



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
Université – 20 Août 1955 – Skikda

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie
قسم: هندسة الطرائق
Département : **Génie des Procédés**
THESE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences
Option : **Génie des Procédés**

D012125016D

THEME

Synthèse de catalyseurs supportés sur de biomatériaux : application dans la photodégradation solaire et micro-onde

Présentée Par :

Amel LOUNNAS

Soutenue publiquement le : 04 / 05 /2025

Devant le jury composé de :

M ^r . BOUHADIBA Abdelaziz	Président	Professeur	Université 20 Août 1955 Skikda
M ^r . BENDJEFFAL Hacene	Examineur	Professeur	ENSET- Azzaba - Skikda
M ^r . HAMADA Hakim	Examineur	MCA	Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi.
M ^{me} . ZOUAOUI Emna	Rapportrice	Professeur	Université 20 Août 1955 Skikda
M ^{me} . SOBHI Chafia	Co-Encadrant	Professeur	Université 20 Août 1955 Skikda
M ^r . MOUMEN Abdelhak	Invité	MCA	Université 20 Août 1955 Skikda

Année Universitaire : 2024/2025

المخلص

ركزت هذه الدراسة على تخليق المحفزات غير المتجانسة القائمة على الحديد (Fe-CY و Fe-CA)، وتقييم أدائها في تفاعل الفنتون الضوئي لتحلل أزرق الميثيلين تحت إشعاع الشمس والميكروويف. لتحديد الظروف المثلى لإزالة اللون، تمت دراسة العديد من المتغيرات، بما في ذلك كتلة المحفز، كمية H_2O_2 ، درجة الحموضة والتركيز الأولي لصبغة BM في نظام التفاعل. تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة لتقييم المواد الداعمة والمحفزات المحضرة، مثل DRX و MED و FTIR و EDX و BET.

أبرزت النتائج التجريبية الكفاءة الملحوظة للمحفزات في تحليل أزرق الميثيلين (BM) بعد التعرض لأشعة الشمس والإشعاع بالموجات الدقيقة، حققت المحفزات معدلات إزالة كبيرة لأزرق الميثيلين بنسبة 99,5% و 95,5% في 180 دقيقة و 8 دقائق على التوالي بالنسبة للمحفز Fe-AR، بينما حقق المحفز Fe-CA إزالة كاملة لأزرق الميثيلين تحت أشعة الشمس والإشعاع بالموجات الدقيقة في 120 دقيقة و 8 دقائق على التوالي. وبالإضافة إلى ذلك، تم تقييم ثبات المحفزات على مدار ثلاث دورات متتالية، مما أظهر حفاظه على كفاءة إزالة الملون بنسبة 83,05% و 88,94% للمحفزان Fe-AR و Fe-CA على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الطين، الكربون المنشط، صبغة الميثيلين الزرقاء، المحفزات، تفاعل فوتو فنتون.

Abstract

This study investigated the synthesis of heterogeneous iron-based catalysts (Fe-AR and Fe-CA) and the evaluation of their performances in the photo-Fenton reaction to degrade methylene blue under solar and microwave irradiation. To determine the optimal decolorization conditions, several variables, including catalyst mass, H₂O₂ amount, pH, and initial MB concentration in the reaction system, were studied. Various characterization techniques were used to evaluate the prepared supports and catalysts, such as XRD, SEM, FTIR, EDX and BET. The experimental results highlight the remarkable efficiency of the catalysts in the degradation of methylene blue (MB). After exposure to sunlight and microwave irradiation, the catalysts achieved substantial MB color removal rates of 99.5% and 95.5% in 8 min and 180, respectively for Fe-AR, while Fe-CA achieved complete MB removal under solar and microwave irradiation in 120 min and 8 min, respectively.

Also, the catalysts' stability was checked over three cycles in a row, and Fe-AR and Fe-CA showed sustained removal efficiencies of 83.55% and 88.94%, respectively.

Key words: clay, activated carbon, methylene blue dye, catalysts, photo-Fenton reaction.

Résumé

Cette étude s'est intéressée à la synthèse de catalyseurs hétérogènes à base de fer (Fe-AR et Fe-CA) et à l'évaluation de leurs performances dans la réaction photo-Fenton pour dégrader le bleu de méthylène sous irradiation solaire et micro-ondes. Pour déterminer les conditions de décoloration optimales, plusieurs variables, dont la masse du catalyseur, la quantité de H₂O₂, le pH et la concentration initiale du BM dans le système réactionnel, ont été étudiées. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour évaluer les supports et les catalyseurs préparés, telles que la DRX, la MEB, la FTIR, l'EDX et la BET. Les résultats expérimentaux mettent en évidence l'efficacité remarquable des catalyseurs dans la dégradation du bleu de méthylène (BM). Après exposition au soleil et à l'irradiation par micro-ondes, les catalyseurs ont atteint des taux d'élimination de la couleur BM substantiels de 99,5 % et 95,5 % en 180 et 8 min, respectivement pour Fe-AR, tandis que Fe-CA a atteint une élimination complète du BM sous irradiation solaire et micro-ondes en 120 min et 8 min, respectivement.

De plus, la stabilité des catalyseurs a été évaluée sur trois cycles consécutifs, révélant une efficacité d'élimination soutenue de 83,05 et 88,94 % pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement.

Mots clés : argile, charbon actif, colorant bleu de méthylène, catalyseurs, réaction photo-Fenton.

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout puissant DIEU qui m'a donné courage, volonté, patience ; et l'effort moral et physique pour la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse, Bioprocédés et Environnement (LCBE) de l'Université 20 Aout 1954 SKIKDA, sous la direction de proffesseur Emna ZOUAOUI.

*Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à professeur **ZOUAOUI Emna**. Je peux, maintenant, dire qu'elle a été ma joie de préparer cette thèse sous sa direction. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, pour son écoute et ses conseils pertinents et surtout pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral. Je tiens à adresser mes sincères remerciements Monsieur **MOUMEN Abdelhak**, Maître de conférences à l'Université du 20 Août 1955 - Skikda, pour son aide précieuse, sa compétence scientifique et ses conseils techniques.*

*Je tiens également à remercier ma Co-Encadrant, madame **SOBHI Chafia**, professeur à l'Université du 20 Août 1955 – Skikda, pour m'avoir aidée à mener à bien ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **BOUHADIBA Abdelaziz**, professeur à l'université du 20 Août 1955 pour m'avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont voulu expertiser ce travail :

*Monsieur **BENDJEFFAL Hacene**, professeur à ENSET- Azzaba - Skikda et à Monsieur **HAMADA Hakim**, maître de conférences « A » à Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi.*

*Je remercie également mes amies **CHEKROUD Hassina** et **TABET Habiba**, (maîtres de conférences à l'Université de 20 août 1955-Skikda) pour m'avoir aidé à réaliser ce travail.*

Enfin je remercie chaleureusement sans les citer toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenu et ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces

Merci à Dieu qui me protège et m'aide dans les épreuves de la vie.

Je dédie ce présent manuscrit :

A l'ame de mon père qui mont manquent tellement, Puisse Dieu Le Tout Puissant et Miséricordieu accorder au défunt Sa Sainte Miséricorde et l'accueillir en Son Vaste Paradis.

A ma très chère mère, en signe de son grand amour

A mon très cher mari qui m'a toujours soutenu.

A mes enfants Sara, Narimane, Abd Elmohaimne et Mohamed

A mes chères filles khouloude, Asma et Imane

À tous ceux qui me sont chers Avec toute mon affection.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

AR : argile

BM : Bleu de méthylène

BET : Brunauer, Emmett et Teller

CA : charbon actif

C₀ : Concentration initiale du bleu de méthylène.

C_t : Concentration du BM à l'instant t.

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Rayon X à dispersion d'énergie.

Fe-AR : catalyseur d'oxyde de fer-Argile

Fe-CA : catalyseur d'oxyde de fer-charbon actif

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FX : Fluorescence X.

k_r : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ($\text{mg l}^{-1}\text{min}^{-1}$).

h ν : énergie photonique.

h⁺: Trou positif.

K_{LH} : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (1 mg^{-1}).

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1}).

MEB : Microscopie électronique à balayage

MO : micro-onde

min : Minute.

nm : Nanomètre.

pH : Potentiel d'hydrogène.

POA : Procédé d'oxydation avancée

PM : poids moléculaire

R: Coefficient de corrélation.

T : Température.

TiO₂ : Oxyde de titane

t : Temps de dégradation exprimé en min.

V : Volume de la solution.

v₀ : Vitesse initiale de la dégradation.

UICPA : Union internationale de chimie pure et appliquée.

λ : longueur d'onde

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.2	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	7
Tableau IV.1	Résultats de l'analyse EDX des compositions élémentaires de l'argile traitée (AR).	53
Tableau IV.2	Résultats (en pourcentage) d'analyse par fluorescence X.	54
Tableau IV.3	Propriétés de texture déterminées par adsorption-désorption de N ₂ pour le catalyseur (Fe-AR).	58
Tableau IV.4	Effet de différents systèmes sur l'élimination simultanée du BM	71
Tableau IV.5	Constantes cinétiques des réactions du premier ordre pour différentes puissances micro-ondes	72
Tableau IV.6	Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood en présence de Fe-AR et Fe-CA	75
Tableau IV.7	Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie du BM en présence des catalyseurs sous irradiation solaire	76
Tableau IV.8	Comparaison des performances photocatalytiques dans la dégradation du colorant MB par divers catalyseurs dans différentes conditions	77

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Structures du colorant thiazine	6
Figure I.2	Illustration de semi-conducteur qui est excité par des faisceaux lumineux, ce qui entraîne la formation d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence	16
Figure II.1	Structure de la bentonite	32
Figure III.1	Localisation géographique d'argile de Beni zide-Collo	37
Figure III.2	Les étapes de préparation du catalyseur Fe-Argile supporté (Fe-AR)	39
Figure III.3	Les étapes de préparation du catalyseur Fe-Charbon actif supporté (Fe-CA)	41
Figure III.4	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	43
Figure III.5	Structure du bleu de méthylène	46
Figure III.6	Droite d'étalonnage du bleu de méthylène obtenue à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire à la longueur d'onde 664 nm	46
Figure IV.1	Spectres EDX de l'échantillon étudié (AR).	53
Figure IV.2	Diffractogramme de DRX de l'argile traitée (AR) et du catalyseur Fe-AR	55
Figure IV.3	Spectres FTIR de l'argile traitée et du catalyseur Fe-AR.	56
Figure IV.4	Images SEM du catalyseur Fe-AR avec différents grossissements	56
Figure IV.5	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ et courbes de distribution de la taille des pores du catalyseur Fe-AR	57
Figure IV.6	Spectre FTIR des matériaux préparées (CA et Fe-CA).	58
Figure IV.7	Comparaison de la dégradation du BM dans des différents systèmes de réaction, conditions de réaction : [BM] = 20 mg.l ⁻¹ , ([H ₂ O ₂] = 5 mM, dose de catalyseur 0,2g.l ⁻¹ , pH = 6.3± 0,2 et T = 28 ± 2 °C.	60

