freundlich.

Tableau III.5: Paramètres isothermes de modèle de Freundlich et Langmuir.

<i>Les adsorbants</i>	<i>Modèle de Langmuir</i>			<i>Modèle de Freundlich</i>		
	q_0	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
<i>CPA</i>	42,735	0,1598	0,99	10,317	0,311	0,94
<i>CCA</i>	36,232	0,1037	0,99	07,345	0,332	0,98
<i>05wt%ZnO-CCA</i>	38,759	0,1592	0,99	08,903	0,322	0,95
<i>15wt%ZnO-CCA</i>	35,461	0,0792	0,97	06,733	0,3368	0,93
<i>05wt%TiO₂-CCA</i>	39,526	0,1743	0,99	09,414	0,3165	0,94
<i>15wt%TiO₂-CCA</i>	37,313	0,1329	0,99	07,775	0,3401	0,92

Les coefficients de corrélation R^2 de Freundlich inférieur à celui du modèle de Langmuir. Ceci indique que l'adsorption de Cristal violet sur les adsorbants suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. On considère que le modèle de Langmuir est l'isotherme approprié pour l'adsorption de Cristal violet sur les différents échantillons. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption, qui indiquent la

répartition homogène des sites actifs uniformes et identiques énergétiquement [36] et la formation d'une couverture monocouche de Cristal violet sur la surface d'adsorbant avec sans interaction entre les molécules d'adsorbat [37,38]. L'échantillon CPA atteint une valeur élevée de capacité d'adsorption est de $42,74 \text{ mg.g}^{-1}$, calculée à partir du modèle de Langmuir.

III.7. Dégradation photocatalytique du Cristal Violet

III.7.1. Dégradation du Cristal violet par le système Xwt. % M_xO_y -CCA (M : Zn, Ti, Cr, V), (X= 5 et 15%).

III.7.1.1 Courbe d'étalonnage du Cristal violet

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance du Cristal violet en fonction de sa concentration a été tracée on figure III.35.

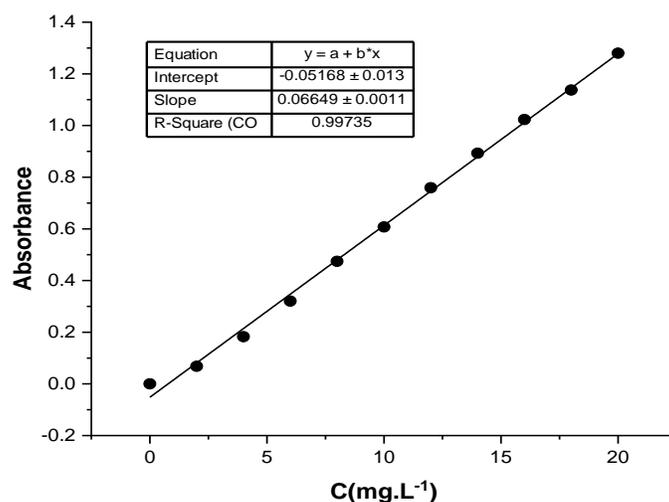


Figure III.35: Courbe d'étalonnage du Cristal violet.

La courbe d'étalonnage est une droite qui passe par l'origine de pente a ($A = a \cdot C + b$), nous avons tracé la courbe pour le colorant CV utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

$$\text{À } t = 0, \quad A_0 = \epsilon \cdot l \cdot C_0 \quad (1)$$

$$\text{Au temps } t: \quad A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2)$$

En faisant le rapport (1) / (2) on trouve :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (3)$$

Où C/C_0 : représente la fraction du Cristal violet restant en solution.

III.7.1.2 Cinétique de dégradation

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique a été réalisée selon l'équation du pseudo-premier ordre et donnée selon la forme linéaire suivante après l'intégration : [39,40]

$$\ln C_0/C = k_{app} \cdot t \quad (4)$$

Le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction de temps (t) est linéaire avec k_{app} présente la constante de vitesse apparente de la réaction du pseudo-premier ordre, C_0 est la concentration initial et C la concentration instantanée.

III.7.1.3 Protocoles expérimentaux

L'absorption de la lumière solaire présente un défi et une importance pour la dégradation photocatalytique des colorants organiques. L'utilisation de la radiation solaire est devenue de plus en plus intéressante dans ces dernières années grâce à son faible coût et présente une énergie renouvelable propre [41]. Les tests photocatalytiques sous l'irradiation solaire ont été réalisés durant le mois de Avril - Mai - juin de 12:00 h à 15:00 h à la région de Béchar (Algérie).

Dans cette étude, l'activité adsorption / photocatalytique a été étudiée pour éliminer le Cristal violet qui était un composé organique toxique dans une solution aqueuse. L'étude du processus d'adsorption a été menée à l'obscurité pendant 60 minutes afin de s'assurer que l'équilibre adsorption-désorption entre la surface du catalyseur et le colorant est établie. La dégradation photocatalytique a été réalisée sous l'irradiation solaire pendant 120 minutes [42-45].

Les expériences de décoloration de la solution de cristal violet ont été étudiées à une température ambiante 25 ± 1 °C et pH à 6,9, dans chaque expérience, une masse de 20 mg de chaque catalyseur ont été ajoutés dans 100 mL d'une solution de cristal violet avec une concentration de 20 mg.L⁻¹.

Les capacités d'adsorption du catalyseur dans une solution de cristal violet ont été mesurées dans l'obscurité à température ambiante. Après cette étape, la même suspension a ensuite été photo-irradiée par la lumière du soleil où l'énergie solaire était de l'ordre de 200 W. La suspension a été soutirée à des intervalles de temps particuliers après des périodes d'adsorption et d'irradiation, puis centrifugée à 4000 rpm pendant 10 min afin de séparer les particules de catalyseur en suspension, le surnageant récupéré est analysé en absorbance à λ_{max} 583 nm de cristal violet à l'aide d'un spectroscopie UV-Visible.

III.7.1.4 Comparaison entre photolyse directe et photocatalyse du Cristal violet

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du cristal violet dans nos conditions opératoires. A cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ce colorant sous irradiation solaire directe du solution cristal violet en absence et en présence de CCA. Cette étude a été effectuée sur la solution de concentration initiale de 20 mg.L⁻¹ de CV dans les mêmes conditions opératoires utilisées pour la photocatalyse. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.36.

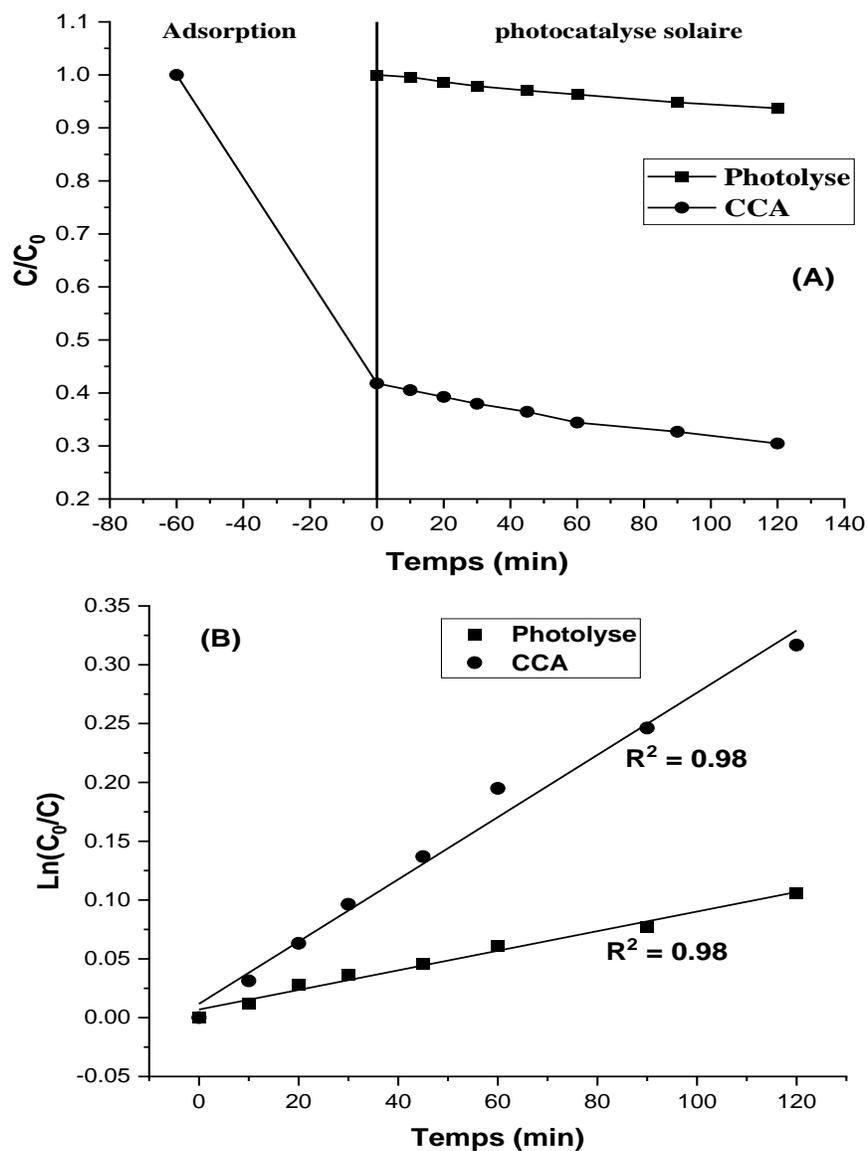


Figure III.36: (A) Décoloration par photolyse directe et photocatalyse du Cristal violet, (B) Cinétique de dégradation, $V=100\text{mL}$, $\text{pH}=6,9$, $[\text{CV}]=20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g.L}^{-1}$.

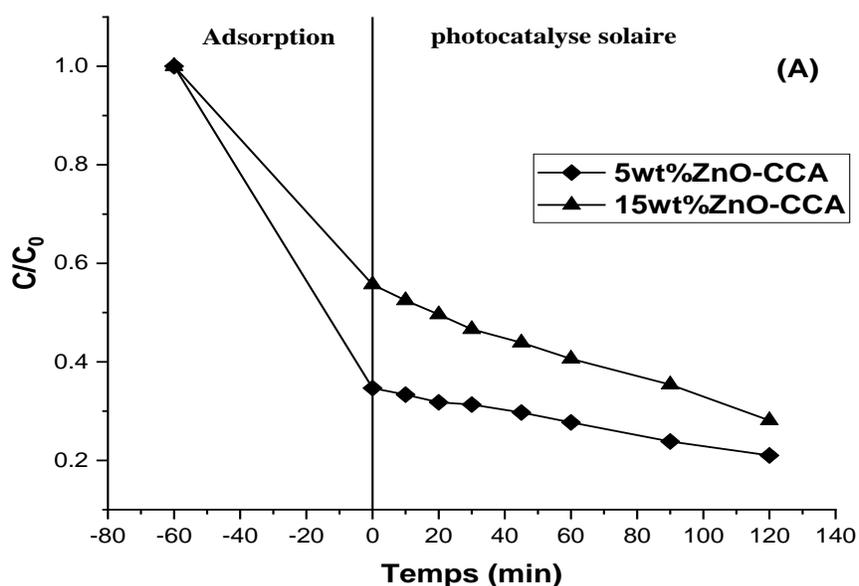
La Figure III.36 (A) montre clairement d'une part l'efficacité du système photocatalytique à dégrader le cristal violet par rapport à la photolyse et d'autre part l'exaltation de la photodégradation du cristal violet en présence de CCA. Les rendements de dégradation par photolyse et photocatalyse en présence de matériaux CCA sont donnés respectivement comme suivant : 6,3 et 27,1 %.

Comme on peut le constater sur la figure III.36 (B), la dégradation du cristal violet suit bien la loi de cinétique du pseudo-premier ordre. La dégradation la plus rapide est observée pour la photocatalyse par rapport à la photolyse avec une constante de vitesse donnés respectivement comme suivant : $k_{CCA} = 0,00268 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{photolyse}} = 5,607\text{E-}4 \text{ min}^{-1}$.

A travers ces résultats, on remarque que la part de la photolyse directe est très faible pour la dégradation du cristal violet. En effet, Les particules de CCA sont à l'origine de cette activation où elles vont absorber les radiations solaires pour donner naissance à des espèces très réactives comme OH^{\bullet} , ayant un pouvoir oxydant très élevé, qui réagissent très rapidement et non sélectivement sur les molécules de cristal violet [46].

III.7.1.5 La dégradation photocatalytique du cristal violet par les différents catalyseurs

La dégradation photocatalytique du cristal violet est effectuée sous l'irradiation solaire pendant 120 minutes et en utilisés des catalyseurs supportés à base d'argile. Nous avons ajouté nos oxydes simples avec des pourcentages massiques différents en tant que phase active qui a un effet positif en agissant comme des promoteurs de l'activité photo-catalytique.



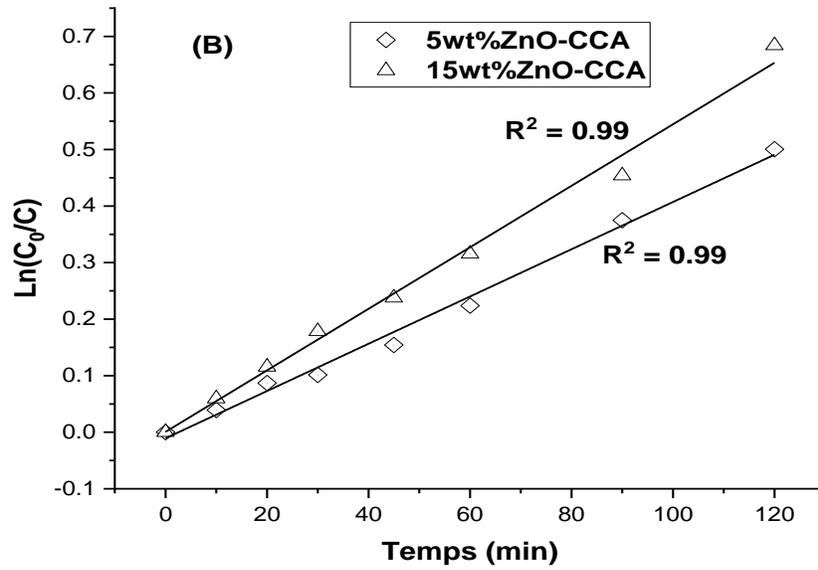
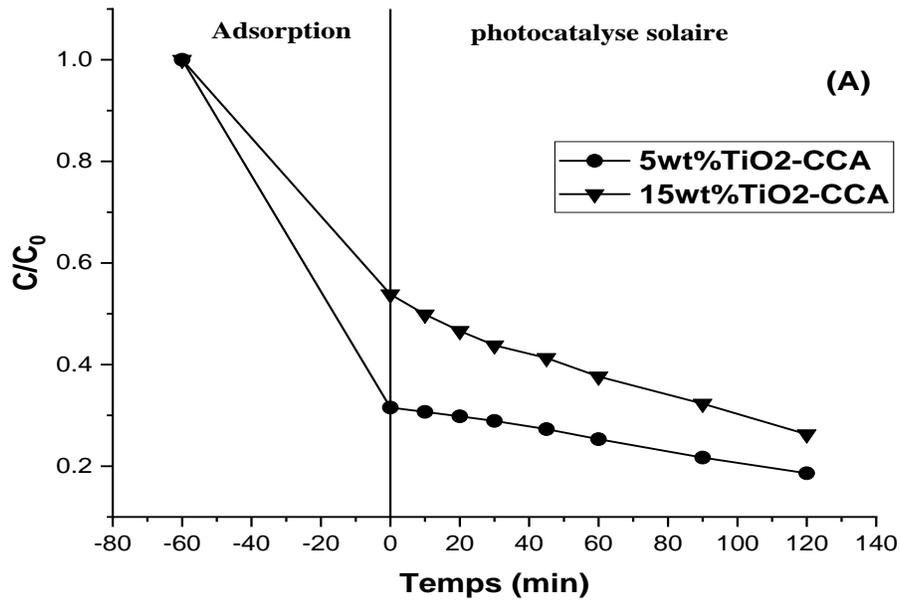


Figure III.37: (A) Décoloration par adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % ZnO-CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation, $V=100\text{mL}$, $\text{pH}=6,9$, $[\text{CV}]=20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g.L}^{-1}$.