Figure IV.8	Effet du pH sur la dégradation du MB sous la lumière solaire, conditions de réaction : ([BM]=20 mg.l ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 5 mM, dose de catalyseur = 0,2 g.l ⁻¹ et T=28 ± 2°C)	62
Figure IV.9	Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du MB sous l'effet de la lumière solaire. Conditions de réaction : [MB] = 20 mg. l ⁻¹ , dose de catalyseur = 0,2 g.l ⁻¹ , pH = 2,5 et T = 28 ± 2 °C	63
Figure IV.10	Effet de la concentration de catalyseur sur la dégradation du BM sous l'effet de la lumière solaire. Conditions de réaction : [BM] = 20 mg.l ⁻¹ , ([H ₂ O ₂] = 8 mM avec Fe-AR et [H ₂ O ₂] = 5 mM avec Fe-CA), pH = 2,5 et T = 28 ± 2 °C.	64
Figure IV.11	Effet de la concentration initiale de MB sur la dégradation photofenton en présence de Fe-AR et Fe-CA: ([BM]= 10-80 mg .l ⁻¹ , [Catalyseur]= 0,2 g .l ⁻¹ ,pH= 6,3±0,2, T= 28±2°C).	65
Figure IV.12	Courbes cinétiques de la dégradation de la solution BM résultant d'une réaction photocatalytique en présence et en l'absence de catalyseurs sous différentes puissances de four à micro-ondes	66
Figure IV.13	Mécanisme du processus hétérogène de photo-Fenton	68
Figure IV.14	Pourcentage de dégradation du MB avec des catalyseurs sur le processus photo-Fenton sous la lumière solaire à 180 min après 3 cycles	69
Figure IV.15	Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du BM dans différents systèmes réactionnels	70
Figure IV.16	Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du BM à différentes puissances micro-ondes	72
Figure IV.17	Influence de la concentration initiale du colorant étudié en présence des catalyseurs Fe-AR et Fe-CA sur la constante de vitesse de dégradation de ce colorant. Conditions de réaction : [H ₂ O ₂] = 5 mM, dose de catalyseur 0,2g.l ⁻¹ , pH = 6,3± 0,2 et T = 28 ± 2 °C.	73
Figure IV.18	Linéarisation du modèle de langmuir-Hinshelwood.	75

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Résumé</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>iv</i>
<i>Dédicaces</i>	<i>v</i>
<i>Liste des abréviations</i>	<i>vi</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>ix</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>x</i>

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : Généralités sur les colorants et les procédés d'oxydation avancée

I.1 Introduction	5
I.2 Les colorants	5
I.2.1 Définition	5
I.2. 2 Classification des colorants	5
I.2.2.1 Classification chimique	5
I.2.2.2 Classification selon le domaine d'application	5
I.2.3 Impact des colorants textiles sur le milieu aquatique et la santé	5
I.2.4 Colorants thiazines	6
I.2.4.1 Bleu de Méthylène	6
I.3 Processus d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées de colorants textiles	8
I.3.1 Définitions	8
I.3.2 Radicaux hydroxyles «•OH »	8
I.3.2.1 Réactivités des radicaux hydroxyles	9
I.3.2.2 Processus d'action des radicaux hydroxyles	9
I.3.2.3 Cinétiques des radicaux hydroxyles	10
I.3.2.4 Génération de radicaux hydroxyles •OH	11
I.3.3 Procédés d'oxydation avancée en phase homogène	11
I.3.3.1 Photolyse UV	11

I.3.3.2 Procédés de Fenton	12
I.3.3.3 Procédés Photo-Fenton homogènes ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	13
I.3.4 Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène	14
I.3.4.1 Fenton hétérogène	14
I.3.4.2 Photocatalyse hétérogène	14
I.3.4.3 Photo-Fenton hétérogène	16
I.3.4.4 Sources de l'énergie lumineuse	17
I.4 Conclusion	19
Références bibliographiques	20

CHAPITRE II : Les catalyseurs supportés

II.1 Introduction	25
II.2 Catalyseur	25
II.2.1 Définition	25
II.2.2 Classification des catalyseurs	25
II.2.2.1 Catalyseur massique	25
II.2.2.2 Catalyseurs supportés	25
II.2.3 Critère de choix d'un catalyseur	26
II.2.3.1 Activité	26
II.2.3.2 Sélectivité	26
II.2.3.3 Stabilité	26
II.2.3.4 Caractéristiques et la nature des supports	26
II.2.3.5 Régénérabilité	27
II.2.3.6 Prix	27
II.3 Préparation du catalyseur supporté	27
II.3.1 Différentes techniques d'imprégnation utilisées pour préparer les catalyseurs supportés.	27
II.3.1.1 Imprégnation avec interaction	28
II.3.1.2 Imprégnation sans interaction	28
II.3.2 Traitement des catalyseurs supportés	29
II.3.2.1 Séchage	29
II.3.2.2 Calcination	29
II.3.2.3 L'activation	29
II.3.3 Matériaux du support de catalyseurs	30

II.3.3.1 Charbon actif	30
II.3.3.2 Argiles	31
II.3.3.3 Bentonite	32
II.4 Conclusion	33
Références bibliographiques	34

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.1 Introduction	37
III.2 Préparation des catalyseurs	37
III. 2.1 Elaboration du catalyseur à base d'argile	37
III .2.1.1 Géologie et situation géographique de l'argile de Benizide	37
III. 2. 1.2 Synthèse d'un catalyseur Fe-argile supporté	38
III.2.2 Synthèse d'un catalyseur Fe-Charbon actif (Fe-CA)	39
III.3 Techniques d'analyses des matériaux préparés	41
III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	41
III.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
III.3.3 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	41
III.3.4 Fluorescences des rayons X	41
III.3.5 Diffraction des rayons X	42
III.3.6 Mesure de la surface spécifique (BET)	43
III.3.7 Mesure du pH	44
III.3.8 Dosage du BM par spectrophotométrie	44
III.3.9 Centrifugeuse	45
III.4 Traçage de courbe d'étalonnage	45
III.5 Protocole expérimental	46
III.5.1 Test d'activité catalytique	46
III.5.2 Aspect cinétique de la dégradation du BM	47
III.5.2.1 Ordre de dégradation photocatalytique du colorant BM selon l'ordre cinétique	47
III.5.2.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	67
III.5.2.3 Demi vie de dégradation du colorant	49
III.6 Conclusion	49

Références bibliographiques	50
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1 Introduction	52
IV.2 Caractérisation des matériaux préparés	52
IV.2.1 Caractérisations de support d'argile (AR) et de catalyseur (Fe-AR)	52
IV.2.1.1 Détermination du type d'argile étudiée	52
IV.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)	54
IV.2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	55
IV.2.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
IV.2.1.5 Surface spécifique et structure poreuse	57
IV.2.2 Caractérisations du support (CA) et de catalyseur (Fe-CA)	59
IV.2.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	59
IV.3 Dégradation du colorant BM	60
IV.3.1 Photodégradation solaire du colorant BM	61
IV.3.1.1 Effet du pH	61
IV.3.1.2 Effet de la concentration d'oxydant	63
IV.3.1.3 Effet de la masse du catalyseur	64
IV.3.1.4 Effet de la concentration initiale du BM	65
I.3.2 Dégradation photocatalytique par micro-ondes	66
IV.3.3 Mécanisme de dégradation du BM par le processus photofenton	67
IV.3.4 Stabilité du système catalytique	68
IV.3.5. Etude la cinétique de la réaction de dégradation du colorant BM	69
IV.3.5.1. Cinétique des catalyseurs avec différents systèmes	69
IV.3.5.2 Cinétique du catalyseur avec différentes puissances micro-ondes	71
IV.3.5.3 Étude des cinétiques de réaction photo-fenton du BM en fonction de la concentration initiale	73
IV.3.5.4 Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)	74
IV.3.5.5. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique	76
IV.4 Évaluation du travail étudié	77
IV.5 Conclusion	78
Références bibliographiques	79
Conclusion générale	82

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Le rejet des eaux usées industrielles polluées dans les écosystèmes naturels représente un problème grave pour la santé publique et l'environnement, compte tenu de ses effets néfastes. Les effluents industriels sont chargés de gaz nocifs, d'ions de métaux lourds et d'une grande variété de composés organiques et inorganiques toxiques, y compris des colorants. L'application généralisée des colorants dans diverses industries, contribue de manière significative aux problèmes de pollution environnementale [1]. La lutte contre la dégradation ou l'élimination des colorants pose un défi, car atteindre cet objectif sans causer de problèmes environnementaux est souvent complexe en raison de l'utilisation de diverses méthodes chimiques.

Parmi ces colorants, le bleu de méthylène synthétique (BM) se distingue aussi souvent qu'il est fréquemment utilisé à des fins industrielles, telles que la coloration du papier, la teinture temporaire des cheveux, la teinture du coton et de la laine et le couchage du papier. De plus, le BM trouve des applications comme colorant tissulaire et comme agent antimicrobien pour le traitement des plaies mineures [2]. En raison de la toxicité des colorants synthétiques détectés dans les eaux de surface, l'élimination et la dégradation des colorants organiques sont devenues une préoccupation majeure. De nombreuses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été proposées pour traiter les eaux usées contenant des colorants. Cependant, ces méthodes se heurtent souvent à des difficultés en raison des coûts élevés, des problèmes environnementaux et des différents niveaux de pollution. Pour surmonter ces limites, les efforts récents se sont concentrés sur des alternatives rentables et respectueuses de l'environnement. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont moins polluants et plus respectueux de l'environnement que les méthodes traditionnelles. Ils sont connus pour leur grande efficacité dans la décomposition d'une variété de composés organiques en raison de leurs excellentes capacités antioxydantes. Plusieurs techniques appartiennent à la classe des POA, notamment les méthodes Fenton, le photo-Fenton, l'oxydation humide, l'ozonation, l'oxydation électrochimique et la photocatalyse [3]. La technique Fenton, en particulier, se distingue comme l'une des méthodes les plus étudiées ; elle est très efficace dans le traitement des eaux usées et elle a l'avantage d'être économique et respectueuse de l'environnement. La réaction de Fenton est une étape clé au sein des POA. Dans ce processus, le peroxyde d'hydrogène et les sels Fe^{2+} agissent comme réactifs primaires, générant un radical hydroxyle (OH) comme intermédiaire actif responsable de l'élimination des polluants des effluents [4].

Introduction générale

De plus, le procédé homogène de Fenton démontre une plus grande efficacité à un pH faible, en améliorant la réactivité et la stabilité du H_2O_2 , empêchant ainsi la formation de boues de fer dans l'eau. Cependant, le principal inconvénient de la réaction homogène de Fenton est la difficulté associée à la récupération des ions Fe, limitant ainsi son applicabilité [5]. Pour contourner les limitations potentielles, les recherches actuelles s'orientent vers des techniques plus efficaces, avec un accent particulier sur la méthode photo-Fenton. Cette approche utilise un catalyseur hétérogène et utilise diverses sources d'énergie externes, telles que les ultrasons, les micro-ondes, le rayonnement UV, la lumière visible, les lampes UV et la lumière du soleil.

Parmi ces alternatives, de nombreuses études ont démontré les avantages de l'utilisation de la lumière naturelle du soleil et du rayonnement micro-ondes. La lumière naturelle du soleil est une source d'énergie naturelle abondante et facilement disponible, qui peut réduire les coûts opérationnels et minimiser la dépendance au rayonnement artificiel [6]. Parallèlement, le rayonnement micro-ondes peut induire la formation de « points chauds » lors de l'absorption par un catalyseur, conduisant à une augmentation de la génération de radicaux et à une dégradation améliorée des polluants [7].

La catalyse hétérogène joue un rôle crucial dans certains POA, tels que la réaction de Fenton et la réaction de photo-Fenton hétérogène. Dans cette dernière, le Fe(III) est rapidement converti en Fe(II) lors de l'exposition à la lumière. Ces ions peuvent ensuite réagir avec H_2O_2 pour générer des radicaux hydroxyles supplémentaires, qui oxydent les polluants organiques tels que les colorants.

De nombreux catalyseurs photo-Fenton hétérogènes, constitués d'oxydes de Fer supportés sur des matériaux tels que les argiles, la silice, les composés à base de carbone et les oxydes métalliques, ont été décrits dans la littérature [3,5,8]. Les supports solides ont des fonctions importantes dans le maintien des nanoparticules d'oxydes métalliques, car ils offrent une localisation de surface active qui contribue directement à la réactivité. Par conséquent, de nombreuses études ont suggéré que les minéraux argileux et le charbon actif soient utilisés comme supports de catalyseurs, en raison de leur disponibilité généralisée et de leur respect de l'environnement. De plus, leurs structures régissent les propriétés physiques et chimiques essentielles, telles que la surface spécifique, la capacité d'échange d'ions et la réactivité, y compris celles liées aux catalyseurs à base de nanoparticules de métal et d'oxyde métallique [8].

Introduction générale

L'objectif de ce travail est d'explorer différents supports moins coûteux et de développer des catalyseurs hétérogènes à base d'oxyde de fer, caractérisés par leur fiabilité, leur efficacité et leur capacité à capter les polluants d'un milieu aquatique, par adsorption pour les décomposer sous l'effet du rayonnement solaire. Ces études permettent l'évaluation des résidus de biomasse, issus des cornes de pin, utilisés comme matière première pour la synthèse de charbon actif comme support de catalyseur, en raison de leur simplicité et leur compatibilité avec le concept de « chimie verte ». D'autre part, nous avons utilisé et évalué le potentiel de l'argile bentonite locale, naturelle, traitée et moins coûteuse, comme alternative au charbon actif pour synthétiser le catalyseur Fe_2O_3 -argile. Ce travail vise également à mener une étude paramétrique, afin d'optimiser les conditions de dégradation du bleu de méthylène (BM), à partir d'une solution aqueuse par le procédé photo-Fenton sous rayonnement solaire et irradiation micro-ondes.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique qui couvre deux parties : la première est consacrée aux différents types de colorants et à leurs impacts sur le milieu aquatique et la santé, la deuxième partie sera dédiée aux procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux polluées par des matières organiques en général, en mettant l'accent sur les procédés de photocatalyse tels que la photolyse, le Fenton et le photo-Fenton.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes méthodes classiques de préparation de catalyseurs monométalliques supportés et de leurs critères de sélection. Il présente également une étude des supports de catalyseurs hétérogènes tels que le charbon actif et les matériaux argileux, notamment la bentonite.

Le troisième chapitre a été consacré à la préparation de plusieurs catalyseurs solides à base de deux matériaux différents (argile et charbon actif), et l'oxyde de fer a été utilisé comme phase active. Les catalyseurs et produits obtenus ont été caractérisés par différentes techniques analytiques et spectroscopiques, fluorescence X, BET, DRX, FTIR, MEB et EDX.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats et aux discussions sur l'interprétation des caractéristiques des matériaux préparés et l'étude de l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène par des procédés photocatalytiques. La détermination des facteurs influençant l'efficacité de la dégradation du bleu de méthylène, à savoir : le pH, la concentration initiale du polluant, ainsi que l'oxydant et la quantité du catalyseur dans les procédés

Introduction générale

photocatalytiques, a été étudiée dans ce chapitre. Enfin, nous concluons notre travail en rappelant les différentes contributions que nous avons apportées au sujet et essaierons de dégager les nouvelles perspectives de recherches.

Référence bibliographiques

- [1] He, K., Yan, M., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., Huang, T., ... & Chen, G. (2019). Fabrication of polydopamine–kaolin supported Ag nanoparticles as effective catalyst for rapid dye decoloration. *Chemosphere*, 219, 400-408.
- [2] Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., ... & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242.
- [3] Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., ... & Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524.
- [4] Carrillo, A. M., & Carriazo, J. G. (2015). Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 443-452.
- [5] Vengatakrishnan, U., Subramanian, K., Rajapandi, V., & Raman, D. N. (2021). Effect of Ultraviolet and Solar Radiation on Photocatalytic Dye (Black-E and Congo Red) Degradation Using Copper Oxide Nanostructure Particles. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 18(3).
- [6] Li, S., Zhang, G., Zhang, W., Zheng, H., Zhu, W., Sun, N., ... & Wang, P. (2017). Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using Pb-BiFeO₃/rGO as heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 326, 756-764.
- [7] Saeed, M., Muneer, M., Akram, N., ul Haq, A., Afzal, N., & Hamayun, M. (2019). Synthesis and characterization of silver loaded alumina and evaluation of its photo catalytic activity on photo degradation of methylene blue dye. *Chemical engineering research and design*, 148, 218-226.
- [8] Tijani, J. O., Ndamitso, M. M., & Abdulkareem, A. S. (2020). The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment., *Sci. Rep.* 10 ,13

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS ET LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉ

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés* *d'oxydation avancée*

I.1 Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique structurée en deux parties : la première s'intéresse aux différents types de colorants et à leurs impacts sur le milieu aquatique et la santé, la deuxième partie sera consacrée aux techniques d'oxydation avancées destinées à la décontamination des eaux contaminées par diverses matières organiques. Ce dernier se concentrera sur les processus photocatalytiques tels que la photolyse, le Fenton et le photo fenton.

I.2 Colorants

I.2.1 Définition

Les colorants constituent des éléments capables de capter l'énergie électromagnétique dans le domaine visible (de 380 à 750 nm). Les groupes chromophores sont des groupes d'atomes qui absorbent sélectivement de l'énergie lors de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée, que ce soit par réflexion sur un objet ou par transmission ou diffusion. En outre, la fixation des colorants par teinture ou impression est généralement très puissante [1, 2].

I.2.2 Classification des colorants

I.2.2.1 Classification chimique

L'ordre des colorants selon leur composition chimique repose sur les propriétés du groupe chromophore : Azo, Anthraquinone, Indigoïde, Xanthène, Phtalocyanine, Nitro et Nitrosate, Triphénylméthane et Thiazine [3].

I.2.2.2 Classification selon le domaine d'application

Le fabricant de colorants s'intéresse à la classification chimique. Le teinturier doit tenir compte de tous les éléments suivants : la nature de l'article, du produit ou de la surface et le type de colorant approprié à l'article en question, s'il est facile à colorer, s'il est monomatériau ou s'il nécessite une fixation.

I.2.3 Impact des colorants textiles sur le milieu aquatique et la santé

Les principaux problèmes environnementaux liés aux opérations de l'industrie textile sont principalement liés aux rejets dans l'eau. On peut observer une grande variété de colorants dans l'eau, même à des concentrations très faibles ($< 1 \text{ mg.l}^{-1}$). L'introduction de

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés* *d'oxydation avancée*

ces eaux usées dans l'écosystème provoque une pollution et des perturbations de la vie aquatique.

En raison de la présence d'hydrosulfures, elle diminue considérablement la quantité d'oxygène présente dans le plan d'eau et empêche le passage de la lumière à travers l'eau, ce qui nuit à l'écosystème aquatique. Environ 40 % des colorants utilisés dans le monde contiennent du chlore organiquement lié, puissant cancérigène.

I.2.4 Colorants thiazines

Les colorants thiazines sont comme les colorants oxazines, à l'exception de l'atome d'oxygène de l'hétérocycle qui est remplacé par l'atome de soufre. Le chromophore de ces colorants est le phénazonium, avec des groupes amino en position para par rapport au soufre. Tel un auxochrome. On peut les trouver dans une variété de couleurs, allant du vert au bleu, et ils sont opaques. Ils sont employés dans les domaines de la mode, de la santé, de la pharmacie et de la biologie.



Figure I.1 : Les composants du colorant thiazine [4].


I.2.4.1 bleu de Méthylène

a- Propriétés

Il s'agit d'un dérivé de la phénothiazine et d'un colorant cationique [5]. On le trouve sous forme de poudre vert foncé. On le trouve sous différentes formes hydratées : Le monohydrate, le dihydrate, le trihydrate et le pentahydrate. Le trihydrate est le plus répandu [5]. Il est souvent employé comme référence pour les substances polluantes organiques en raison de sa structure moléculaire stable [6]. Le BM est couramment employé dans différents domaines comme la chimie, la médecine, la dentisterie et l'industrie des pigments [7].

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés* d'oxydation avancée

Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [8].

Propriétés		Références
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)	-
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium	-
Famille Colorant	Colorant basique	-
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	-
Masse molaire (g/moles)	319,85	Directive 2001/58/CE
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40	Directive 2001/58/CE
Point de fusion (°C)	180	Directive 2001/58/CE
PKa	3,8	Directive 2001/58/CE
λ _{max} (nm)	662-665	[7,8]
Ph	5,9	[7]
Structure		

b- Toxicité

Au fil des années, les données négatives sur l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme ont montré qu'il n'y avait pas de risque lié à l'utilisation de ce produit, à condition que la concentration totale administrée ne dépasse pas 7 mg/kg [9].

L'exposition aiguë à ce produit provoquera [10] :

- Exposition externe : irritation cutanée et lésions oculaires nocives.
- Inhalation : difficulté à respirer ou accélération de la respiration et augmentation du rythme cardiaque.
- Ingestion : irritation du système digestif, nausées, transpiration abondante, troubles de la pensée, cyanose et nécrose des tissus humains.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

I.3 Processus d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées de colorants textiles.

Au cours des dernières années, de nombreuses techniques ont été mises au point afin de purifier les eaux usées provenant de la teinture textile. Parmi ces techniques, on peut citer certains procédés de traitement physique, chimique, physico-chimique, biologique et combiné. Toutes ces techniques sont performantes mais ont leurs désavantages. Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été introduites pour la première fois dans le domaine du traitement des eaux en 1980 [11]. Le principal usage des POA est de dégrader ou de détruire des substances polluantes organiques [12].

I.3.1 Définitions

Les POA sont des méthodes de traitement qui utilisent des intermédiaires radicalaires hautement actifs, notamment les radicaux ($\bullet\text{OH}$) à température ambiante. Ils peuvent être produits par divers procédés : chimique, photochimique, électrochimique, électrique, sonochimique, etc. Les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$, en tant qu'oxydant principal, sont les espèces ayant la plus grande réactivité après le fluor ($E^\circ = 2,8\text{V/ENH}$ à 25°C). Ces radicaux manquent de sélectivité et interagissent rapidement avec la matière organique, conduisant à une minéralisation totale ou partielle des polluants organiques en CO_2 , H_2O et autres substances inorganiques, ou en intermédiaires biodégradables, selon le cas [13].

I.3.2 Radicaux hydroxyles « $\bullet\text{OH}$ »

Le radical $\bullet\text{OH}$ est un atome d'oxygène attaché à l'hydrogène qui a un électron non apparié (électron libre) dans son orbitale périphérique. À la différence des ions, les radicaux hydroxyles sont le résultat d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons liés sont répartis comme un électron par atome [14]. C'est sans doute l'un des oxydants les plus puissants pouvant être utilisés dans les réactions d'oxydation des micropolluants organiques. Ils répondent à une série de normes rigoureuses pour le traitement des eaux contaminées [15] :

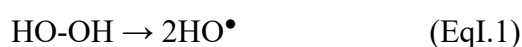
- Éviter la génération de pollution secondaire.
- La polarité élevée de ces composés permet d'attaquer une variété de composés organiques (aromatiques ou aliphatiques), inorganiques et bactériens.
- Ne pas causer de corrosion aux équipements.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

- Il est non sélectif, efficace, économique et extrêmement réactif, avec une demi-vie d'environ 10^{-9} secondes.