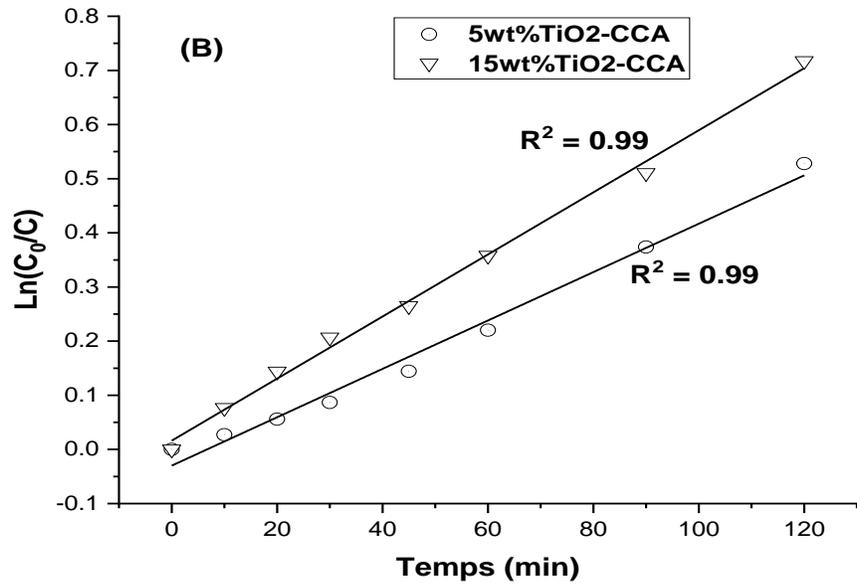
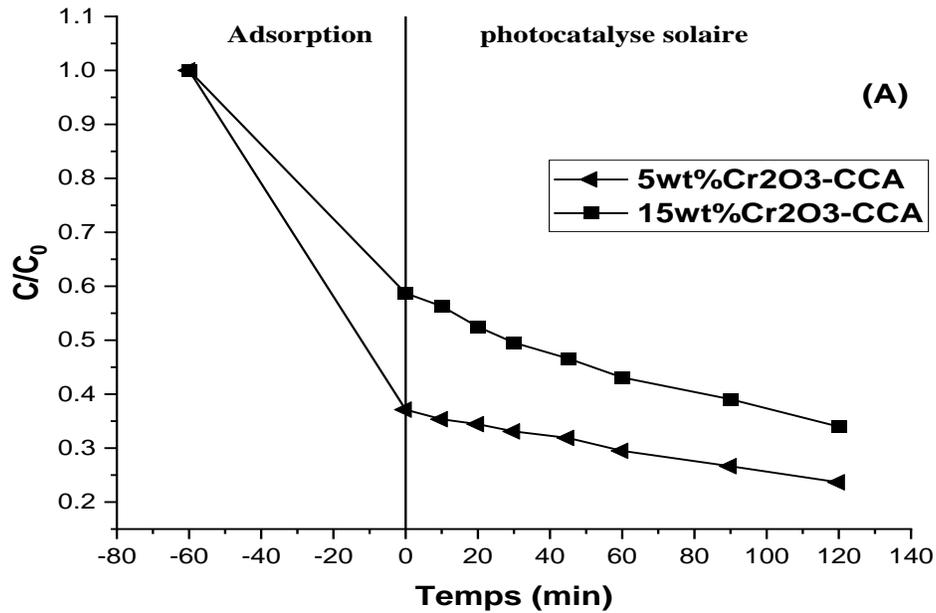


Figure III.38: (A) Décoloration par adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % TiO₂-CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation, V=100mL, pH=6,9, [CV]=20mg.L⁻¹, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹.



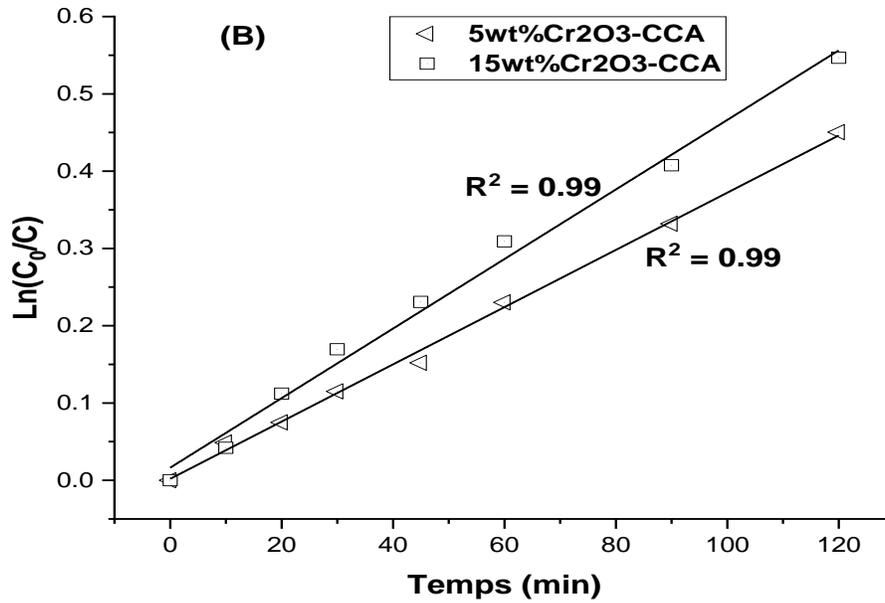
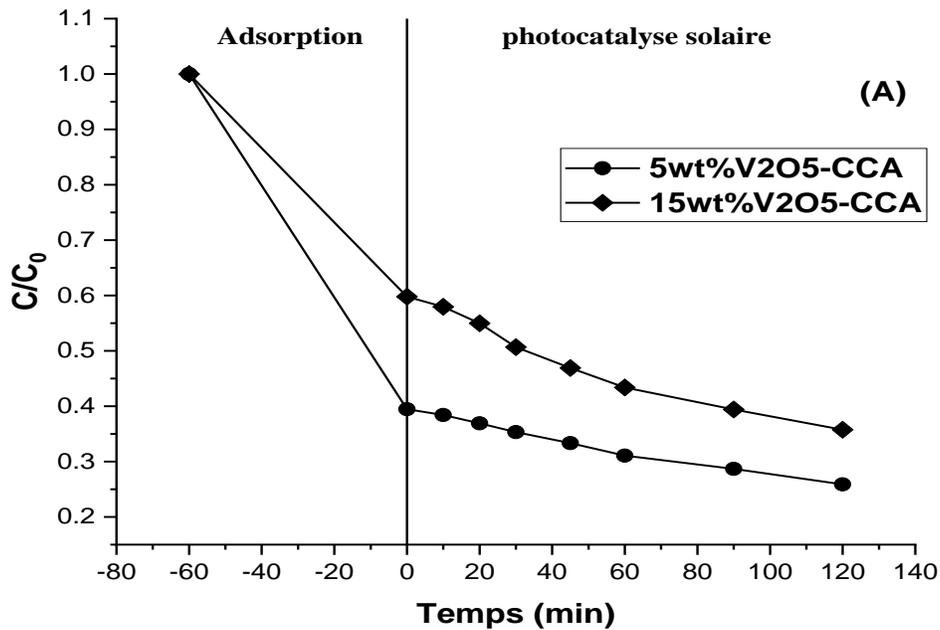


Figure III.39: (A) Décoloration par adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % Cr₂O₃-CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation, V=100mL, pH=6,9, [CV]=20mg.L⁻¹, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹.



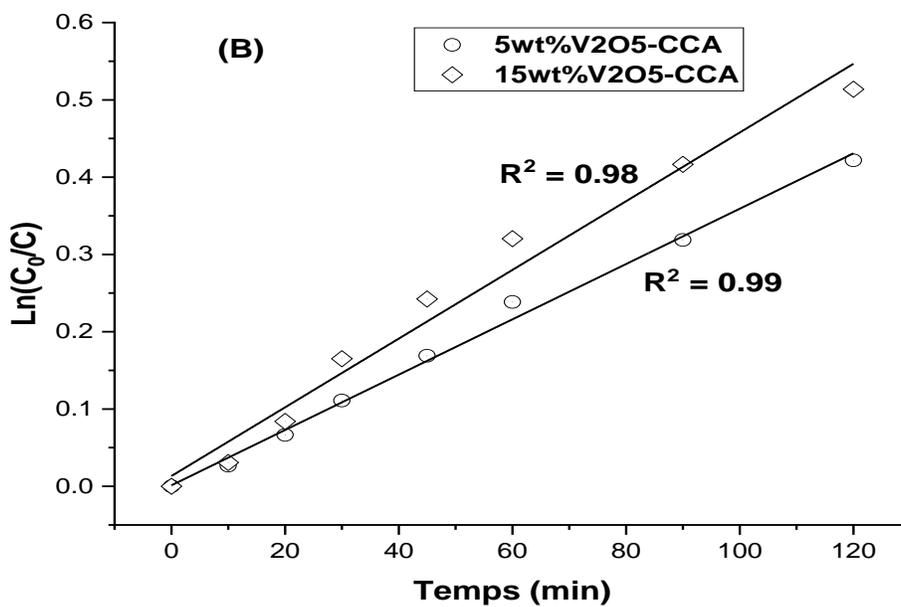


Figure III.40: (A) Décoloration par adsorption / photocatalyse du Cristal violet sur Xwt. % V₂O₅-CCA (X = 5, 15), (B) Cinétique de dégradation, V=100mL, pH=6,9, [CV]=20mg.L⁻¹, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹.

Tableau III.6 : Résultats de dégradation photocatalytique du Cristal violet.

<i>Catalyseurs</i>	<i>k_{app} (min⁻¹)</i>	<i>% Dégradation</i>	<i>R²</i>
<i>Photolyse</i>	0,00056	6,3	0,98
<i>CCA</i>	0,00268	27,1	0,98
<i>05wt%ZnO-CCA</i>	0,00418	39,4	0,99
<i>15wt%ZnO-CCA</i>	0,00544	49,5	0,99
<i>05wt%TiO₂-CCA</i>	0,00447	41	0,99
<i>15wt%TiO₂-CCA</i>	0,00573	51,2	0,99
<i>05wt%Cr₂O₃-CCA</i>	0,0037	36,3	0,99
<i>15wt%Cr₂O₃-CCA</i>	0,0045	42,1	0,99
<i>05wt%V₂O₅-CCA</i>	0,00358	34,4	0,99
<i>15wt%V₂O₅-CCA</i>	0,00444	40,2	0,98

Selon les figures III.37 - III.40 et le tableau III.8, les rendements d'adsorption des différents catalyseurs diminuent avec l'augmentation du pourcentage massique des oxydes simples, par contre les rendements de dégradation augmentent tandis que l'augmentation du pourcentage massique.

Les catalyseurs génèrent des bandes interdites créées par les particules des oxydes simples où les électrons (e^-) et les trous (h^+) sont réagis avec le cristal violet en présence de O_2 et H_2O et par conséquent produisent des radicaux hydroxyles OH^\bullet par oxydation et $O_2^{\bullet-}$ par réduction à la surface des catalyseurs. Ces deux éléments peuvent détruire et minéraliser la molécule du cristal violet en CO_2 , H_2O et en d'autres produits de dégradations [47,48].

La cinétique de dégradation la plus rapide est observée pour les catalyseurs avec des pourcentages massiques de 15% par rapport aux autres catalyseurs de 5%, les rendements de la photocatalyse des matériaux avec les constantes de vitesse apparente sont représentés dans le tableau III.8.

Parmi les catalyseurs synthétisés dans ce travail qui présentent les meilleurs rendements de photodégradation et des valeurs plus élevées des constantes des vitesses sont 15wt% TiO_2 -CCA et 15wt% ZnO -CCA avec des valeurs données respectivement comme suit : 51,2%, $k_{app}=0,00573$ et 49,5%, $k_{app}=0,00544$.

III.7.2 Influence de certains paramètres sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du colorant étudié en présence d'un différent catalyseur, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du Cristal violet étudié comme : la concentration du catalyseur, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, l'ajout du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

III.7.2.1 Effet du pH

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend à la fois de plusieurs paramètres, à savoir la nature des charges de surface portées par le catalyseur, l'état ionique des molécules de colorants, l'adsorption du colorant, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader et aussi de la concentration en radicaux hydroxyles produits. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH de la solution à traiter. Il est donc primordial d'étudier l'influence du pH [49-51].