I.3.2.1 Réactivités des radicaux hydroxyles

Les POA reposent sur la synthèse et la mise en œuvre d'un oxydant puissant, le radical hydroxyle. Il peut être produit à l'aide de différents procédés : méthodes chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques, sonochimiques et radiolytiques [16], basées sur la rupture de liaison selon l'équation (EqI.1) :

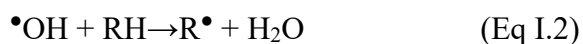


Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont des entités chimiques hautement réactives, possédant un fort potentiel oxydant avec une valeur de $E^{\circ} [\text{HO}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,7 \text{ V}$. Ils agissent principalement en volant des électrons à d'autres molécules, ce qui déclenche des réactions d'oxydation. C'est pourquoi l'oxydation par HO^{\bullet} a suscité l'intérêt de nombreux avancés dans les technologies d'oxydation [17]. Les radicaux libres présentent plusieurs avantages par rapport aux autres oxydants forts, potentiellement appliqués à la décontamination des eaux, car ils satisfont une multitude de paramètres exigeants, notamment du fait de leur non-sélectivité.

I.3.2.2 Processus d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux OH sont des composés extrêmement puissants. Ils ont la capacité d'attaquer de façon non discriminante les molécules organiques et inorganiques. La plupart de ses réactions sont basées sur la diffusion [18]. Les réactions radicalaires peuvent interagir avec des composés organiques, organométalliques et minéraux. Trois mécanismes principaux sont à l'origine de leur réalisation et conduisent principalement à la création de radicaux centrés sur le carbone :

- a) **Mise en contact avec des composés organiques saturés** ; La déshydrogénation implique essentiellement la séparation d'un atome d'hydrogène par la liaison C-H, ce qui donne lieu à la formation de racines radicalaires carbonées R (réaction I-2). Cette réaction nécessite une quantité d'énergie supérieure à celle des autres réactions $\bullet\text{OH}$.



CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés* *d'oxydation avancée*

b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation) :

Les radicaux hydroxyalkyles sont produits par cette opération sur une chaîne éthylénique linéaire ou un cyclohexadiényle, notamment dans le cas d'un noyau aromatique.



c) Transfert d'électron (oxydo-réduction) :

Ce processus d'oxydation mène à l'ionisation de la molécule. On n'observe pas fréquemment ce mécanisme d'action avec les composés organiques. C'est un processus qui se produit lorsque les réactions par addition électrophile ou élimination d'atomes d'hydrogène sont impossibles. Il est principalement produit par réaction avec les ions.



I.3.2.3 Cinétiques des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (HO^\bullet) réagit très rapidement avec de nombreuses espèces organiques, présentant des constantes cinétiques allant de 10^8 à $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [19]. La vitesse de réaction du radical hydroxyle HO^\bullet sur les matières organiques (M) est décrite comme suit :



L'expression cinétique s'écrit :

$$v = \frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} + k[\text{M}][\text{HO}^\bullet] \quad (\text{Eq I.8})$$

Avec [M]: concentration en composé organique.

En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit :

$$v = k_{\text{app}} \times [\text{M}] \quad (\text{Eq I.9})$$

Avec :

$$k_{\text{app}} = K \times [\text{HO}^\bullet] \quad (\text{Eq I.10})$$

Les valeurs originales de la littérature montrent que la constante de réaction (k) est 10^2 fois plus efficace pour les compositions à saturation dérivée du méthane que pour les

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

compositions aromatiques, car le radical HO• est plus efficace. Les radicaux HO• réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteuses des groupements activateurs (-OH, -CH₃...) que sur celles substituées par des groupements désactivateurs (-NO₂, -COOH...) [19].

I.3.2.4 Génération de radicaux hydroxyles •OH

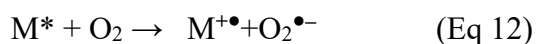
La flexibilité d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire des •OH par différentes techniques. Les radicaux hydroxyles étant des espèces hautement réactives et instables, ils doivent être produits en continu au moyen de plusieurs réactions : chimique, photochimique ou électrochimique. La production de radicaux •OH à partir du réactif de Fenton est un procédé identifié depuis les années 1930. Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^e siècle, son application comme procédé d'oxydation pour oxyder des composés toxiques n'a été testée qu'à la fin des années 1960. Le système classique de Fenton consiste en un simple mélange de deux réactifs : le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres dispositifs de Fenton ont été mis au point ces dernières années pour optimiser l'efficacité de cette méthode et diminuer son coût d'utilisation dans certains contextes. Nous nous référons aux méthodes photo-Fenton et électro-Fenton [20].

I.3.3 Procédés d'oxydation avancée en phase homogène

I.3.3.1 Photolyse UV

a- Photodissociation directe (UV)

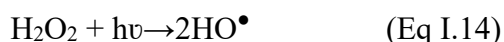
On peut dissocier les polluants organiques en utilisant une excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Afin d'atteindre cet objectif, les substances polluantes doivent posséder une grande capacité d'absorption de la lumière d'excitation et un rendement quantique approprié. La substance oxydée par la photoexcitation initiale interagit avec l'oxygène dissous dans l'eau et est ensuite transformé en sous-produits et est décrit comme suit [21] :



CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

d) Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)

La solution d'H₂O₂ en milieu aqueux absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm, entraînant ainsi la photolyse de l'H₂O₂ qui se désintègre pour produire des radicaux hydroxyles (Eq.I.14). L'intensité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène s'accroît avec la hausse du pH, étant donné que la version dissociée du peroxyde d'hydrogène a une meilleure capacité à absorber la lumière comparativement à sa forme moléculaire(H₂O₂).



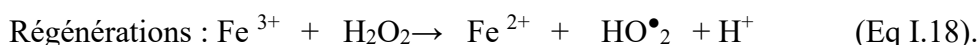
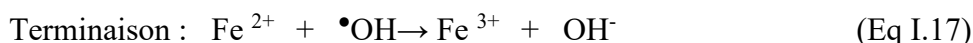
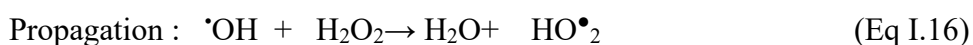
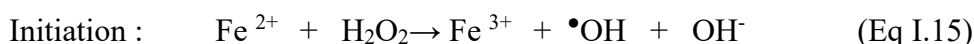
La photolyse du H₂O₂ présente davantage par rapport à l'ozonation et son utilisation est moins compliquée, toutefois, son efficacité est inférieure en raison de son faible coefficient d'extinction UV. En outre, les conditions environnementales telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et l'existence de consommateurs de radicaux ont un impact sur la production de radicaux [22].

I.3.3.2 Procédés de Fenton

Le processus Fenton, qui utilise le fer comme catalyseur. Et l'eau oxygénée, H₂O₂, est utilisée comme agent oxydant. Cette méthode a été découverte par Henry John Horstmann Fenton en 1876. L'oxyde d'acide tartrique a été oxydé en utilisant du fer en complément de l'eau oxygénée. L'utilisation du processus de décomposition des matières organiques n'a commencé qu'à la fin des années 1960. Récemment, on a efficacement mis en œuvre la réaction de Fenton pour traiter les eaux usées, éliminant ainsi de nombreux micropolluants récalcitrants dans les eaux [23,24].

❖ Mécanisme réactionnel de Fenton :

Le mécanisme d'oxydation radicalaire le plus connu est le système de Fenton. Le processus chimique est effectué grâce à la dégradation radicalaire du H₂O₂ par des ions Fe²⁺ dans des réactions successives complexes pour produire les radicaux hydroxyles •OH sous la forme d'un mécanisme radicalaire de la forme suivante [25].



CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

En présence d'un composé organique (R-H), le radical hydroxyle arrache un atome d'hydrogène du substrat organique (R-H) et génère un radical organique (R[•]), qui subit ensuite à une série de transformations chimiques pour former des divers produits intermédiaires. En l'absence de l'effet des réactions parasites qui peuvent être concurrentes à la consommation des [•]OH, l'utilisation de l'excès de concentration de Fe²⁺ et de H₂O₂ devrait, en principe, convertir complètement tous les composés organiques en CO₂, eau et produits minéraux. Due au non sélectivité des radicaux hydroxyles [•]OH vers les substrats organiques ou inorganiques, des réactions parallèles peuvent être entrées en concurrence avec les réactions d'oxydations principales, et par conséquent, affectent sur l'efficacité et sur le rendement de la réaction [26]. Sous pH neutre et près de neutre, les ions de Fe³⁺ générés selon les équations (Eq I.15) et (Eq I.18) forment des précipités ferriques insolubles Fe(OH)₃ [27], ce qui conduit à une réduction de l'efficacité de l'oxydation, et par conséquent, il doit ajouter en continu du catalyseur Fe²⁺. En plus, à pH neutre, la réaction principale de Fenton (Eq I.15) qui produit des radicaux non sélectifs [•]OH, peut remplacer par une réaction produit des espèces très sélectifs (Fe⁴⁺) [28]. C'est l'inconvénient majeur du procédé Fenton du procédé classique. La limite de pH de milieu réactionnel qui doit être dans la gamme étroite 2,5-3,5 [29,30].

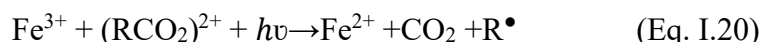
I.3.3.3 Procédés Photo-Fenton homogènes (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Le recours à la technique du photo-Fenton pour traiter des composés non biodégradables et/ou toxiques pourrait constituer une option de substitution aux méthodes conventionnelles. Des recherches précédentes ont démontré l'efficacité de cette procédure sur la décomposition de diverses catégories de médicaments, y compris les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les analgésiques [31]. Le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux se réagissent, en présence de lumière UV, entraîne la production de radicaux hydroxyles grâce à sa décomposition. La réaction présente une autre possibilité de production de radicaux libres, ce qui augmente ainsi la concentration en radicaux hydroxyles [32]. L'ion Fe³⁺ a la capacité d'absorber la lumière jusqu'à 400 nm, ce qui facilite l'exploitation de la lumière solaire et encourage le processus de photo-réduction, comme illustré dans la réaction (Eq.I.19) [33] :

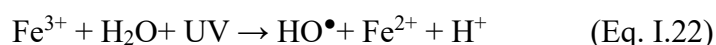


CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

Si l'ion Fe^{3+} n'interagit pas avec le polluant, les complexes d'hydroxyle de fer deviennent les générateurs de radicaux $\bullet OH$ sous irradiation, comme l'indique l'équation (Eq. I.19) [34 ;35]. Quand l'agent polluant est un acide carboxylique, l'ion Fe^{3+} forme des complexes stables qui présentent des bandes de transfert de charge du ligand vers le métal dans le spectre UV-Vis. Généralement, ces complexes sont en activité. Et produisent du Fe^{2+} lorsqu'ils sont irradiés [36] :



Au cours du processus photo-Fenton, outre les réactions typiques du procédé Fenton, la formation du radical hydroxyle est également le résultat des réactions suivantes [37] :

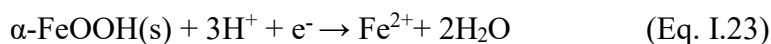


I.3.4 Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène.

I.3.4.1 Fenton hétérogène

La réaction d'oxydation à l'état hétérogène Le processus catalytique de Fenton se déroule à la surface des sites actifs des métaux.