Le pH est l'un des paramètres les plus importants influençant la dégradation des polluants organiques par la photocatalyse. Pour cela nous avons étudié son influence sur le rendement final de photodégradation du Cristal violet en variant le pH entre $pH=3$, le pH du milieu = 6,8 et $pH=10$. Le pH a été ajusté par addition de HCL (0.1M) pour les milieux acides et par addition de NaOH (0.1M) pour les milieux basiques. Les irradiations solaires ont été réalisées pour des solutions de

concentration initiale en colorant du CV 20 mg.L^{-1} et en présence de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ de nos catalyseurs. Les résultats sont illustrés sur les figures III.41 - III.44 et le tableau III.9 :

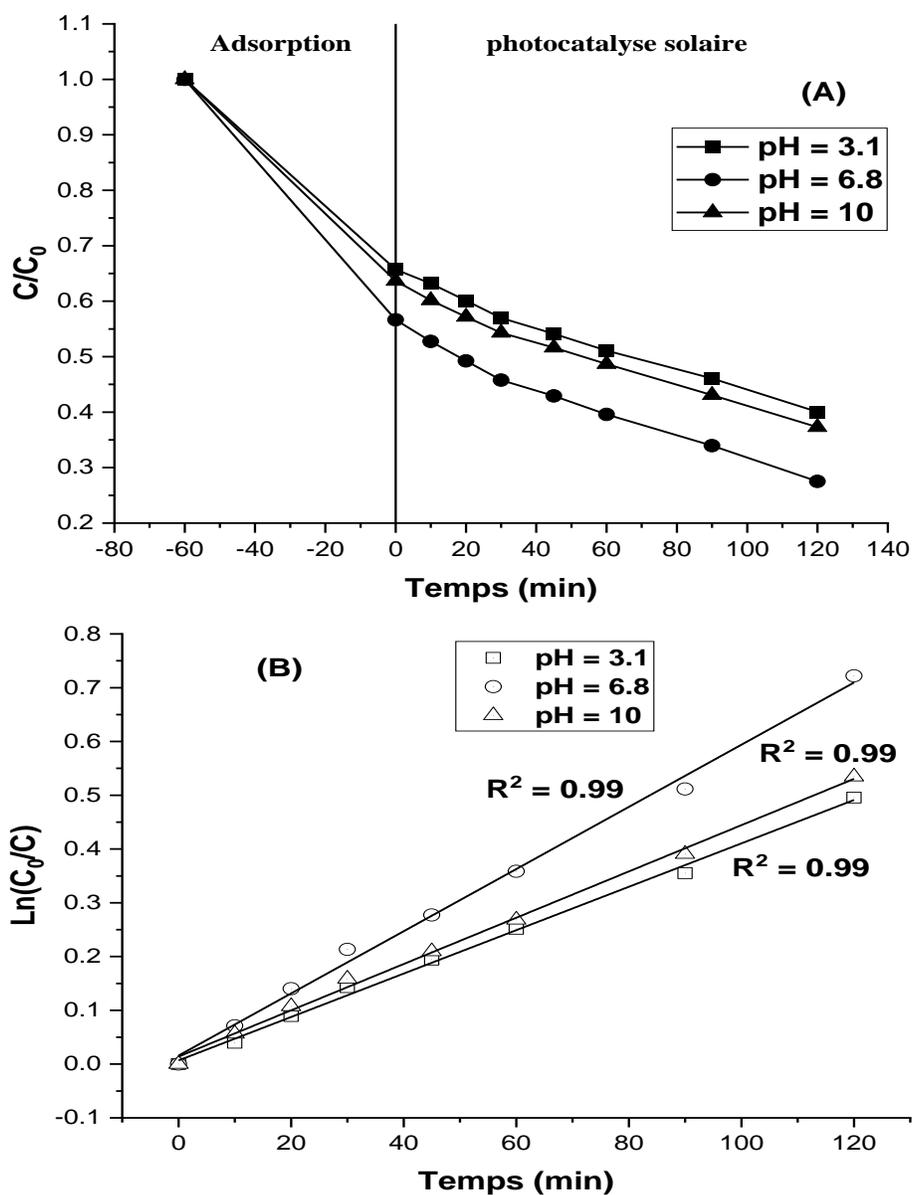


Figure III.41: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% ZnO-CCA, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{CV}]=20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g.L}^{-1}$.

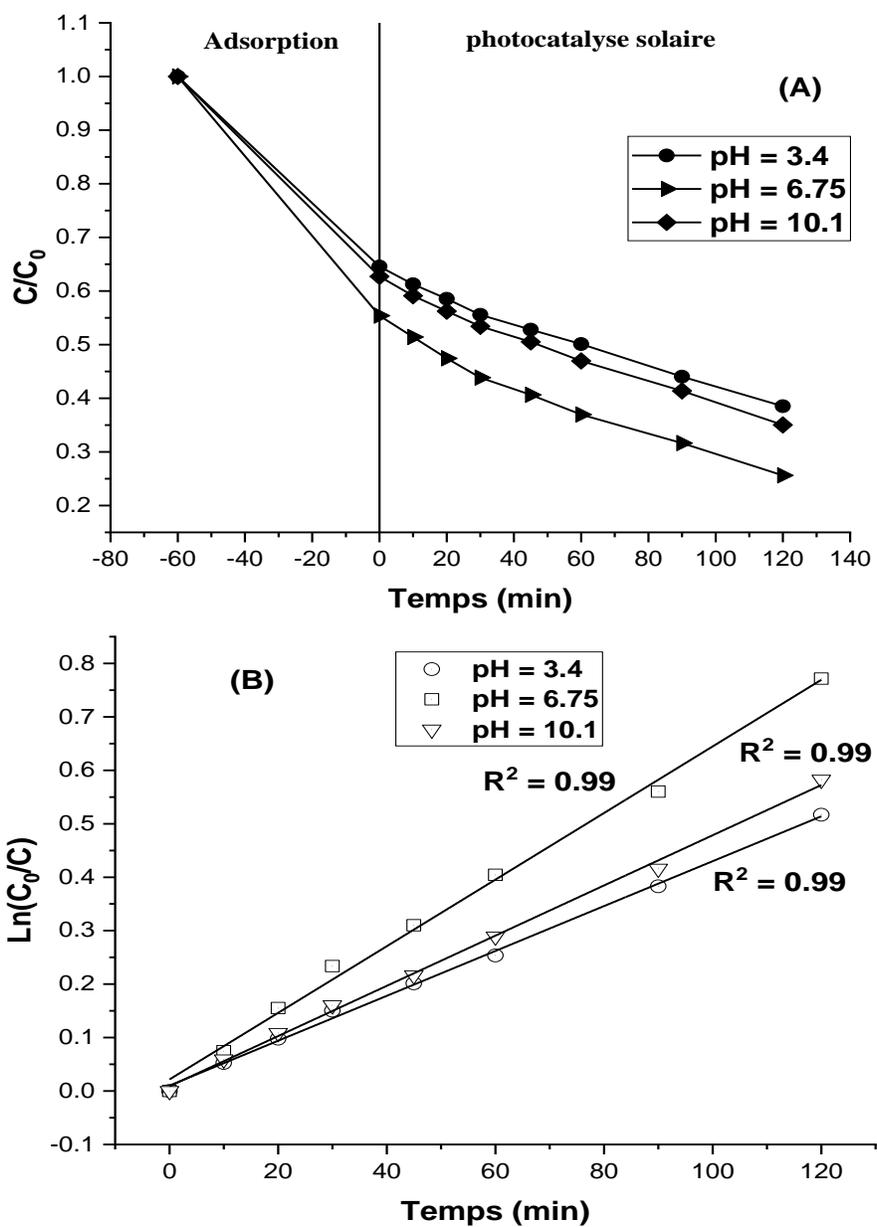


Figure III.42: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% TiO₂-CCA, (B) étude cinétique : V=100mL, [CV]=20mg.L⁻¹, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹.

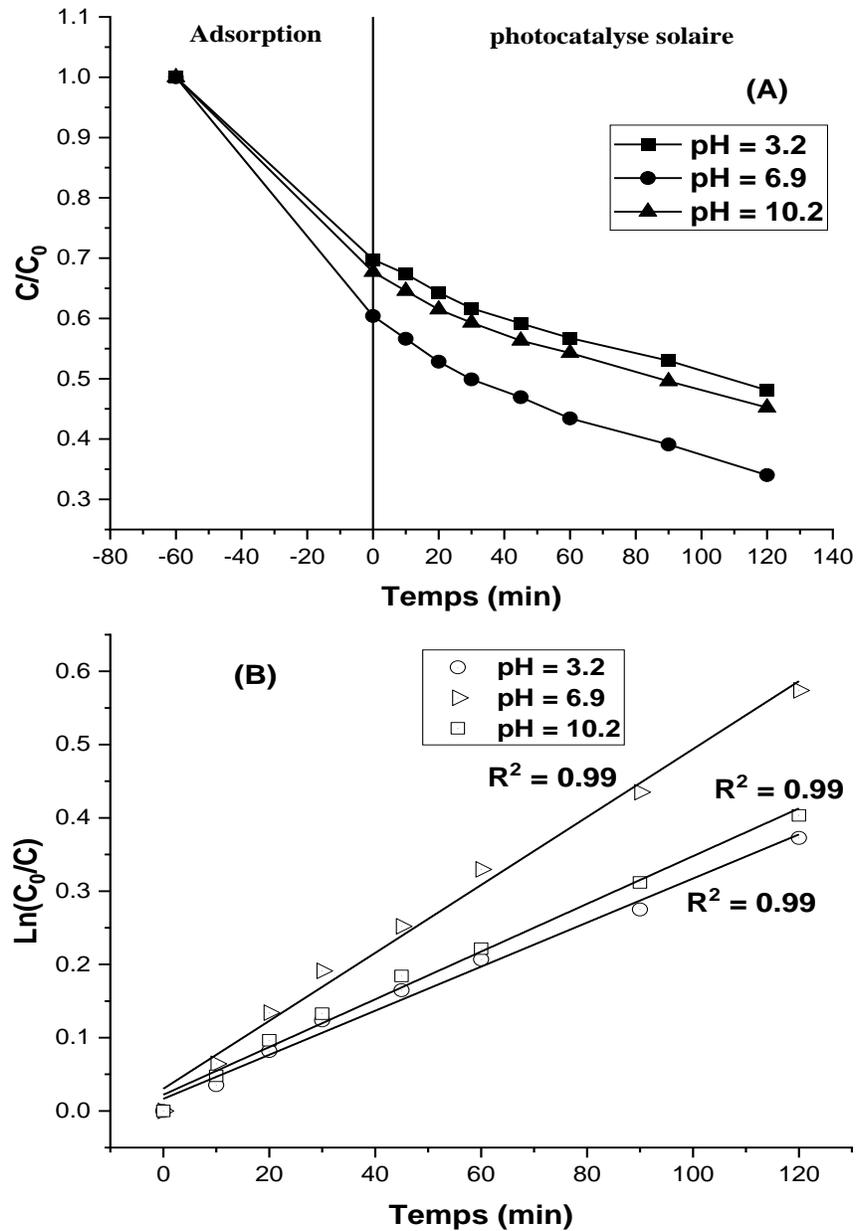


Figure III.43: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% Cr_2O_3 -CCA, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{CV}]=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

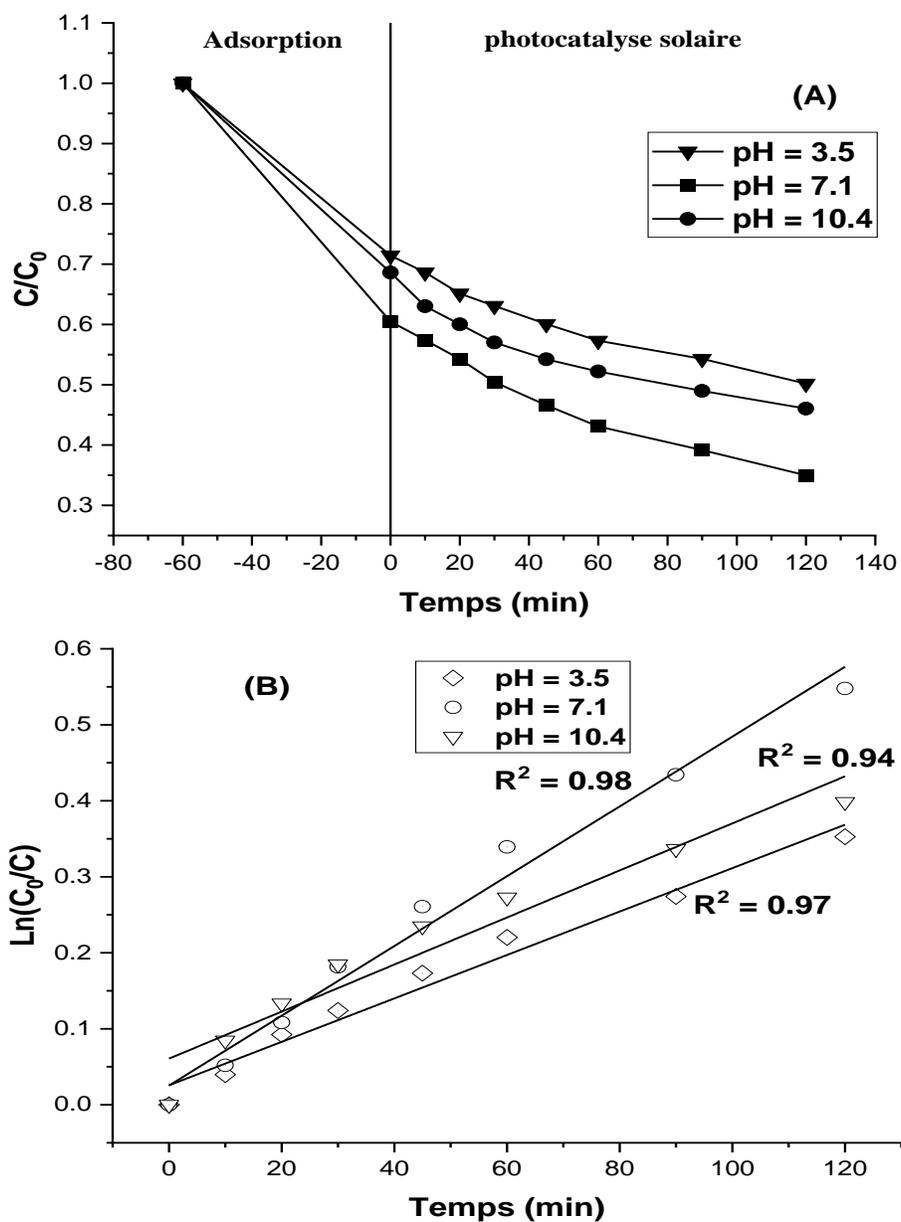


Figure III.44: (A) Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% V₂O₅-CCA, (B) étude cinétique : V=100mL, [CV]=20mg.L⁻¹, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹.

Tableau III.7 : Résultats de l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet.

<i>Catalyseurs</i>	<i>pH</i>	<i>k_{app} (min⁻¹)</i>	<i>% Dégradation</i>	<i>R²</i>
<i>15% ZnO-CCA</i>	3,1	0,0040	39,1	0,99
	6,8	0,0057	51,4	0,99
	10	0,0043	41,4	0,99
<i>15% TiO₂-CCA</i>	3,4	0,0042	40,4	0,99
	6,75	0,0062	53,8	0,99
	10,1	0,0047	44,1	0,99
<i>15% Cr₂O₃-CCA</i>	3,2	0,0030	31,1	0,99
	6,9	0,0046	43,7	0,99
	10,2	0,0032	33,2	0,99
<i>15% V₂O₅-CCA</i>	3,5	0,0028	29,7	0,97
	7,1	0,0045	42,2	0,98
	10,4	0,0031	32,9	0,94

Comme on peut l'observer dans les résultats expérimentaux, les meilleurs taux de dégradations sont obtenus à pH du milieu et diminue en milieu acide et alcalin. La diminution du taux de dégradation à pH acide, peut être due au fait qu'à cette valeur de pH il y a une forte production de radicaux hydroxyles, qui se recombinaient pour former du H₂O₂ et ne réagissent pas avec le cristal violet (la réaction de recombinaison des $\cdot\text{OH}$ étant plus rapide que la réaction entre $\cdot\text{OH}$ et le colorant CV) [52]. Le peroxyde d'hydrogène peut également réagir avec le radical $\cdot\text{OH}$, produisant un effet inhibiteur sur la décoloration, et comme le montrent les résultats, il y a également une diminution du rendement à pH 10. On peut suggérer qu'à des concentrations élevées de HO⁻, HO₂[•] peuvent se former. La réactivité de ces radicaux avec le polluant organique est inférieure à celle des radicaux $\cdot\text{OH}$ [53].

D'autre part, la dégradation photo-catalytique dépend en grande partie de la charge superficielle du catalyseur $\text{pH}_{\text{PZC}}=5,9$ et de la constante de dissociation du colorant $\text{pK}_a=7,7$, donc le catalyseur et le colorant sont chargés positivement à pH acide, alors qu'ils sont chargés négativement lorsque le pH est alcalin. Par conséquent, cela entraîne une répulsion électrostatique entre le colorant et la surface du catalyseur, qui se traduit par une diminution du rendement de dégradation. On peut

déduire que la dégradation efficace et favorable de cristal violet a pH est d'environ 6,8 pour tous les catalyseurs utilisés dans ces expériences. [54,55].

III.7.2.2 Effet de la masse du catalyseur

Afin d'évaluer son efficacité pour la dégradation du cristal violet, nous avons utilisé en variant sa concentration de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et il été étudié pour une concentration initiale de colorant 20 mg.L^{-1} . Les résultats représentent sur les figures III.45 - III.48 et le tableau III.10.

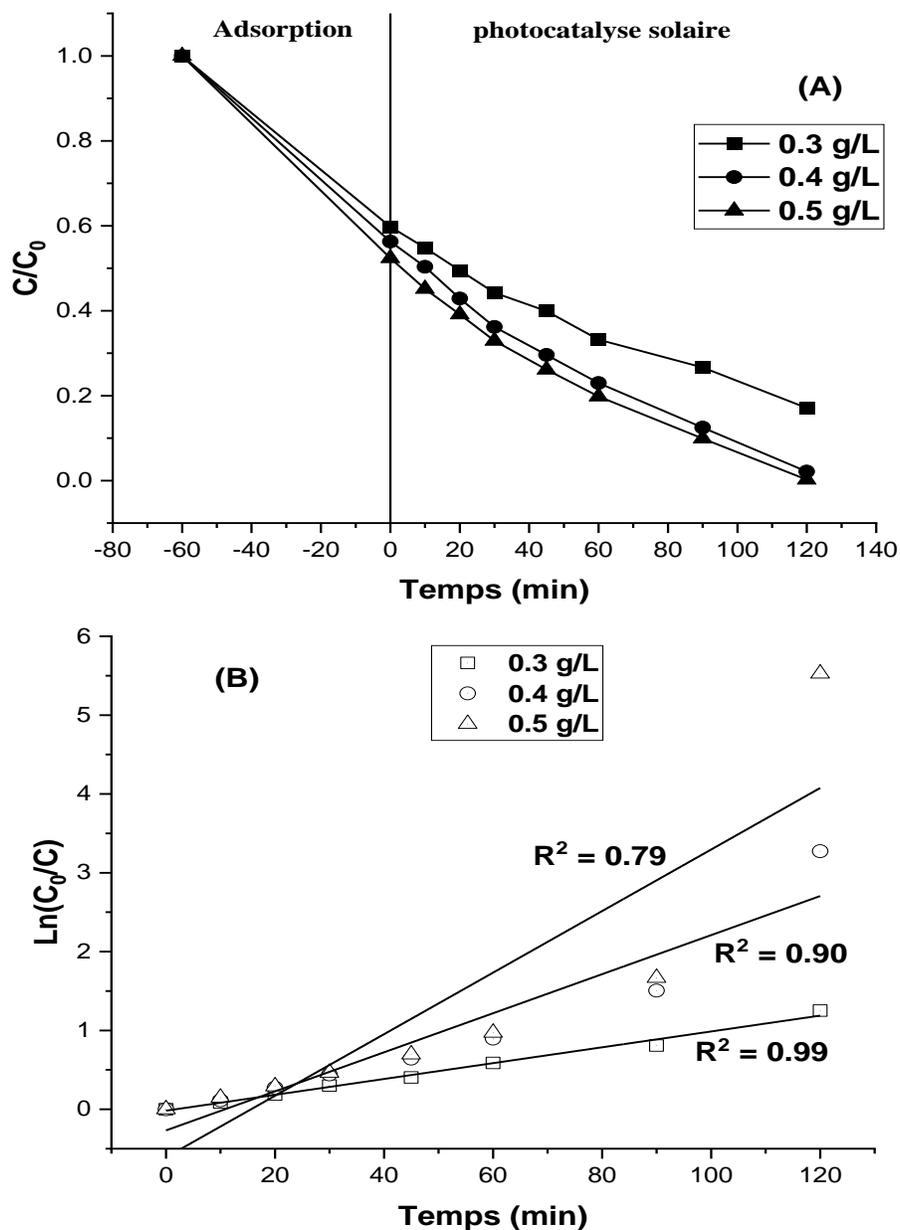


Figure III.45: (A) Effet de la masse de 15% ZnO-CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[CV]=20\text{mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,8$.

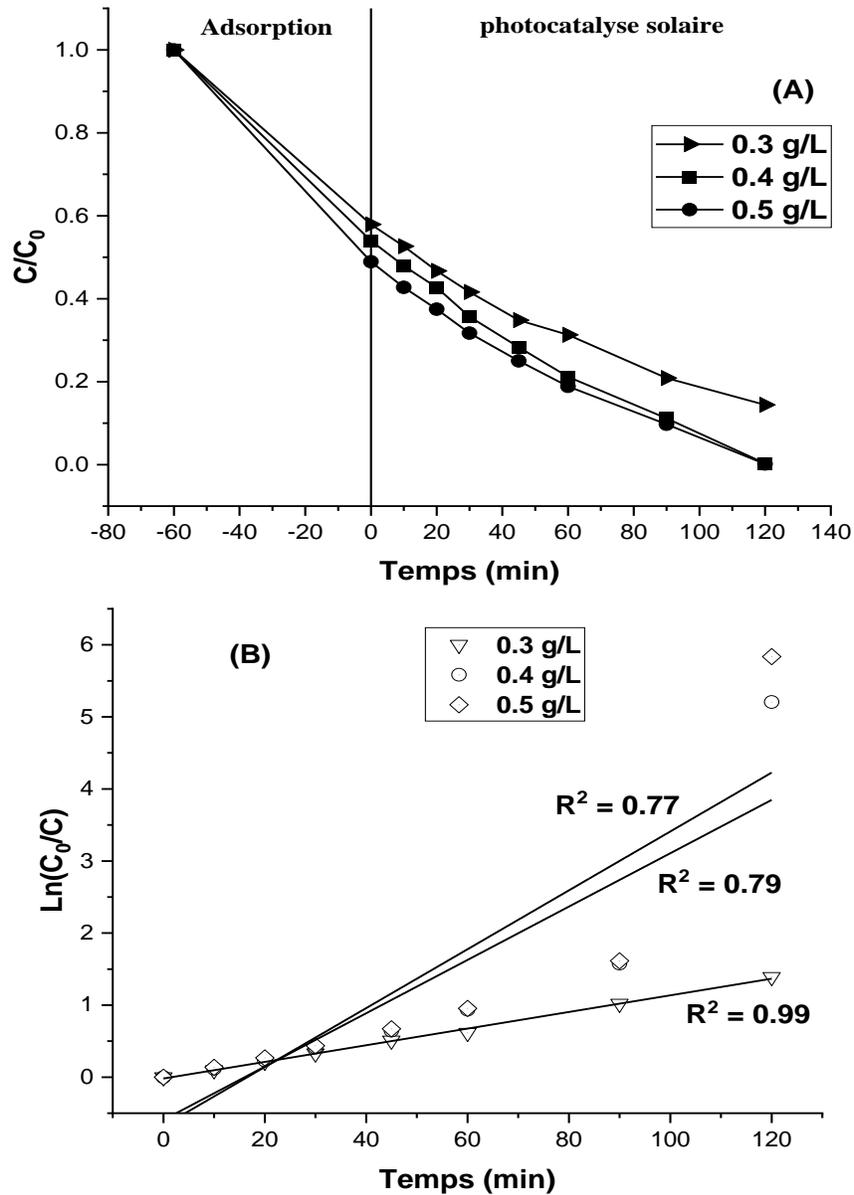


Figure III.46: (A) Effet de la masse de 15% $\text{TiO}_2\text{-CCA}$ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{CV}]=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,8$.

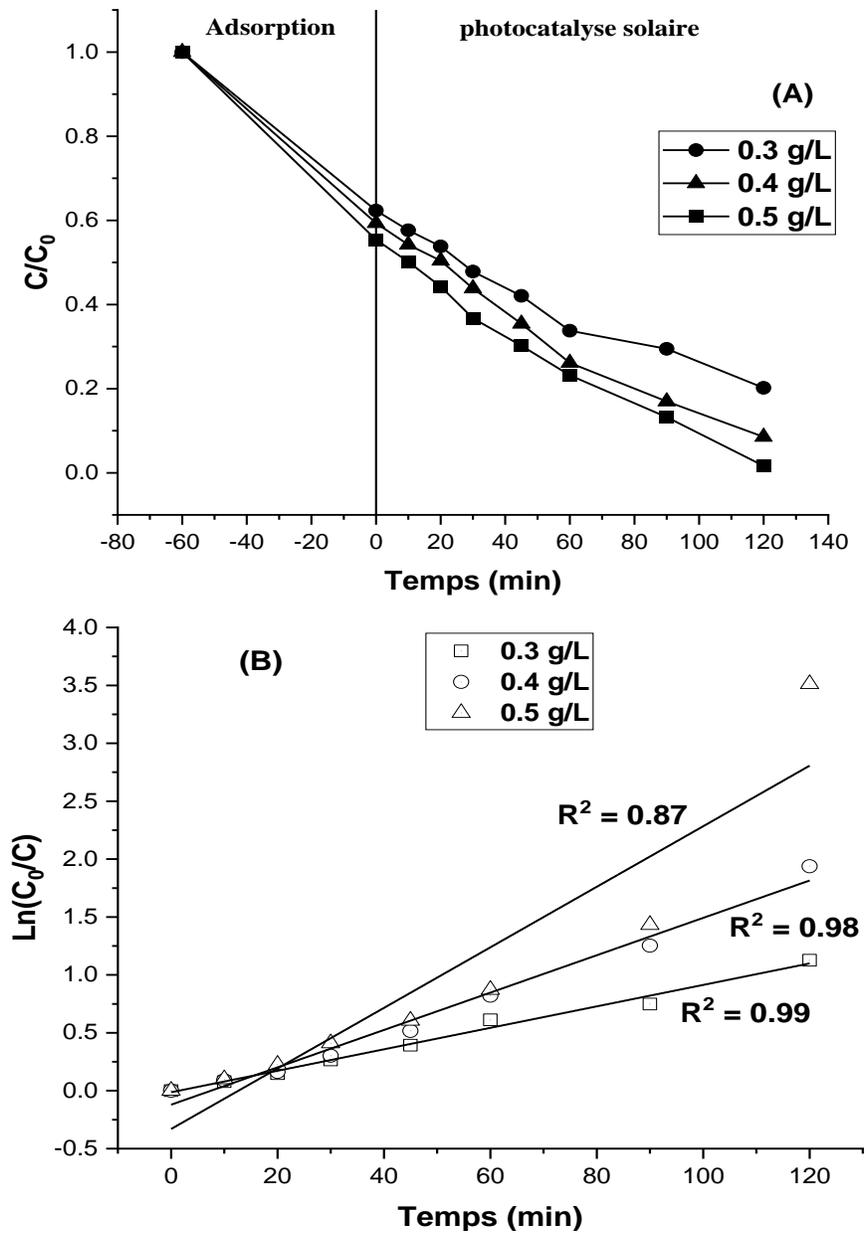


Figure III.47: (A) Effet de la masse de 15% Cr₂O₃-CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique : V=100mL, [CV]=20mg.L⁻¹, pH=6,8.