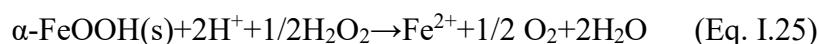
Le processus d'oxydation Fenton hétérogène se déroule de manière catalytique sur les sites actifs métalliques à la surface. Il est encore mal connu comment le H_2O_2 se décompose dans la réaction de Fenton hétérogène par rapport à celui en système homogène. Selon la majorité des auteurs, la décomposition du H_2O_2 suit un mécanisme radicalaire comparable à celui suggéré en milieu homogène [38,39]. La dissolution réductrice de la goethite permet la formation d'ions ferreux par l'interaction entre la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et le peroxyde d'hydrogène, comme détaillé ci-dessous [40]:



Le peroxyde d'hydrogène fourni les électrons :



En combinant les réactions (Eq. I.23) et (Eq. I.24), la réaction suivante est obtenue :



Le radical hydroxyle est alors produit par la réaction de fenton :



Pendant la réaction d'oxydation, des ions ferreux et ferriques sont générés. On mesure alors le fer total dissous par le biais de l'absorption atomique [41].

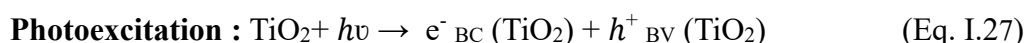
CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

I.3.4.2 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène consiste à absorber directement ou indirectement l'énergie d'un rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, habituellement un semi-conducteur à large bande [37]. Plusieurs recherches ont été menées afin de trouver un photocatalyseur semi-conducteur parfait, néanmoins, le dioxyde de titane (TiO₂) reste une référence parmi les autres semi-conducteurs [32].

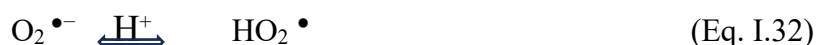
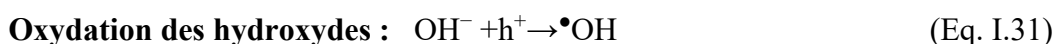
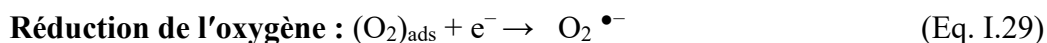
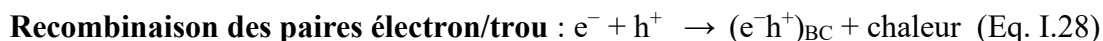
Le Principe et le fonctionnement de la photocatalyse hétérogène peuvent être résumés comme suit :

- 1- L'initiation de la photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur comme le TiO₂ se produit par l'absorption d'un photon dont l'énergie est égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur, générant ainsi des paires électron-trou (e⁻/h⁺), conformément à l'équation (I.27) [33] :



où BC représente la bande de conduction et BV la bande de valence.

La recombinaison de l'électron et du trou permet de libérer l'énergie de la lumière capturée sous forme de chaleur, sans avoir d'effet chimique. C'est ce qui peut arriver lorsqu'ils sont retenus ou réagissent à la surface du catalyseur, soit en contact avec un accepteur d'électrons (oxydant) soit avec un donneur d'électrons (réducteur). Selon les équations suivantes [42], le trou de la bande de valence joue le rôle d'un oxydant puissant tandis qu'un électron de la bande de conduction joue le rôle d'un réducteur puissant.

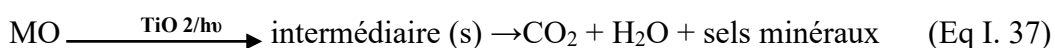
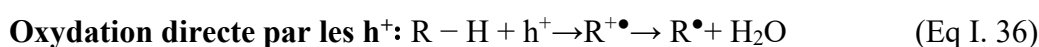
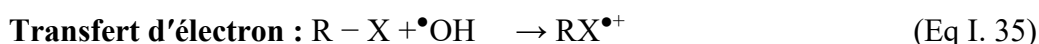
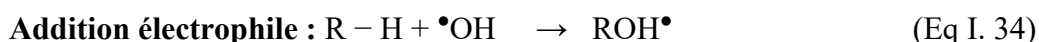


La décomposition des molécules organiques peut être réalisée soit par réaction avec les radicaux produits par trois méthodes distinctes (Eq I.32-Eq I.34), soit par interaction directe de la molécule adsorbée avec les trous positifs (Eq I.35). L'efficacité de cette procédure concernant la décomposition des composés organiques dépend fortement du type de

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés* d'oxydation avancée

molécule à dégrader. En raison de son caractère électrophile, le radical $\cdot\text{OH}$ favorise la réaction rapide des composés substitués par des groupes donneurs d'électrons, ce qui entraîne principalement la formation de composés hydroxylés.

2- Toute molécule finira par être oxydée. En bref, le processus d'oxydation dans l'eau par photocatalyse hétérogène peut être décrit comme le montre la réaction (Eq I.36).



La Figure (I.2) illustre un processus simplifié de photo-activation d'un catalyseur à base de semiconducteur.

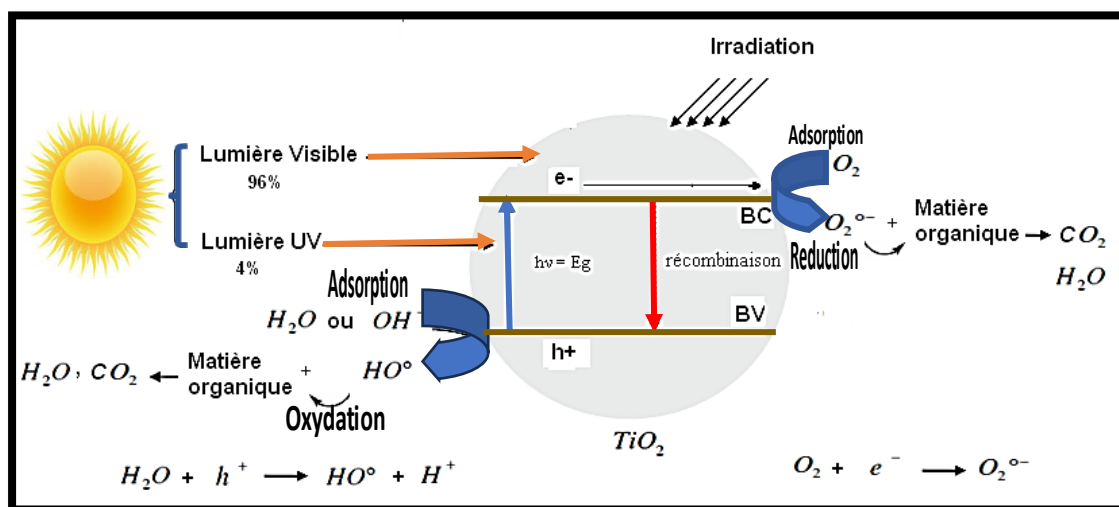


Figure I.2 : Illustration de semi-conducteur qui est excité par des faisceaux lumineux, Cela entraîne la création d'électrons dans la bande de conduction et de fissures dans la bande de valence [42].

Hermann et son équipe (Hermann et al.1999) ont synthétisé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq phases majeures [43] :

- a- Déplacement des réactifs vers la surface
- b- Adsorption d'un des réactifs
- c- Réaction en phase adsorbée

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

- d- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- e- Élimination de ces produits de la phase solide / liquide vers la phase liquide.

I.3.4.3 Photo-Fenton hétérogène

L'inconvénient majeur de la méthode classique de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) est que le fer soluble, utilisé comme catalyseur, ne peut pas être récupéré dans le procédé, ce qui conduit à une pollution supplémentaire de l'eau. Pour éviter que le fer dissous ne se précipite, des systèmes variés ont été mis au point. Des catalyseurs recyclables à base de fer sont utilisés dans ces systèmes, tels que le minerai de fer [43,44], ou un catalyseur conçu en fixant le fer sur une surface de support poreuse telle que le dioxyde de titane [45,46]. Le processus d'oxydation hétérogène de Fenton se déroule de manière catalytique sur les sites métalliques actifs de la surface. La réaction hétérogène de Fenton présente un mécanisme radicalaire de décomposition de H_2O_2 semblable à celui supposé dans la réaction homogène.

I.3.4.4 Sources de l'énergie lumineuse.

I.3.4.4.1 Source solaire

La production artificielle de photons UV pour la décomposition des polluants dans l'eau est le facteur le plus énergivore lors du fonctionnement de l'usine de traitement photocatalytique, ce qui rend cette méthode coûteuse par rapport aux autres techniques d'oxydation. Pour cette raison, le soleil peut servir de source gratuite d'énergie lumineuse. Le soleil, bien que représentant la plus grande source d'énergie sur Terre, est également la moins exploitée [47]. On pourrait envisager que les méthodes de photocatalyse exploitent l'abondance de l'énergie solaire pour mettre en œuvre des processus durables et écologiques. De plus, quel que soit le niveau d'irradiation, la lumière solaire présente des caractéristiques intrinsèques à sa nature, telles que l'intermittence et l'irrégularité de sa disponibilité. Bien que les irrégularités soient prévisibles.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

I.3.4.4.2 Irradiation de microonde

Le spectre électromagnétique comprend des ondes électromagnétiques appelées microondes, qui se trouvent entre les radiofréquences et les infrarouges [48]. Ils sont répandus dans l'espace vide à la vitesse de la lumière, avec une gamme de fréquences allant de 300 MHz à 300 GHz [49]. Les longueurs d'ondes correspondantes varient de 0,01 à 1 mètre [50]. La fréquence fréquemment employée est celle de 2450 MHz (2.45 GHz), qui correspond également à celle de la plupart des magnétrons utilisés dans les fours à micro-ondes domestiques avec une puissance allant de 150 à 800 W [51].

A- Mécanisme d'action de l'irradiation assistée par micro-ondes sur la réaction de Fenton

La présence de microondes à la surface du catalyseur hétérogène provoque la formation de points chauds [51,52]. Il est possible que ces points chauds atteignent des températures allant de 1000 à 1200 °C et plus, ce qui favorise la présence de sites actifs sur la surface du catalyseur [51, 53]. À la surface du catalyseur, les molécules d'oxygène sont transformées en radicaux libres (O_2^{\bullet}), en particulier sur les sites actifs. La purge de l'oxygène a donc été démontrée comme améliorant l'efficacité de la dégradation [54]. L'action des points chauds (hot-spot) transforme les molécules d'eau en radicaux. Par conséquent, il a été prouvé que la purge de l'oxygène améliore l'efficacité de la dégradation [53,54]. De plus, les points chauds ont également la capacité d'oxyder directement les particules contaminées par des microbes. L'irradiation par micro-ondes peut provoquer des vibrations intenses des molécules, en particulier des molécules sensibles à la température, ce qui peut conduire à leur dégradation en raison du déplacement et de la friction [54].

B- Applications du procédé photo- Fenton par l'irradiation de micro-ondes

Plusieurs chercheurs s'intéressent à l'amélioration du procédé de Fenton grâce à l'irradiation des microondes, ce qui en fait une technique novatrice dans les procédés d'oxydation avancés. En utilisant le procédé Fe^{2+}/H_2O_2 assisté par les microondes pour traiter les eaux résiduaires provenant de l'industrie pharmaceutique, Yang et ses collègues [54] constatent une amélioration notable de l'efficacité de traitement par rapport au Fenton traditionnel ou au Fenton assisté par chauffage. Selon Wang et ses collègues, il est rapporté que plus de 93 % de la 3-nitroaniline est éliminée dans une solution aqueuse grâce à l'utilisation d'un système homogène $Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$ sous l'irradiation de microondes.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

Selon les recherches de Cai et ses collègues [55], l'utilisation des microondes en combinaison avec le procédé Fenton permet d'améliorer considérablement l'efficacité de dégradation du colorant orange G (OG), atteignant 99,9 % en 15 minutes en utilisant un oxyde bimétallique CuFeO_2 .

I.4 Conclusion :

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons mis en évidence les principales techniques appliquées pour éliminer les micropolluants, telles que les procédés de Fenton hétérogènes et la photocatalyse classique et modifiée. Les chercheurs tournent vers les procédés de Fenton hétérogène en utilisant des matériaux solides naturels ou synthétiques à base des métaux de transition. L'application du système hétérogène permet de manipuler à différentes valeurs de pH, notamment à pH neutre, et d'éviter ainsi les majeures contraintes liées au système homogène (comme par exemple : plage de pH très étroite et la précipitation du fer). De nombreux auteurs ont mentionné l'amélioration des performances du procédé Fenton, en utilisant des énergies externes comme les rayons UV ou l'irradiation par microondes, et différentes propositions ont été faites pour expliquer le mécanisme de réaction de différents processus. Les hydroxydes doubles ont été parmi les catalyseurs les plus étudiés et parfaitement adaptés aux exigences de la catalyse hétérogène, à savoir la durabilité et la rentabilité.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les *procédés d'oxydation avancée*

Références bibliographiques

- [1] Khelil, L., & Rahmi, L. (2017). 2-Hydroxy arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques (Doctoral dissertation, UMMTO)
- [2] Khemmel, C. (2020). Dégradation du Bleu de Méthylène par oxydation avancée (Utilisation de l'oxyde de plomb comme photocatalyseur) (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [3] Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkıldız, M., ... & Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. *Dyes and pigments*, 13-29.
- [4] Kiernan, J. A. (2001). Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. *Biotechnic & histochemistry*, 76(5-6), 261-278
- [5] Huang, Z. S., Meier, H., & Cao, D. (2016). Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(13), 2404-2426
- [6] Rebbahi, N. (2015). Elimination d'un colorant cationique bleu de méthylène par l'adsorption sur un résidu forestier (Doctoral dissertation).
- [7] Loubna, B. (2018). Elimination de colorants azoïques par le procédé Photo-Fenton (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [8] Yanne, E., Noubissié, E., Benessoubo, D. K., Eko, M. C., & Mbah, J. B. B. (2021). Physico-chemical study of the adsorption of methyl orange from water by biosorbent and activated carbon based on peanut shells. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 6(2), 37-44.
- [9] Andjak, E. K. (2019). dégradation du bleu de méthylène par procédé d'oxydation avancée: Utilisation d'oxyde d'étain préparé par voie chimique (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [10] Hamlaoui Dounya, B. H. (2023). Dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton modifié par un chélateur (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie, université Annaba).
- [11] Aymonier, C. (2000). Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [12] Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J. F., & Mercier, G. (2009). In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *Journal of applied electrochemistry*, 39, 2397-2408.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les procédés d'oxydation avancée

- [13] Samia, B., (2018). Dégradation électrochimique d'un colorant industriel en utilisant du feutre de carbone (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [14] Meghlaoui, F. Z., & Bouhelassa, M. (2022). Mise en œuvre de deux procédés AOP émergents, types fenton, chlore/Fe²⁺ et chlore/Fe³⁺ (Doctoral dissertation, Université Constantine).
- [15] Chebli, D. (2018). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique (Doctoral dissertation).
- [16] Alaeddine, K. N. A. (2022). Elimination du vert de bromocrésol par le procédé Electro Fenton (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie univ bba).
- [17] Baameur, W., Boubkeri, H., & Siboukeur, A. Utilisation du réactif de fenton pour le traitement d'une eau contaminée par le benzène et le toluène (Doctoral dissertation, Université Kasdi Merbah Ouargla)
- [18] Manaa, Z. (2020). Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques: Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène (Doctoral dissertation).
- [19] Kesraoui-Abdessalem, A. (2008). Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [20] Alkhurajji, T. (2013). Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits (Doctoral dissertation, Poitiers).
- [21] Elberka, A., Yaga, R., & Gaffour, H. (2020). Elimination d'un colorant azoïque par des procédés d'oxydation avancée (Doctoral dissertation, université Ahmed Draia-ADRAR).
- [22] Arlie, N. (2012). Réactivité de radicaux inorganiques, CO₃⁻ et Cl⁻/Cl₂⁻ en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [23] Amouri, K., Bechtella, R., & Boukhemkhem, A. E. (2022). Etude de la dégradation d'un polluant organique à l'aide d'une argile modifiée (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [24] Salhi, M. (2024). Synthèse par chimie douce des matériaux hydroxydes/oxydes à base de cuivre: Application à l'élimination des colorants (Doctoral dissertation)
- [25] Iboukhoulef, H. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton-like (H₂O₂/Cu) (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les procédés d'oxydation avancée

- [26] Boukhalout, F. E., & Bouguerne, B. (2019). Evaluation de l'activité antioxydante de 1, 4-dihidropyridines portant une fonction amide (Doctoral dissertation, University of Jijel)
- [27] AboliGhasemabadi, M., Mbarek, W. B., Casabella, O., Roca-Bisbe, H., Pineda, E., Escoda, L., & Suñol, J. J. (2018). Application of mechanically alloyed MnAl particles to de-colorization of azo dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 240-245.
- [28] Zhang, S. Li, & Zheng, H. (2016). Microwave-enhanced Mn-Fenton process for BPA removal in water. *Chemical Engineering Journal*. 294, 371-379.
- [29] Boufenchouche, R., & Rida, K. E. (2021). Etude de la séparation du méthyle orange par adsorption Sur l'hydroxyde double lamellaire et par catalyse homogène (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [30] Wang, N. , & Zheng, T.J.,(2015) . Oxidative elimination of 3-nitroaniline in water by microwave irradiation Cu(II) Fe(II) H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*. 260, 386-392.
- [31] Trovo, A. G. F., & Raquel, P. N., (2009) .Dégradation du sulfaméthoxazole dans l'eau par photo-Fenton solaire. Évaluation chimique et toxicologique. *Water Research*. 43 : 3922-3931.
- [32] Gonzalez, O., Carme, S. Santiago, E., (2007) . Reduction of sulfamethoxazole by photo-Fenton Evaluation of toxicity, inhibition and biodegradability of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*. 146 : 459-464.
- [33] Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220
- [34] Sirés, I., Arias, C., Cabot, PL, Centellas, F., Garrido, JA, Rodríguez, RM et Brillas, E. (2007). Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphère*, 66(9), 1660-1669
- [35] Lin, S. S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environmental science & technology*, 32(10), 1417-1423.
- [36] Litter, M., (2005) .Introduction to advanced photochemical oxidation processes for water treatment. *The Handbook Environmental Chemistry. Part M. 2* : 325-366.
- [37] Navarro, R. R., Ichikawa, H., & Tatsumi, K. (2010). Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. *Chemosphere*, 80(4), 404-409.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les procédés d'oxydation avancée

- [38] Neamțu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M., & Kettrup, A. (2004). Ion-exchanged zeolite Y as catalyst for wet peroxide oxidation of the reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(4), 287-294.
- [39] Maurya, M. R., Titinchi, S. J., & Chand, S. (2003). Oxidation of phenol with H₂O₂ catalyzed by Cr(III), Fe(III) or Bi(III) N,N'-bis(salicylidene)diethylenetriamine (H₂saldien) complexes encapsulated in zeolite-Y. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193(1-2), 165-176.
- [40] Carriazo, J. G., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., & Moreno, S. (2003). Wet catalytic oxidation of phenol to peroxide on Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, 22(6), 303-308.
- [41] Barrault, J., Bouchoule, C., Tatibouët, J. M., Abdellaoui, M., Majesté, A., Louloudi, I., ... & Gangas, N. H. (2000). Wet catalytic peroxide oxidation on pillared mixed clays (Al-Fe). In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 130, pp. 749-754). Elsevier.
- [42] Lee, B. D., & Hosomi, M. (2001). Fenton oxidation of concentrated benzo(a)pyrene washed with ethanol by distillation: identification and biodegradability of reaction products. *Water research*, 35(9), 2314-2319.
- [43] Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis.: Recent Advances and Applications. *Catalysts*. 3 (2013) 189-218.
- [44] Dulova, N., Trapido, M., & Dulov, A. (2011). Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes. *Environmental technology*, 32(4), 439-446.
- [45] Moura, F. C., Araujo, M. H., Costa, R. C., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Macedo, W. A., & Lago, R. M. (2005). Efficient use of Fe metal as electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*, 60(8), 1118-1123
- [46] Banić, N., Abramović, B., Krstić, J., Šojić, D., Lončarević, D., Cherkezova-Zheleva, Z. et Guzsány, V. (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3-4), 363-371
- [47] Sabbagh, F., Khatir, N. M., Karim, A. K., Omidvar, A., Nazari, Z., & Jaber, R. (2019). Mechanical properties and swelling behavior of acrylamide hydrogels using montmorillonite and kaolinite as clays. *J. Environ. Treat. Tech*, 7(2), 211-219.
- [48] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. *Catalysis today*, 147(1), 1-59.

CHPITRE I : Généralités sur les colorants et les procédés d'oxydation avancée

- [49] Jacob, J. (2012). Microwave-assisted reactions in organic chemistry: review of recent advances. *International Journal of Chemistry*, 4, 29-43 (2012).
- [50] Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Water research*, 139, 118-131.
- [51] Matraszek-Gawron, R., Chwil, M., Terlecki, K., & Skoczylas, M. M. (2022). Current knowledge on the antidepressant activity of chemical compounds of *Crocus sativus* L. *Pharmaceuticals*, 16(1), 58.
- [52] Zhang, Z., Xu, Y., Ma, X., Li, F., Liu, D., Chen, Z., ... & Dionysiou, D. D. (2012). Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano-TiO₂-supported activated carbon (TiO₂/AC/MW supported). *Journal of hazardous materials*, 209, 271-277.
- [53] Liu, S. T., Zhang, A. B., Yan, K. K., Ye, Y., & Chen, X. G. (2014). Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous MFe₂O₄ (M= Mn, Co) nanocomposites: pathways and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 135, 35-41
- [54] Fang, X. Xiao, (2015). : Study of microwave absorption properties of loaded MnFe₂O₄ and degradation of reactive brilliant red X-3B. *Applied Catalysis B: Environmental*. 162, 544 -550.
- [55] Zhang, L., Liu, X., Guo, X., Su, M., Xu, T., & Song, X. (2011) Study of NiFe₂O₄-induced oxidation degradation in bright green under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 173(3), 737-742.

CHAPITRE II :
LES CATALYSEURS
SUPPORTÉS

II.1 Introduction

Ce chapitre commence par une revue de la littérature sur les méthodes classiques de préparation de catalyseurs monométalliques supportés et leurs critères de choix. La deuxième partie présente une étude sur les supports du catalyseur hétérogène tels que le charbon actif et les matériaux argileux, en particulier la bentonite.