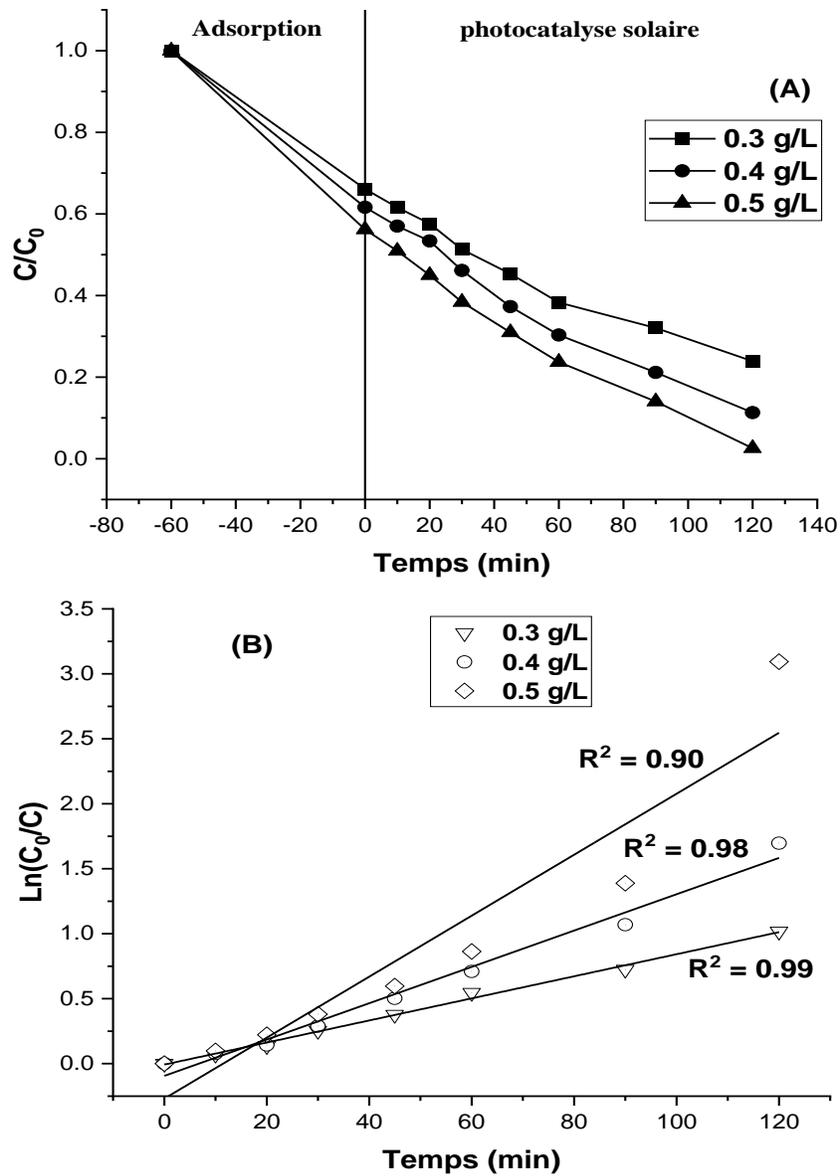


Figure III.48: (A) Effet de la masse de 15% V₂O₅-CCA sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet, (B) étude cinétique : V=100mL, [CV]=20mg.L⁻¹, pH=6,8.

Tableau III.8 : Résultats de l'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet.

<i>Catalyseurs</i>	<i>[Catalyseur] (g.L⁻¹)</i>	<i>k_{app} (min⁻¹)</i>	<i>% Dégradation</i>	<i>R²</i>
15% ZnO-CCA	0,3	0,010	71,4	0,99
	0,4	0,0247	96,2	0,90
	0,5	0,0390	99,6	0,79
15% TiO₂-CCA	0,3	0,0115	75,1	0,99
	0,4	0,0370	99,4	0,79
	0,5	0,0408	99,7	0,77
15% Cr₂O₃-CCA	0,3	0,0092	67,6	0,99
	0,4	0,0161	85,6	0,98
	0,5	0,0261	97,1	0,87
15% V₂O₅-CCA	0,3	0,0085	63,8	0,99
	0,4	0,0139	81,7	0,98
	0,5	0,0234	95,5	0,90

D'après ces résultats il est montré que le rendement de dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur atteignant 99 % de dégradation à 0,5 g.L⁻¹ après 120 minutes d'irradiation solaire pour la majorité des catalyseurs, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la surface du photocatalyseur au contact de la lumière UV-visible de soleil, et augmente par la suite la quantité des radicaux hydroxyles formés lors de l'irradiation [56].

Cette augmentation est observée jusqu'à une concentration d'environ 0,5 g.L⁻¹ puis pour des concentrations de catalyseur plus élevées, on constate qu'aucun effet positif sur la vitesse n'est observé. On peut déduire que la concentration optimale déterminée est d'environ 0,5 g.L⁻¹. Ce fait s'explique par l'augmentation du nombre des particules de catalyseur, par celle du nombre de photons absorbés et aussi par le nombre de molécules de polluant adsorbé. Par ailleurs, il convient de signaler que l'agrégation des particules, peut réduire également l'activité catalytique [57].

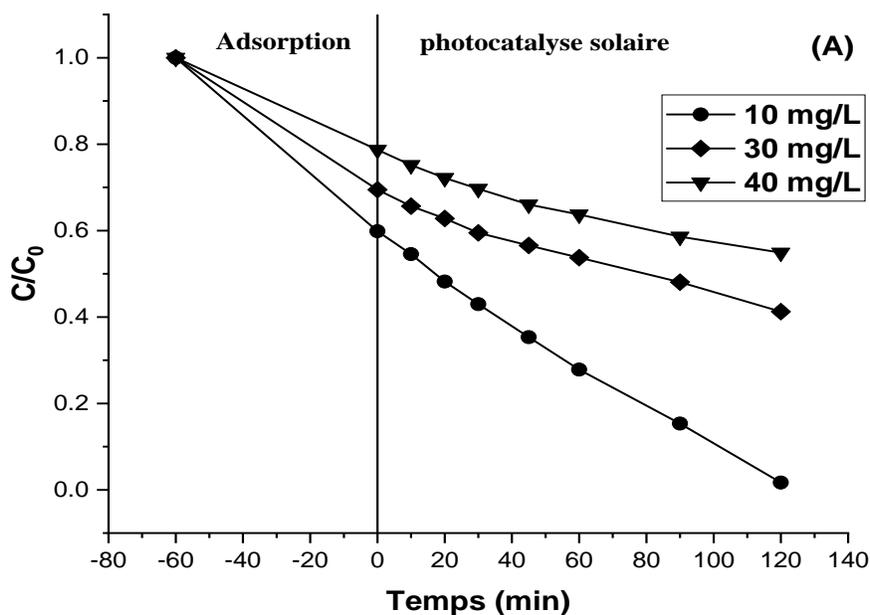
Une étude cinétique a été réalisée sous les mêmes conditions opératoires. Les résultats de la tableau III.10 montrent une dégradation suivant une loi cinétique du pseudo-premier ordre avec des constantes de vitesse plus élevées pour la concentration du catalyseur plus élevée donnant la meilleure dégradation photocatalytique de cristal violet à [catalyseur]= 0,5 g.L⁻¹.

Néanmoins, une dose élevée du catalyseur, peut affecter la diffusion légère dans la solution, entraînant ainsi une diminution de sa photoactivité ainsi que celle du taux de décoloration. La concentration de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, a donc été considérée comme une concentration optimale [58].

III.7.2.3 Effet de la concentration du colorant

Les procédés de traitement des eaux et le taux de dégradation par photocatalyse dépend également de la concentration du colorant, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre, étant donné que les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau utilisée par l'industrie textile persistent dans la gamme de 10 à 50 mg.L^{-1} [59,60].

Le but de cet essai est d'abord d'analyser l'influence de la concentration initiale de cristal violet en solution aqueuse et de faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine part du rayonnement solaire peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le catalyseur, il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant. Pour cela, différentes concentrations initiales de ce dernier utilisées varient de 10 mg.L^{-1} à 40 mg.L^{-1} avec une concentration de catalyseurs $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ à température ambiante. Les résultats expérimentaux sont représentés dans les figures III.49 - III.52 et le tableau III.11.



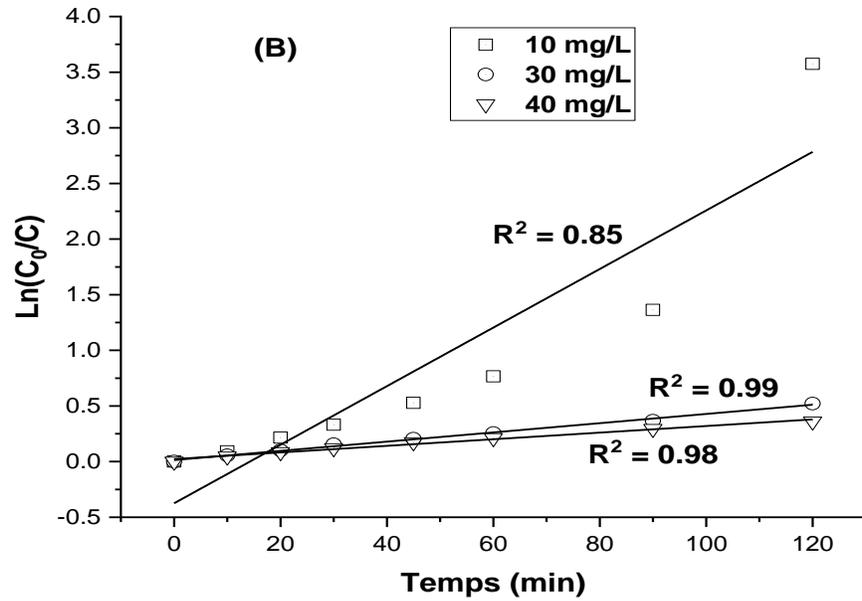
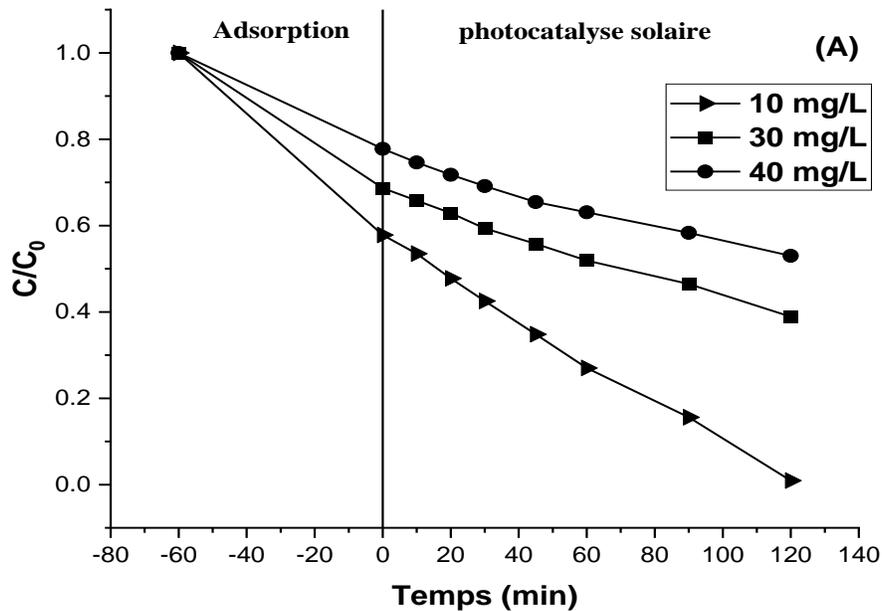


Figure III.49: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% ZnO-CCA, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,8$.



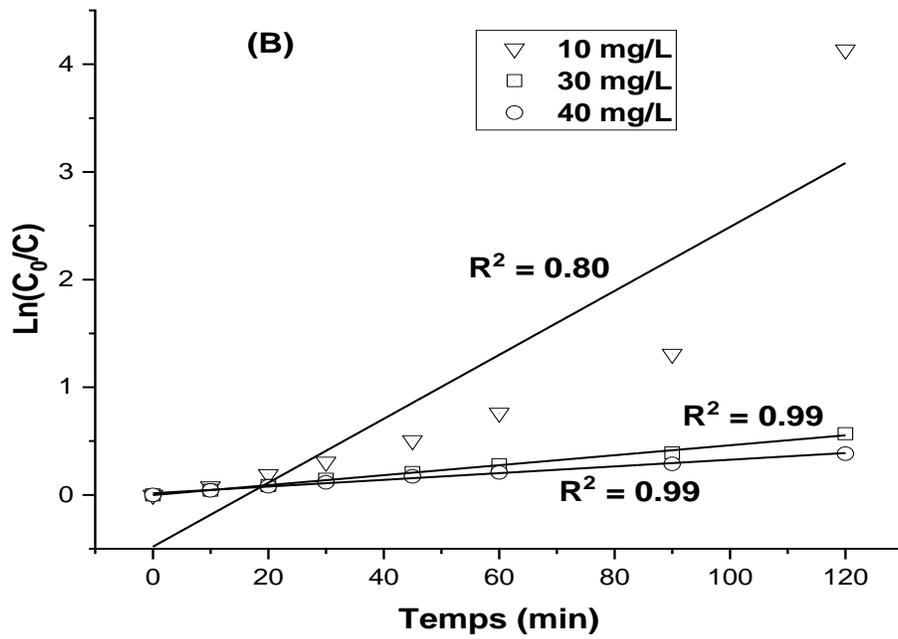
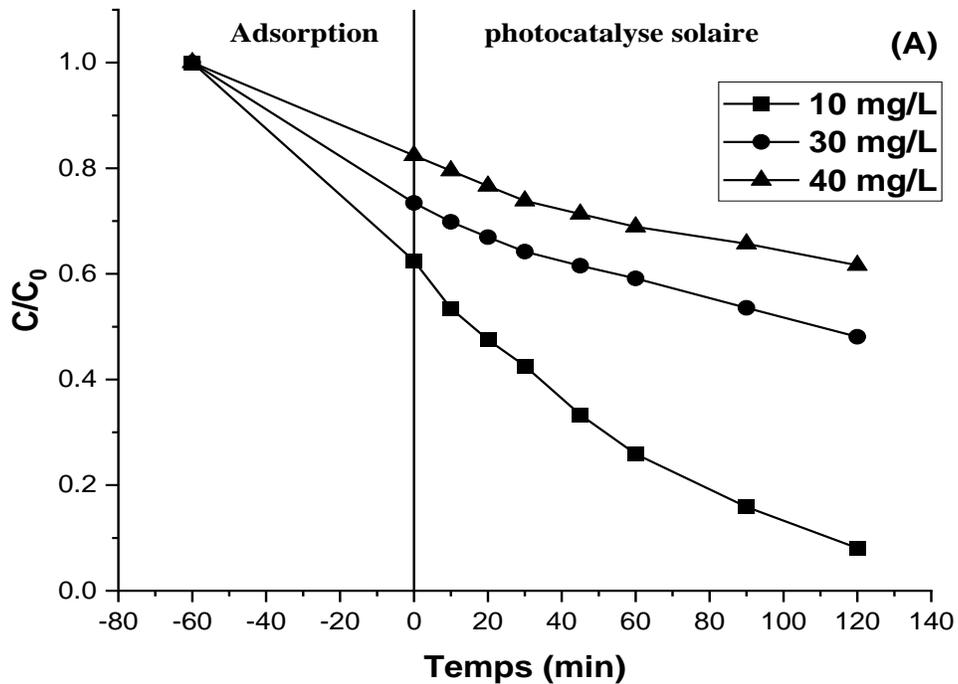


Figure III.50: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% $\text{TiO}_2\text{-CCA}$, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,8$.