II.2 Catalyseur

II.2.1 Définition

En chimie, un catalyseur est un composant qui accélère la vitesse d'une réaction. Il intervient dans la réaction, mais ne fait pas partie des produits ou des réactifs. À la fin de la réaction chimique, sa nature reste la même et il n'est donc pas inclus dans l'équation d'équilibre de la réaction [1]. Un catalyseur ne peut pas modifier la position d'équilibre de la réaction, mais il réduit le temps nécessaire pour l'atteindre [2]. Un catalyseur donné n'est pas nécessairement efficace pour toutes les réactions. En général, un catalyseur spécifique facilite une réaction particulière, et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un ensemble limité de catalyseurs [1].

II.2.2 Classification des catalyseurs

Dans la plupart des cas, le catalyseur spécifique à un procédé donné est un solide complexe. Il comprend une étape active qui, afin d'assurer une surface optimale, est appliquée sur un substrat, parfois en quantité minimale s'il s'agit de matériaux coûteux comme les métaux précieux. Il existe cependant des catalyseurs dits massiques qui ne sont composés que de phase(s) active(s).

II.2.2.1 Catalyseur massique

Les catalyseurs massiques sont composés d'une ou plusieurs substances actives, qui peuvent inclure des métaux, des oxydes ou des sulfures [3].

II.2.2.2 Catalyseurs supportés

Actuellement, la recherche sur l'élaboration de nouveaux catalyseurs utilisés à divers procédés industriels et à la protection de l'environnement est très active. L'accent des recherches est surtout mis sur le développement de catalyseurs efficaces qui doivent répondre à plusieurs critères, comme une stabilité sur le long terme, une forte activité catalytique, une facilité d'utilisation et une économie de coût. Un catalyseur supporté est présenté sous la forme d'un solide minutieusement fragmenté. Il intègre une matrice inorganique agissant en tant que structure qui renferme la phase active. Il est plus précisément composé de grains provenant d'un support dont la taille peut varier de quelques

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

dizaines de micromètres à plusieurs millimètres, souvent doté d'une importante surface spécifique, et qui contient des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'une combinaison d'au minimum deux matières solides non miscibles, mais dotées d'une forte capacité d'adhésion, qui forme un matériau composite [4].

II.2.3 Critère de choix d'un catalyseur

La sélection d'un catalyseur pour une transformation catalytique spécifique repose principalement sur la connaissance des propriétés suivantes :

II.2.3.1 Activité

L'activité catalytique est l'accélération proportionnelle d'une réaction chimique due à l'ajout d'un catalyseur. La réactivité est augmentée lorsque l'activité est élevée, ce qui se traduit par une productivité accrue et un fonctionnement dans des conditions moins exigeantes, notamment à une température basse. Cela permet à la réaction de se produire dans une plage thermodynamique plus avantageuse.

II.2.3.2 Sélectivité

En effet, un catalyseur actif dans une réaction peut être totalement inactif dans une autre. Grâce à l'utilisation de réactions catalytiques sélectives, il est possible de guider une réaction chimique en empruntant une nouvelle voie par la formation de composés intermédiaires. Un catalyseur est déclaré inactif s'il ne peut pas réagir avec les produits présents. La sélectivité peut être optimisée en modifiant soit la technique de préparation, soit le type et les propriétés du support, soit les conditions de réaction telles que le rapport de concentration des réactifs et la température [1].

II.2.3.3 Stabilité

Elle est caractérisée par la durée pendant laquelle l'activité et la sélectivité du catalyseur restent constantes. En effet, ces caractéristiques évoluent de manière variable au cours du temps. En outre, tout contact chimique entre le milieu réactionnel et le support peut entraîner une modification des propriétés chimiques ou physiques du catalyseur [5].

II.2.3.4 Caractéristiques et la nature des supports.

En général, l'action des catalyseurs est associée à la configuration du support. En effet, le contact du métal avec le substrat lui permet d'éviter sa dispersion dans l'environnement réactionnel, tout en préservant de manière significative sa surface spécifique [6]. Les critères de choix du support sont liés à ses caractéristiques intrinsèques

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

(comme la porosité, la résistance mécanique et la surface spécifique) ainsi qu'aux restrictions associées à ses applications industrielles (telles que le type de réaction) [7, 8].

II.2.3.5 Régénérabilité

Si les catalyseurs se dégradent et que leurs performances ou leur sélectivité sont devenues insuffisantes, il est nécessaire de régénérer le catalyseur, c'est-à-dire de le soumettre à un traitement approprié qui lui permettra de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales. La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à incinérer le charbon, ou à effectuer un balayage avec des gaz appropriés pour éliminer certains poisons réversibles, voire à procéder à une injection de certaines substances chimiques [6].

II.2.3.6 Prix

Le prix de l'assistance est un élément essentiel pour garantir une fabrication à grande envergure et profitable.

II.3 Préparation du catalyseur supporté

II.3.1 Différentes techniques d'imprégnation utilisées pour préparer les catalyseurs supportés.

En fonction de la méthode de préparation employée, on peut obtenir des morphologies variées, des phases de composition différentes et des systèmes avec des interactions plus ou moins prononcées entre les particules métalliques et le support, ce qui entraîne une grande variété en termes d'activité catalytique et de stabilité.

L'étape d'imprégnation est cruciale dans le processus de préparation des catalyseurs supportés. Les trois étapes principales de cette méthode sont :

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

Une fois le support et le précurseur sélectionnés, deux types d'imprégnation sont utilisés pour le dépôt du précurseur : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

II.3.1.1 L'imprégnation avec interaction

Lorsque le précurseur métallique présent dans la solution est adsorbé physiquement ou chimiquement à la surface des sites actifs du support, cela entraîne l'imprégnation par interaction. Ces processus sont régulés par les caractéristiques des composants impliqués ainsi que par des paramètres opérationnels tels que le pH, la concentration et la température. L'imprégnation peut être définie comme le processus de formation de liaisons chimiques impliquant l'intervention ou le remplacement de ligands, ainsi que l'échange d'ions. Ce phénomène est le plus largement reconnu. L'échange d'ions est un processus qui implique la substitution d'un ion par un autre. La solution précurseur contenant l'ion B à déposer est introduite dans le substrat portant l'ion de surface A. L'ion B pénètre dans les pores du substrat et prend la place de l'ion A, qui se dissout dans la solution jusqu'à déterminer un équilibre.

II.3.1.2 L'imprégnation sans interaction

Lors d'une imprégnation sans interaction, il existe deux situations : soit le support est sec et ses pores sont remplis par l'air ambiant, soit le support est humide et ses pores sont remplis par le solvant de la solution d'imprégnation. Dans le premier cas, l'imprégnation est appelée capillaire, tandis que dans le second cas elle est diffusionnelle.

a- L'imprégnation capillaire :

Le processus consiste à contacter le support séché (qui contient un volume poreux VP) avec un volume V de la solution contenant les précurseurs choisis [9]. En général, VP est égal à V. Il n'y a donc plus de solution en excès en dehors de la porosité à la fin de l'opération. On désigne cela sous le nom d'imprégnation à sec. On met en contact le support poreux sec avec la solution de précurseur métallique. La vitesse d'implantation est grandement influencée par les forces interfaciales (liquide-solide-air), et plus spécifiquement par les forces capillaires. Lorsque la solution contenant le précurseur dissous entre en contact avec le support, elle pénètre dans les pores et comprime une partie de l'air de surface.

b- L'imprégnation diffusionnelle :

L'imprégnation par imbibition consiste à remplir les pores du support avec le solvant afin d'éviter l'exothermie et la formation de pressions élevées dans la porosité. Le gradient de concentration entre la solution à l'extérieur du grain et le front d'avancement du soluté entraîne une migration lente de la solution de précurseur vers le cœur de la particule du support. En raison de la diffusion moléculaire plus lente, il y a moins de dégagement de chaleur, mais le temps d'imprégnation reste plus long.

II.3.2 Traitement des catalyseurs supportés

II.3.2.1 Séchage

Après imprégnation, le support est généralement séché à des températures allant de 80°C à 200°C pour éliminer le solvant. L'étape de séchage est insignifiante dans le cas d'une imprégnation avec interaction, car la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores, dont l'énergie de liaison est bien supérieure à celle requise pour l'évaporation du solvant. En revanche, il est important de souligner que l'étape de séchage a un impact significatif Influence de l'imprégnation sans interaction sur la répartition des espèces métalliques. Ce phénomène de redistribution des précurseurs peut s'expliquer par la présence de gradients locaux de concentration et de température dans la matrice poreuse, qui influencent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

II.3.2.2 Calcination

Il est possible de modifier les caractéristiques physiques (surface spécifique, volume poreux) ainsi que les caractéristiques des catalyseurs (activité, sélectivité) grâce à cette opération. On réalise cette étape en plongeant le matériau dans un four ou dans un flux d'air à une température élevée (environ 400°C). La porosité, la dispersion du métal dans le support et la résistance mécanique sont des éléments essentiels pour les catalyseurs supportés. Au cours de la calcination, diverses altérations peuvent survenir [10] :

- La combustion thermique des précurseurs provoque la libération de produits volatils et augmente la porosité du catalyseur.
- Le frittage modifie la texture.

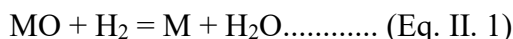
Lors de la calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

II.3.2.3 Activation

La dernière étape de la synthèse de catalyseurs hétérogènes par voie liquide est l'activation, aussi connue sous le nom de réduction. Sa méthode est assez similaire à celle de la combustion. Le solide est également exposé à une température élevée sous un flux gazeux, mais cette fois-ci l'atmosphère gazeuse est réductrice : un mélange de dihydrogène et de diazote [11].

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

L'objectif est de convertir l'oxyde métallique en métal en utilisant la réaction suivante :



Où M est la représentation générale du métal.

II.3.3 Matériaux du support de catalyseurs

Un support de catalyseur joue un rôle essentiel en augmentant le nombre de sites actifs accessibles en surface, en assurant une dispersion optimale et une stabilité mécanique et thermique élevée. La performance du catalyseur final est influencée par la nature du support, sa configuration et la répartition des sites actifs à sa surface. Dans les usines, huit des extrudés d'alumine, de silice, de charbon actif ou de zéolites sont les supports les plus couramment employés. Plus récemment, les zéolites MCM et SBA-15, ainsi que les nanotubes et nanofibres de carbone, n'ont pas encore été utilisés dans les procédés industriels. Afin d'en faire des matériaux qui peuvent servir de supports dans la catalyse, il est nécessaire de respecter plusieurs critères et de les tester expérimentalement. Les solides utilisés dans la catalyse hétérogène sont variés, tels que des poudres, des extrudés de diverses formes et dimensions, ou encore des mousses alvéolaires dont la taille et les caractéristiques peuvent être adaptées en fonction de l'application et de l'utilisation. Étant donné que les phénomènes de surface sont associés aux réactions catalytiques, il est essentiel de posséder un nombre élevé de sites catalytiques par unité de surface du catalyseur et de les rendre facilement accessibles aux réactifs afin d'obtenir une réactivité optimale. Ainsi, le catalyseur (et en particulier le support) doit avoir une surface spécifique élevée par unité de masse pour une dispersion optimale de la phase active et donc pour augmenter le nombre de particules de phase active.