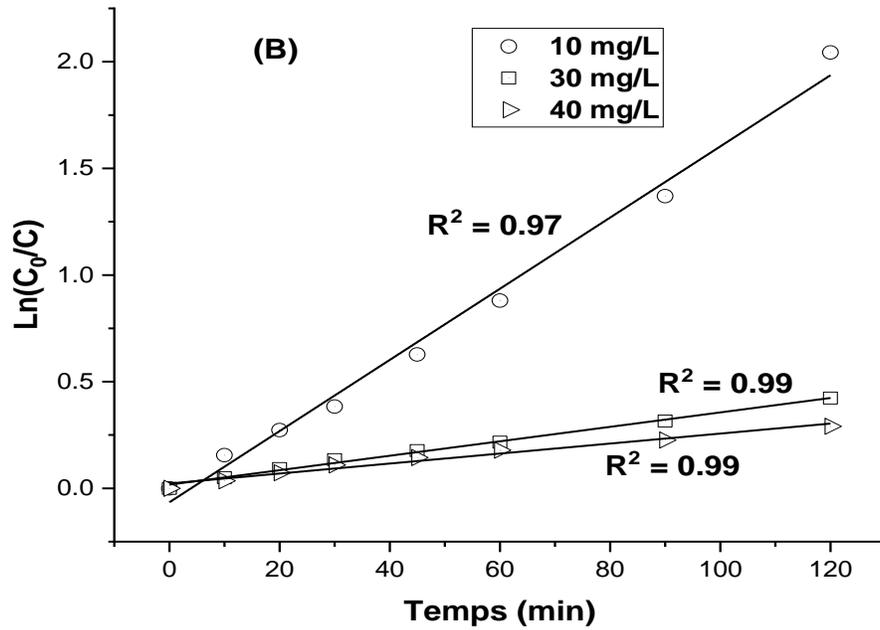
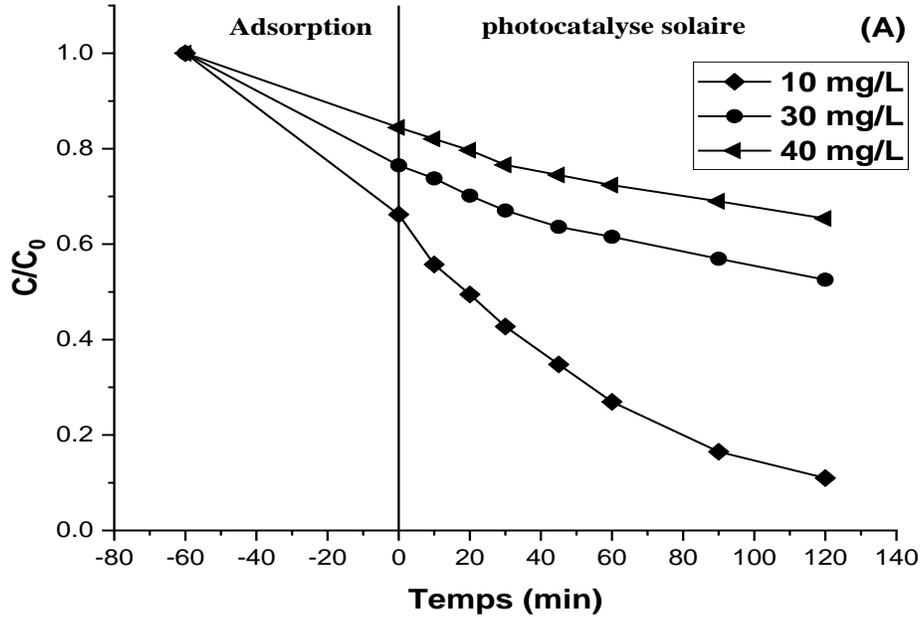


Figure III.51: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% Cr₂O₃-CCA, (B) étude cinétique : V=100mL, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹, pH=6,8.



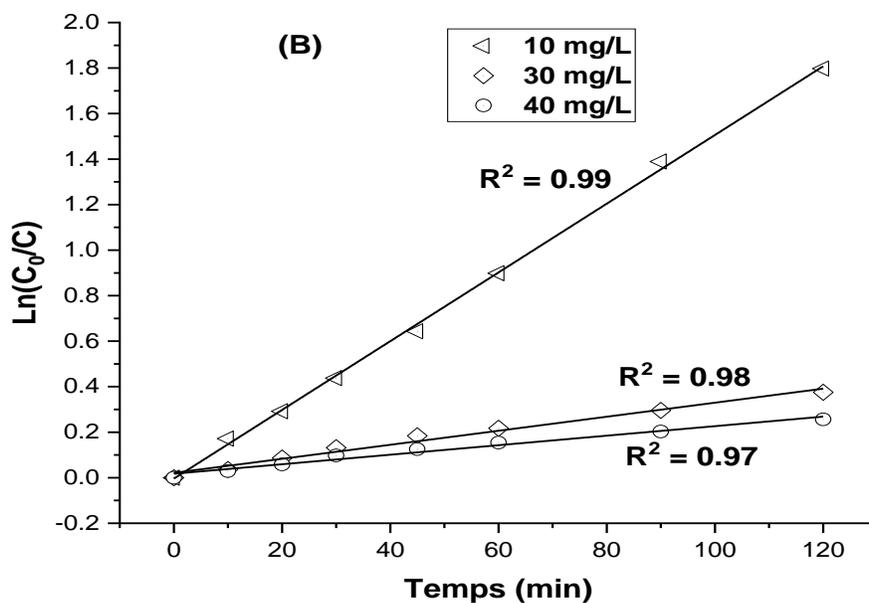


Figure III.52: (A) Effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% V_2O_5 -CCA, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH}=6,8$.

Tableau III.9 : Résultats de l'effet de la concentration du colorant sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet.

<i>Catalyseurs</i>	<i>[CV] (mg.L⁻¹)</i>	<i>k_{app} (min⁻¹)</i>	<i>% Dégradation</i>	<i>R²</i>
<i>15% ZnO-CCA</i>	10	0,0263	97,2	0,85
	30	0,0041	40,6	0,99
	40	0,0030	30,3	0,98
<i>15% TiO₂-CCA</i>	10	0,0296	98,4	0,80
	30	0,0046	43,4	0,99
	40	0,0031	31,9	0,99
<i>15% Cr₂O₃-CCA</i>	10	0,0166	87,04	0,99
	30	0,0033	34,5	0,99
	40	0,0023	25,2	0,97
<i>15% V₂O₅-CCA</i>	10	0,0151	83,4	0,99
	30	0,0030	31,3	0,98
	40	0,0021	22,6	0,97

Comme le montrent les résultats, le meilleur rendement de dégradation a été obtenu avec une concentration de 10 mg.L^{-1} pour chaque catalyseur. L'efficacité de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration de cristal violet jusqu'à atteindre la concentration de 30 mg.L^{-1} . Au-delà de cette concentration l'augmentation de la quantité du colorant provoque une saturation du milieu et par la suite une diminution des sites actifs ce qui a pour conséquence une réduction de l'efficacité du traitement. De plus, à une concentration élevée en matière organique, les molécules du colorant ont de petites chances de rencontrer les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits, ce qui réduit également le taux de dégradation [61].

La cinétique de la décoloration présentée dans les Figure III.46-III.49 (B), montre que celle-ci dépend de la concentration initiale de cristal violet. Le pourcentage d'élimination augmente lorsque la concentration initiale du CV diminue. Ce qui s'explique par une forte participation des entités photoactives tels que : les radicaux $\text{HO}\cdot$, les trous positifs h^+ et l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ et une forte concurrence du colorant vis-à-vis de ces mêmes entités. La dégradation du CV bien représentée par une loi cinétique de pseudo-premier ordre. Les résultats montrent clairement l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination de colorant et représente bien ce processus, particulièrement, pour les faibles concentrations de cristal violet [62].

Selon le tableau III.11, la constante de vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration initiale du cristal violet augmente et peut être due à la saturation des sites actifs du photocatalyseur.

III.7.2.4 Effet de l'agent oxydant H_2O_2

Plusieurs travaux indiquent que l'addition d'oxydants est un moyen efficace pour améliorer la dégradation photocatalytique des polluants organiques [63]. La combinaison du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 avec le rayonnement UV-Visible peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace pour la dégradation des polluants organiques [64]. De plus, la production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que : la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux comme : H_2O_2 en forte concentration et les alcools [65].

La concentration de cristal violet étant fixée à 20 mg.L^{-1} , nous avons fait varier celle de l'oxydant H_2O_2 de $12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à $35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, le changement de la concentration temporelle du cristal violet durant les réactions est calculé par la mesure de l'absorbance dans chaque aliquote à 583 nm à un intervalle de temps donné. Les résultats sont représentés dans le tableau III.12 et les figures III.53 - III.56.

Les résultats de procédé photocatalyse interviennent à la surface des catalyseurs présentent plusieurs phénomènes : production des paires électron/trou où le contenu énergétique des photons est supérieur à l'énergie de la bande interdite du catalyseur, formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet avec pouvoir fortement oxydant et réactions entre les radicaux hydroxyles et les molécules du cristal violet, Le peroxyde d'hydrogène sous irradiation solaire conduire à la formation des radicaux hydroxyles lesquels sont de puissants oxydants qui réagissent très rapidement et sans discrimination vis-à-vis de la majorité des composés organiques [66] :

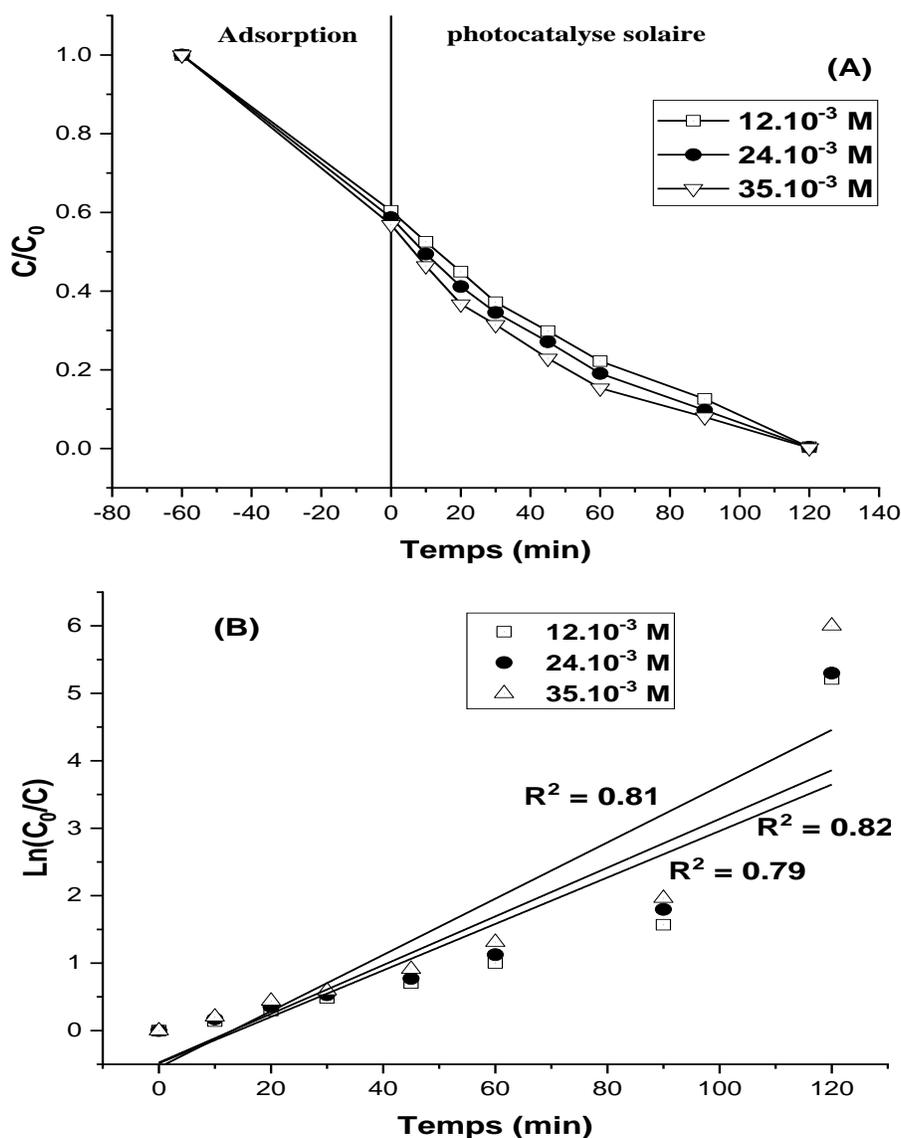


Figure III.53: (A) Effet du H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% ZnO-CCA, (B) étude cinétique : $V=100\text{mL}$, $[\text{CV}]=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6,7$.

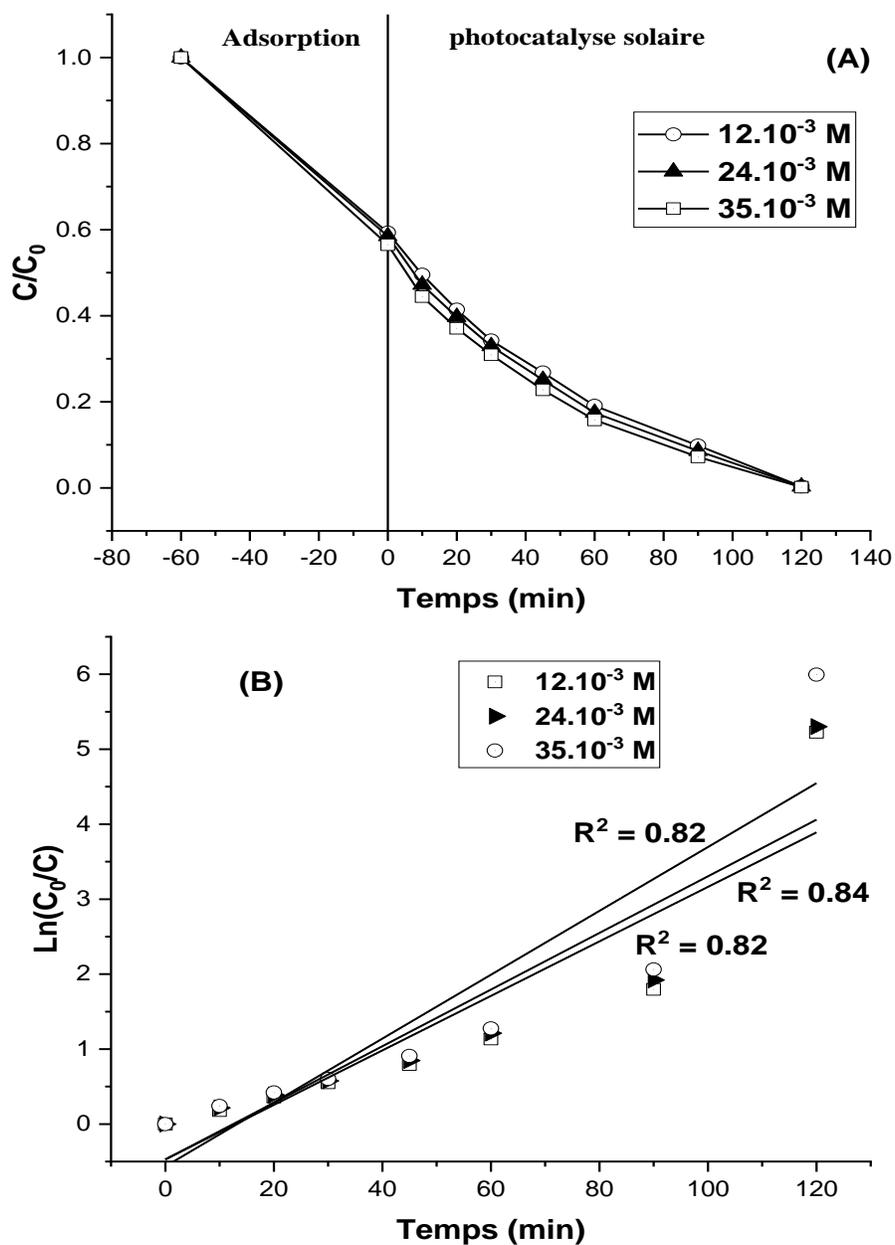


Figure III.54: (A) Effet du H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% TiO_2 -CCA, (B) étude cinétique : $V=100mL$, $[CV]=20mg.L^{-1}$, $[Catalyseur]=0,2g.L^{-1}$, $pH=6,7$.

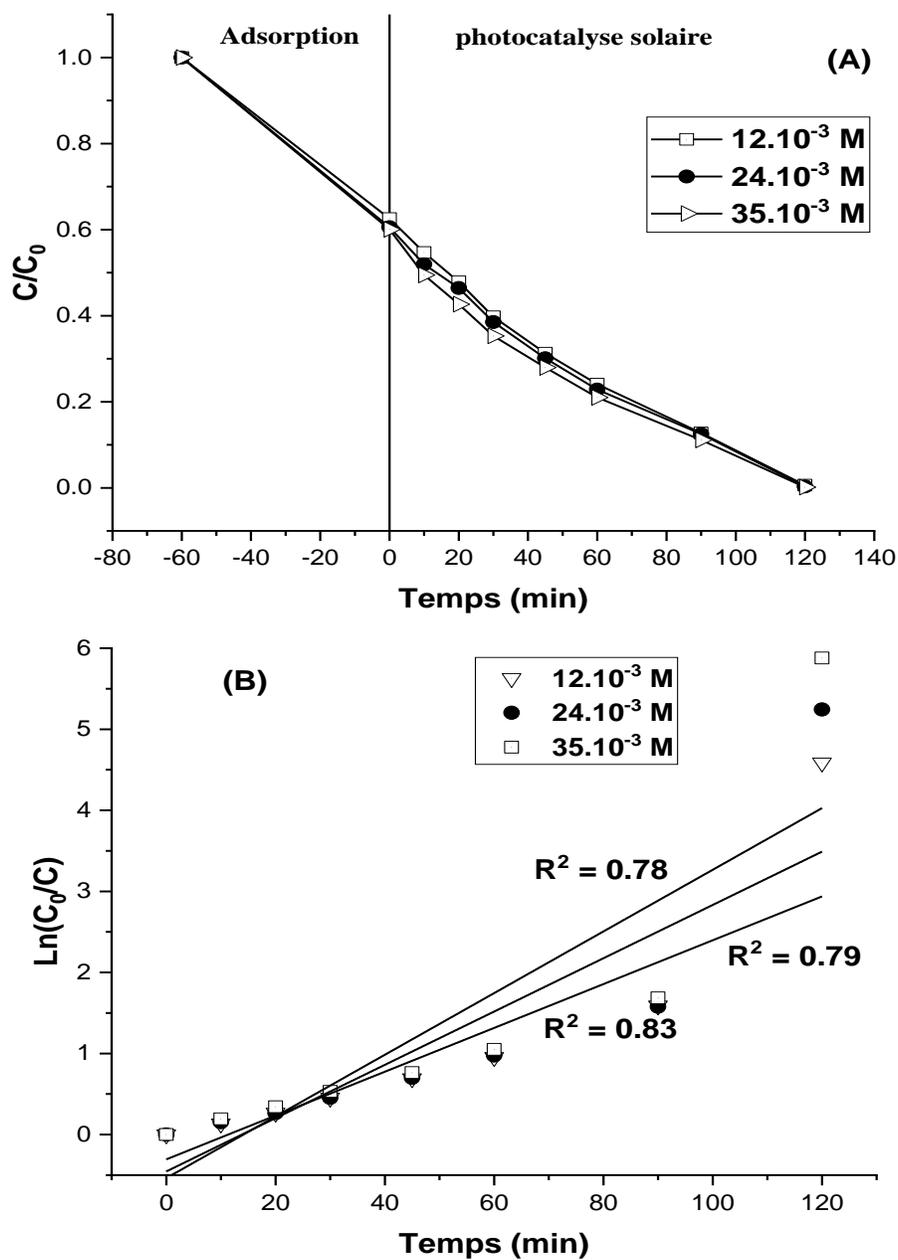


Figure III.55: (A) Effet du H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% Cr_2O_3 -CCA, (B) étude cinétique : $V=100mL$, $[CV]=20mg.L^{-1}$, $[Catalyseur]=0,2g.L^{-1}$, $pH=6,7$.

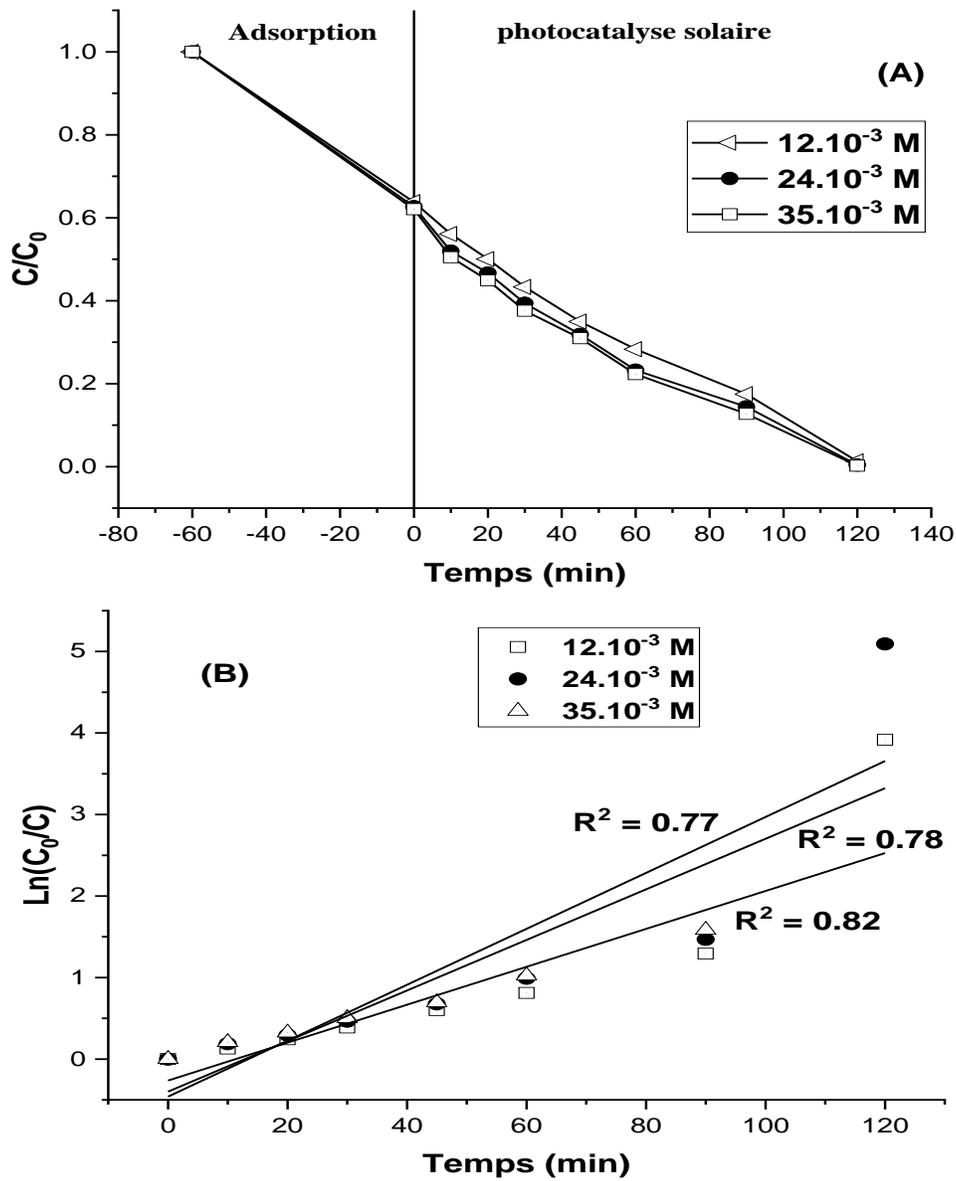
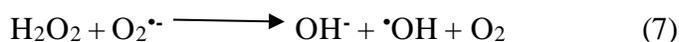
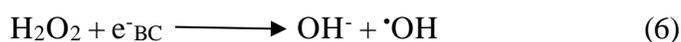


Figure III.56: (A) Effet du H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% V₂O₅-CCA, (B) étude cinétique : V=100mL, [CV]=20mg.L⁻¹, [Catalyseur]=0,2g.L⁻¹, pH=6,7.

Tableau III.10 : Résultats de l'effet du H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique du Cristal violet.

<i>Catalyseurs</i>	<i>[H₂O₂]M</i>	<i>k_{app} (min⁻¹)</i>	<i>% Dégradation</i>	<i>R²</i>
15% ZnO-CCA	12.10 ⁻³	0,0367	99,45	0,79
	24.10 ⁻³	0,0379	99,50	0,82
	35.10 ⁻³	0,0426	99,75	0,81
15% TiO₂-CCA	12.10 ⁻³	0,0374	99,46	0,82
	24.10 ⁻³	0,0382	99,50	0,84
	35.10 ⁻³	0,0428	99,75	0,82
15% Cr₂O₃-CCA	12.10 ⁻³	0,0331	98,98	0,83
	24.10 ⁻³	0,0370	99,47	0,79
	35.10 ⁻³	0,0409	99,72	0,78
15% V₂O₅-CCA	12.10 ⁻³	0,0279	98,01	0,82
	24.10 ⁻³	0,0355	99,39	0,78
	35.10 ⁻³	0,0393	99,65	0,77

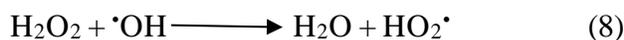
Les résultats montrent que l'introduction de H₂O₂ dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique de cristal violet. L'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation du colorant [67-70] :



Les résultats obtenus prouvent que le pourcentage de processus de décoloration du colorant, croît avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂, Cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de la paire "électron-trou" et également par la production de plus de radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le milieu [71-73].

Nous observons que la dégradation du cristal violet s'améliore avec l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène, l'effet de ce dernier sur la cinétique de dégradation n'est pas toujours positif. On remarque que pour la concentration la plus élevée en peroxyde d'hydrogène, plusieurs auteurs [74-76] ont observé une inhibition des cinétiques de la photodégradation. En effet, il est connu que l'excès de H₂O₂ agit comme un piège à radicaux, cela

est dû à la consommation des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et à la formation des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ lesquels sont beaucoup moins réactifs. Par ailleurs, cet effet d'auto inhibition de H_2O_2 sur des molécules organiques a été reporté par plusieurs auteurs [77,78], Ce comportement est illustré par les équations suivantes, comme :



Ces données indiquent que le peroxyde d'hydrogène peut avoir deux effets contraires : le premier serait de favoriser la dégradation des polluants organiques et le second serait d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. Par conséquent, le peroxyde d'hydrogène devrait être ajouté à une concentration optimale afin d'obtenir la dégradation la plus efficace. Les résultats obtenus par d'autres équipes ont confirmé ce phénomène [79].

Selon nos résultats expérimentaux représentés dans le tableau III.12, le processus de décoloration a été bien décrit par une cinétique apparente de pseudo-premier ordre, démontrant de ce fait, le rôle positif joué par H_2O_2 , où l'on constate un accroissement de la constante de vitesse apparente de décoloration du cristal violet au fur et à mesure que la concentration en H_2O_2 augmente. Cependant, jusqu'à une certaine valeur limite de celle-ci, nous constatons qu'une meilleure dégradation efficacité est obtenue pour H_2O_2 égale à $24 \cdot 10^{-3}$ M, $35 \cdot 10^{-3}$ M. Dans ces conditions elle est de l'ordre de 99% et totale pour des temps de réactions de 120 minutes pour tous les catalyseurs utilisés dans ces expériences.

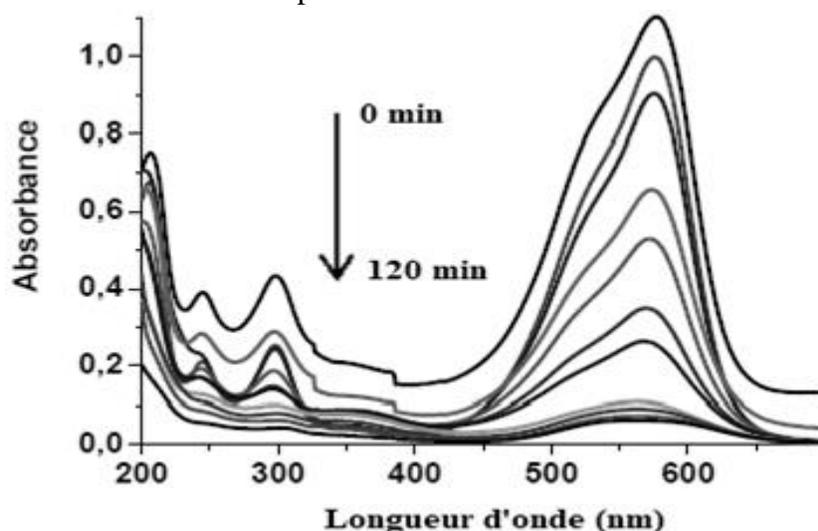


Figure III.57: Courbe de dégradation photocatalytique du Cristal violet par 15% $\text{TiO}_2\text{-CCA}$, $V=100\text{mL}$, $[\text{CV}]=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}]=0,2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 1mL d' H_2O_2 , $\text{pH}=6,75$.

La figure III.57 présente les spectres UV-Visible de l'élimination du cristal violet traité par le 15% TiO₂-CCA à différents temps d'irradiation solaire et l'effet de ce photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique de cristal violet. Le spectre UV-Vis de la solution avant irradiation présentait des pics saillants à 583, 300 et 250 nm correspondant au chromophore conjugué du triphénylméthane, type du diphénylméthyle et du benzène, respectivement [80,81]. Il a été remarqué que les pics d'absorption diminuaient rapidement et disparaissaient presque complètement avec un taux dégradation d'environ 99% au bout de 120 minutes de temps d'irradiation, indiquant la disparition du chromophore responsable de la couleur caractéristique du cristal violet.

REFERENCE

- [1] Konicki, W., Aleksandrak, M., & Mijowska, E. (2017). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 35-49.
- [2] Marzouk, T. (2013). « Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil- France.
- [3] Mohamed, S. K., Hegazy, S. H., Abdelwahab, N. A., & Ramadan, A. M. (2018). Coupled adsorption-photocatalytic degradation of cristal violet under sunlight using chemically synthesized grafted sodium alginate/ZnO/Graphene oxide composite. *International journal of biological macromolecules*, 108, 1185-1198.
- [4] Ahamad, K. U., Singh, R., Baruah, I., Choudhury, H., & Sharma, M. R. (2018). Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. *Groundwater for Sustainable Development*, 7, 452-458.
- [5] Bekkouche, S. (2012). « Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons » Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine-Algérie.
- [6] Sharma, P., Borah, D. J., Das, P., & Das, M. R. (2016). Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8372-8388.
- [7] Sevim, F., Lacin, O., Ediz, E. F., & Demir, F. (2021). Adsorption capacity, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption behavior of malachite green onto natural red clay. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(1), e13471.
- [10] Herrah, N. (2013). « Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd (II), Cu (II), U(VI) et Eu (III) ». Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [11] Belhachemi, M., & Djelaila, S. (2017). Removal of amoxicillin antibiotic from aqueous solutions by date pits activated carbons. *Environmental Processes*, 4(3), 549-561.
- [12] Wang, Y., Wang, W., & Wang, A. (2013). Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 132-139.
- [13] Zhang, W., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Dong, L., Kan, X., ... & Cheng, R. (2011). Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1120-1127.
- [14] Künceç, İ., & Şener, S. (2010). Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1), 250-257.
- [15] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- [16] Liu, X., Liu, Y., Lu, S., Guo, W., & Xi, B. (2018). Performance and mechanism into TiO₂/Zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 350, 131-147.
- [17] Hamza, W., Dammak, N., Hadjltaief, H. B., Eloussaief, M., & Benzina, M. (2018). Sono-assisted adsorption of cristal violet dye onto tunisian smectite clay: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. *Ecotoxicology and environmental safety*, 163, 365-371.
- [18] Kubilay, Ş., Gürkan, R., Savran, A., & Şahan, T. (2007). Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1), 41-51.
- [19] Karaoğlu, M. H., Doğan, M., & Alkan, M. (2010). Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*, 256(1-3), 154-165.

- [20] Gürses, A., Dođar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., & Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3), 217-228.
- [21] Dođan, M., Özdemir, Y., & Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75(3), 701-713.
- [22] Jian-min, R., Si-Wei, W., & Wei, J. (2010). Adsorption of cristal violet onto BTEA-and CTMA-bentonite from aqueous solutions. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 65, 790-795.
- [23] Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B., & Zoubir, D. (2008). Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical engineering journal*, 136(2-3), 295-305.
- [24] Wang, L., & Wang, A. (2008). Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 160(1), 173-180.
- [25] Puri, C., & Sumana, G. (2018). Highly effective adsorption of cristal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 166, 102-112.
- [26] Vithalkar, S. H., & Jugade, R. M. (2020). Adsorptive removal of cristal violet from aqueous solution by cross-linked chitosan coated bentonite. *Materials Today: Proceedings*, 29, 1025-1032.
- [27] Loulidi, I., Boukhelifi, F., Ouchabi, M., Amar, A., Jabri, M., Kali, A., ... & Aziz, F. (2020). Adsorption of cristal violet onto an agricultural Waste residue: Kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. *The Scientific World Journal*, 2020.
- [28] Auta, M., & Hameed, B. H. (2012). Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 198, 219-227.
- [29] Sharma, P., Hussain, N., Borah, D. J., & Das, M. R. (2013). Kinetics and adsorption behavior of the methyl blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet–water interface: a comparative study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(12), 3477-3488.
- [30] Sharma, P., & Das, M. R. (2013). Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(1), 151-158.
- [31] Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., & Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water research*, 44(5), 1489-1497.
- [32] Hu, Q., Xu, Z., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., & Lu, G. Q. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. *Journal of colloid and interface science*, 308(1), 191-199.
- [33] Ai, L., Li, M., & Li, L. (2011). Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(8), 3475-3483.
- [34] Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., & Mello, C. A. D. (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*, 332(1), 46-53.
- [35] Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai, C. W., & Lo, C. C. (2005). Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science*, 29(2), 149-154.
- [36] Arellano-Cárdenas, S., López-Cortez, S., Cornejo-Mazón, M., & Mares-Gutiérrez, J. C. (2013). Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method. *Applied Surface Science*, 280, 74-78.

- [37] Ghaedi, M., & Mosallanejad, N. (2014). Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 1085-1096.
- [38] Hoang, B. N., Nguyen, T. T., & Van Tan, L. (2020). Removal of cristal violet from aqueous solution using environment-friendly and water-resistance membrane based on polyvinyl/agar/maltodextrin. *Materials Today: Proceedings*.
- [39] Xu, J. (2011). Synergy effect on a suspended mixture of ceria and activated carbon for the photocatalytic degradation of phenol. *Powder technology*, 210(1), 1-5.
- [40] Baran, W., Adamek, E., & Makowski, A. (2008). The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 242-248.
- [41] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170, 90-123.
- [42] Zyoud, A. H., Asaad, S., Zyoud, S. H., Zyoud, S. H., Helal, M. H., Qamhieh, N., ... & Hilal, H. S. (2020). Raw clay supported ZnO nanoparticles in photodegradation of 2-chlorophenol under direct solar radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104227.
- [43] Mohanty, S., Moulick, S., & Maji, S. K. (2020). Adsorption/photodegradation of cristal violet (basic dye) from aqueous solution by hydrothermally synthesized titanate nanotube (TNT). *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101428.
- [44] Zyoud, A. H., Zubi, A., Zyoud, S. H., Hilal, M. H., Zyoud, S., Qamhieh, N., ... & Hilal, H. S. (2019). Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: zero-point charge and pH effects. *Applied Clay Science*, 182, 105294.
- [45] Sacco, O., Matarangolo, M., Vaiano, V., Libralato, G., Guida, M., Lofrano, G., & Carotenuto, M. (2018). Cristal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor. *Science of the total environment*, 644, 430-438.
- [46] Ghodbane, H., & Hamdaoui, O. (2010). Decolorization of antraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 226-231.
- [47] Atout, H., Bouguettoucha, A., Chebli, D., Gatica, J. M., Vidal, H., Yeste, M. P., & Amrane, A. (2017). Integration of Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Supported on Granular Activated Carbon. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4), 1475-1486.
- [48] Singh, T., Srivastava, N., Mishra, P. K., Bhatiya, A. K., & Singh, N. L. (2016). Application of TiO₂ nanoparticle in photocatalytic degradation of organic pollutants. In *Materials Science Forum* (Vol. 855, pp. 20-32). Trans Tech Publications Ltd.
- [49] Cazoir, D. (2011). « Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales ». Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon.
- [50] Evgenidou, E., Fytianos, K., & Poulios, I. (2005). Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175(1), 29-38.
- [51] Piscopo, A., Robert, D., & Weber, J. V. (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(2), 117-124.

- [52] Guettaia, D., Boudjemaa, A., Bachari, K., & Mokhtari, M. (2018). Enhanced performance of Fe-JUL-15 prepared by ultrasonic method through the photo-degradation of ibuprofen. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37(2), 738-745.
- [53] Aleboye, A., Moussa, Y., & Aleboye, H. (2005). The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*, 66(2), 129-134.
- [54] Rodríguez, E. M., Fernández, G., Álvarez, P. M., Hernández, R., & Beltrán, F. J. (2011). Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: effects of pH and light source. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(3-4), 572-583.
- [55] Ahmed, M. A., Abou-Gamra, Z. M., & Salem, A. M. (2017). Photocatalytic degradation of methylene blue dye over novel spherical mesoporous Cr₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel using octadecylamine template. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(5), 4251-4261.
- [56] Hayat, K., Gondal, M. A., Khaled, M. M., Yamani, Z. H., & Ahmed, S. (2011). Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO₃. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1226-1233.
- [57] Garcia, J. C., & Takashima, K. (2003). Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1-3), 215-222.
- [58] Bousnoubra, I. (2017). « Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO ». Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [59] Arslan, I., & Balcioglu, I. A. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and pigments*, 43(2), 95-108.
- [60] Vautier, M., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(1), 46-59.
- [61] Wan, D., Li, W., Wang, G., Chen, K., Lu, L., & Hu, Q. (2015). Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. *Applied Surface Science*, 349, 988-996.
- [62] Djellabi, R. (2015). « Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels ». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [63] Hadjltaief, H. B., Zina, M. B., Galvez, M. E., & Da Costa, P. (2016). Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315, 25-33.
- [64] Boucenna, A., Oturan, N., Chabani, M., Bouafia-Chergui, S., & Oturan, M. A. (2019). Degradation of Nystatin in aqueous medium by coupling UV-C irradiation, H₂O₂ photolysis, and photo-Fenton processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(22), 23149-23161.
- [65] Giang, T. (2003). « Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe (II)/H₂O₂ et Fe (III)/H₂O₂ : étude spectrophotométrique et modélisation cinétique ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- [66] Aleboye, A., Moussa, Y., & Aleboye, H. (2005). Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Separation and purification technology*, 43(2), 143-148.

- [67] Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 111-116.
- [68] Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162(2-3), 317-322.
- [69] Chu, W., & Wong, C. C. (2004). The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water research*, 38(4), 1037-1043.
- [70] Bouanimba, N. (2014). « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ ». Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [71] Domínguez, J. R., Beltrán, J., & Rodríguez, O. (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment. *Catalysis today*, 101(3-4), 389-395.
- [72] Chatterjee, D., & Mahata, A. (2002). Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153(1-3), 199-204.
- [73] Djebbar, K., & Sehili, T. (1998). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution. *Pesticide science*, 54(3), 269-276.
- [74] Chen, S. F., & Cao, G. Y. (2002). The effects of H₂O₂, metal ions on the photocatalytic reduction of Cr(VI) and photocatalytic oxidation of dichlorvos. *Photogr. Sci. Photochem*, 20, 435-440.
- [75] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B., & Maldonado, M. I. (1998). Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 17(4), 347-356.
- [76] Robert, D., & Malato, S. (2002). Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Science of the Total Environment*, 291(1-3), 85-97.
- [77] Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2001). Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(1), 47-56.
- [78] Galindo, C., Jacques, P., & Kalt, A. (2000). Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(1), 35-47.
- [79] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study. *Separation and purification technology*, 48(3), 297-303.
- [80] Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Akika, F. Z., Hamdi, M., Avramova, I., & Trari, M. (2020). Photocatalytic degradation of Cristal Violet dye on the novel CuCr₂O₄/SnO₂ hetero-system under sunlight. *Optik*, 219, 165042.
- [81] Dhanalakshmi, M., Saravanakumar, K., Prabavathi, S. L., & Muthuraj, V. (2020). Iridium doped ZnO nanocomposites: Synergistic effect induced photocatalytic degradation of methylene blue and cristal violet. *Inorganic Chemistry Communications*, 111, 107601.

Conclusion générale

L'objectif qu'on s'est fixé a été atteint et qui consiste en l'évaluation de l'efficacité des matériaux argileux, que nous avons préparés, comme adsorbants et photocatalyseurs afin d'examiner le pouvoir d'élimination et de dégradation du colorant Cristal violet comme un exemple des polluants organiques, ce qui a nécessité la modification des matériaux argileux de la région Algérienne Aïn Ouarka, et leur caractérisation par différentes techniques expérimentales après un traitement adéquat principalement la purification et la calcination. En les utilisant comme support amélioré par différents oxydes ZnO, V₂O₅, Cr₂O₃ et TiO₂ avec différents pourcentages massiques (X = 5 et 15 %), qui préparé par le procédé d'imprégnation. Les matériaux catalytiques ainsi préparés ont été testés sur la réactivité chimique du cristal violet par adsorption et photocatalyse sous irradiation solaire directe.

D'après les résultats des caractérisations nous remarquons que, l'analyse DRX montre que notre argile est composée de deux phases minérales, qui représentent le clinochlore et la séricite, et pour l'analyse FRX il donne les principaux composants d'argile brute qui correspondent au clinochlore, la séricite et le quartz. La CEC calculée de l'argile brute, donne 9 meq/100 g. Après la purification, la valeur augmentée jusqu'à 11 meq/100 g.

L'analyse MEB montre que le support argileux présente la morphologie de surface très compacte avec une structure en couches ; le spectre EDX montre l'existence de Zn et des pics liés à Al, Mg, O, Mn et Si qui sont considérés comme la composition minérale du support argileux.

L'analyse MEB des catalyseurs préparé montre que, les caractéristiques morphologiques des matériaux ont été modifiées par rapport le support argileux, et l'existence des particules des oxydes métalliques adhérents sur les feuilles stratifiées d'argile. L'analyse DRX des catalyseurs montre l'existence des phases des oxydes métalliques ZnO, TiO₂, Cr₂O₃ et V₂O₅ supportées sur l'argile après l'imprégnation.

Différents modèles cinétiques, thermodynamiques et isothermes d'adsorption ont été appliqués pour établir la capacité d'adsorption de nos échantillons, d'après les résultats d'étude de la cinétique d'adsorption, nous constatons que, Les taux d'adsorption sont plus élevés pour le CPA, 5wt%ZnO-CCA et 5wt% TiO₂-CCA par rapport les autres adsorbants et la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre.

L'adsorption de colorant est favorable à pH en milieu neutre pour tous les échantillons, par ailleurs l'augmentation de température a un effet positif sur l'adsorption.

Le processus d'adsorption obéit au modèle de Langmuir, les études thermodynamiques ont montré que le processus est spontané, endothermique et de nature physisorption.

Les résultats des tests d'activité photo-catalytiques montrent que, La photolyse directe a un effet négligeable pour la dégradation du colorant CV et la dégradation du colorant suit bien la loi cinétique du pseudo-premier ordre, et pour les catalyseurs des pourcentages massiques de 15% ont présenté les meilleures performances pour la décoloration du colorant. L'addition de l'agent oxydant H_2O_2 accélère la dégradation photo-catalytique de cristal violet.

Comme perspectives nous envisagerons de synthétiser des catalyseurs supportés à base d'argile avec différentes méthodes de préparation et de développer des nouveaux catalyseurs pour améliorer efficacement la dépollution des eaux usées.