II.3.3.1 Charbon actif

De nombreuses applications domestiques et industrielles utilisent des charbons actifs, qui sont largement fabriqués et utilisés dans divers domaines, tels que la purification de l'eau et de l'air. Les propriétés des charbons actifs diffèrent selon le matériau de départ (précurseur), la méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et temps d'activation, etc.). [12]. La porosité des charbons actifs, la surface spécifique et les groupes fonctionnels de surface ont un impact sur leur capacité d'adsorption. Celles-ci peuvent prendre trois formes : grains, poudre ou fibres. Les critères granulométriques sont utilisés pour distinguer les charbons actifs granulaires et en poudre :

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif granulaire. La question des fibres ne sera pas abordée, car elles sont rarement utilisées dans le traitement de l'eau. Parmi les matériaux carbonés utilisés comme précurseurs pour la production de charbons actifs, on trouve le bois, les coques de noix de coco, le charbon de bois naturel et les résidus agricoles [13]. Les adsorbants sont fabriqués en deux étapes principales : la carbonisation et l'activation. Deux types d'activation existent : l'activation physique et l'activation chimique. Selon [12], cette méthode améliore le rendement, augmente la surface spécifique et favorise le développement de la structure poreuse du charbon.

II.3.3.2 Les argiles

Ce sont des minéraux principalement composés de grains fins de moins de deux microns. Les argiles sont d'une importance capitale dans le domaine industriel et sont utilisées dans de nombreuses applications.

Les argiles se forment par la dégradation physique et mécanique des roches siliceuses, suivie d'une altération chimique. Certains minéraux qui forment les minéraux parents sont principalement responsables de ces altérations chimiques. L'origine secondaire des argiles est la dégradation des roches ignées (volcaniques) par érosion et altération chimique par des agents atmosphériques [14, 15, 16]. Ces altérations chimiques proviennent principalement de certains minéraux qui constituent les minéraux parents. Les argiles ont une origine secondaire due à la dégradation des roches ignées (volcaniques) causée par des phénomènes d'érosion et une altération chimique induite par des agents atmosphériques [14, 15, 16]. De nos jours, il n'y a pas de définition unique du terme argile. Les deux variations du mot argile sont associées à la granulométrie ($<2\mu\text{m}$) et à la composition minérale. Les phyllosilicates sont des aluminosilicates hydratés avec une structure en couches [17]. Ils sont structurés en couches planes infinies, formées par des unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées à leurs sommets. Les argiles sont capables de supporter de nombreux échanges de cations et d'anions au sein du réseau ou d'être adsorbées à la surface en raison de leur surface spécifique très importante, associée à des caractéristiques physico-chimiques très spécifiques.

Cinq niveaux d'organisation sont identifiés [18, 19, 20] :

- Les plans sont composés d'atomes.

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

- Les couches tétraédriques (T) sont principalement composées de silicium ou les couches octaédriques (O) sont principalement composées d'alumine.
- Les feuilles représentent des assemblages de couches.
- L'espace entre les feuilles est connu sous le nom d'espace interfoliaire, qui peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal est le résultat de l'accumulation de différentes couches

II.3.3.3 Bentonite :

La bentonite est une argile naturelle à plus de 75 % de montmorillonite retrouvée en 1847 à Montmorillon, dans le département français de la Vienne. Soit elle est riche en sodium, soit elle est riche en calcium. Il se distingue par sa grande capacité à absorber, échanger des ions et gonfler [21].

a- Composition et structure de la bentonite :

La bentonite est un aluminosilicate phylliteux qui présente des feuilletés élémentaires de type (2 :1) séparés par des molécules d'eau (Figure II.1).

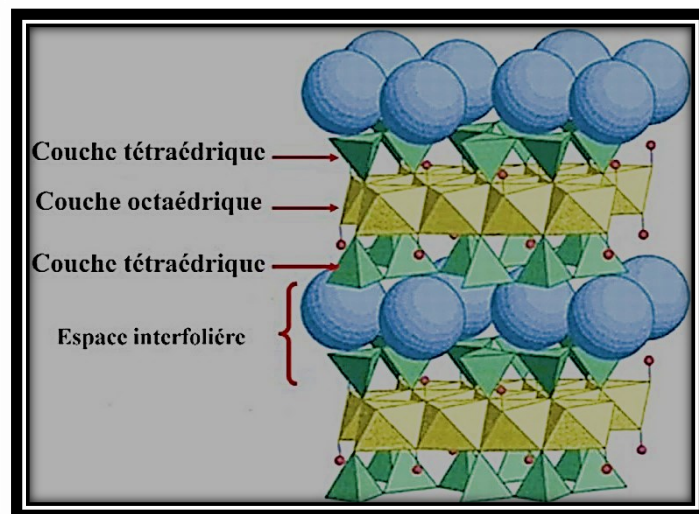
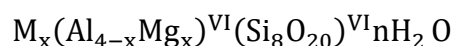


Figure II.1 : La structure de la bentonite [22].

Le cristal est constitué d'une couche médiane d'ions de silicium à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est oxygéné, d'ions aluminiums à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets oxygénés et hydroxyles. La maille élémentaire de la montmorillonite est généralement formulée comme suit :



CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

Ou :

M : les actions échangeables

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

b. Principales caractéristiques de la bentonite :

♣ La principale caractéristique de la bentonite est son gonflement lorsqu'elle est en contact avec l'eau, créant ainsi une masse visqueuse. Le gonflement se produit principalement lorsque la molécule d'eau adsorbe entre les couches de bentonite, les séparant ainsi les unes des autres.

♣ Leur capacité d'échange cationique est très élevée, ce qui leur permet de fixer de façon réversible (échangeable) les cations présents dans les solutions environnantes.

♣ En raison de sa grande surface spécifique, La bentonite est largement employée en tant qu'adsorbant, car elle se compose de deux surfaces, l'une externe entre les particules et l'autre interne liée à l'espace interfoliaire.

On peut la mesurer en m^2 par gramme d'argile. L'augmentation de la surface spécifique entraîne une augmentation du pouvoir de gonflement, ce qui entraîne un potentiel de gonflement accru. Il semble que la surface spécifique joue un rôle crucial dans la caractérisation précise de l'argile [23, 24].

II.4 Conclusion

Les catalyseurs à partir d'argile sont une option intéressante pour le traitement de l'eau en raison de leur prix abordable et de leur abondance, de leur grande résistance et stabilité, ainsi que de la facilité de fabrication du support [25, 26]. Cependant, leur efficacité d'adsorption est inférieure à celle des charbons actifs, qui sont réputés pour leur grande capacité à éliminer les substances toxiques organiques des effluents aqueux. Malgré la possibilité de régénérer thermiquement les charbons actifs, une grande partie de ces matériaux est perdue après chaque cycle d'oxydation. Au niveau industriel, ces pertes d'adsorbants ont un impact économique considérable. Ces dernières années, des études ont visé à concevoir un adsorbant inorganique recyclable. Ces études ont conduit à l'utilisation de matériaux argileux comme adsorbants. Cependant, il est essentiel de modifier chimiquement la surface de l'argile pour optimiser l'utilisation de leur surface interne.

Références bibliographiques

- [1] Ridha, D. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar).
- [2] Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V. M., Justo, A., González-Elipe, A. R., Herrmann, J. M., ... & Ait-Ichou, Y. (1995). Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(1-2), 49-63
- [3] Zhao, F., Yang, Y., Ji, S., Yu, R., Li, X., & Zhou, Z. (2023). Photocatalysis-Fenton mechanism of rGO-enhanced Fe-doped carbon nitride with boosted degradation performance towards rhodamine B. *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104080.
- [4] Masuda, K., Sano, T., Mizukami, F., Takezaki, T., & Kuno, K. (1994). Effects of alumina preparation solvents on the thermostability and oxidation activity of alumina-supported palladium and platinum catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 4(2-3), 187-198
- [5] Kinkutu, G. K. (2022). Procédés de chimie en flux pour la fonctionnalisation catalytique de dérivés de la biomasse (Doctoral dissertation, Sorbonne Université).
- [6] Moulai, S., Ghezini, R., Hasnaoui, A., Bengueddach, A., & Weidler, P. G. (2019). Adsorption behavior of water and xylene isomers on AlPO-5 zeolite modified by different transition metals. *Research on Chemical Intermediates*, 45(3), 1653-1668.
- [7] Sivaraj, C., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1991). Effect of calcination temperature of alumina on the adsorption/impregnation of Pd (II) compounds. *Journal of Catalysis*, 132(2), 422-431.
- [8] Masuda, K., Sano, T., Mizukami, F., & Watanabe, M. (1995). Effects of preparation method of CeO_x-Al₂O₃ on the thermostability and activity of the monolith supported Pt-Rh catalysts for automotive exhaust control. *Catalysis letters*, 33, 229-235.
- [9] Lorignon, F. (2021). Assemblage Monolithique de Metal-Organic Frameworks (MOFs) pour le traitement d'effluents (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie).
- [10] Wanke, S. E., & Flynn, P. C. (1975). The sintering of supported metal catalysts. *Catalysis Reviews*, 12(1), 93-135.

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

- [11] Barthe, L. (2007). Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique (Toulouse)).
- [12] Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste management*, 27(9), 1129-1138.
- [13] Joseph, O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués (Doctoral dissertation, INSA LYON).
- [14] HARRAT, M. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt (Doctoral dissertation, Université de Ouargla-Kasdi Merbah).
- [15] Al-Ani, T., & Sarapää, O. (2008). Clay and clay mineralogy. *Physical-chemical properties and industrial uses*, 11-65.
- [16] Amirouche, L. (2011). Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [17] Selmani, S. (2015). Formulation de liants aluminosilicates à partir de différentes argiles tunisiennes (Doctoral dissertation, Université de Limoges; Université de Sfax (Tunisie)).
- [18] Tognonvi, M. T., Massiot, D., Lecomte, A., Rossignol, S., & Bonnet, J. P. (2010). Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ²⁹Si NMR and SAXS studies. *Journal of colloid and interface science*, 352(2), 309-315.
- [19] Boudchicha, M. R. (2010). Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite (Doctoral dissertation, UB1).
- [20] Bouzidi, N. (2012). Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).
- [21] Bakhtiar, A. (2022). Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université de Lille ; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie)).
- [22] HEDDI, D. (2020). Elaboration de composites à base de bentonites et de polymères. Interactions avec les colorants (Doctoral dissertation, 08-04-2021).

CHAPITRE II : Catalyseurs supportés

- [39] 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.
- [24] Liu, X., Xu, Y., Wu, Z., & Chen, H. (2013). Poly (N-vinylpyrrolidone)-modified surfaces for biomedical applications. *Macromolecular bioscience*, 13(2), 147-154.
- [25] Achma, R. B., Ghorbel, A., Dafinov, A., & Medina, F. (2012). Synthesis of stable Cu-supported pillared clays for wet tyrosol oxidation with H₂O₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(12), 1524-1529.
- [27] Timofeeva, M. N., Khankhasaeva, S. T., Talsi, E. P., Panchenko, V. N., Golovin, A. V., Dashinamzhilova, E. T., & Tsybulya, S. V. (2009). The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe, Cu, Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 618-627.

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III :
MATERIAUX ET METHODES
EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous avons examiné la préparation de plusieurs catalyseurs solides à base de deux matériaux différents (le charbon actif et l'argile). Nous avons préparé et utilisé l'argile provenant de la région de Benizide- Collo à Skikda, afin d'obtenir des catalyseurs solides qui peuvent être supportés. Le catalyseur supporté a été préparé par le charbon actif, à partir du pignon de pin (est de l'Algérie), comme support, et l'oxyde du fer a été utilisé comme phase active. Différentes méthodes d'analyse et spectroscopiques ont été utilisées pour caractériser les catalyseurs et les supports préparés, telles que la fluorescence des rayons X, le BET, le DRX, le FTIR, le MEB et l'EDX.

III.2 Préparation des catalyseurs

III. 2.1 Elaboration du catalyseur à base d'argile

III .2.1.1 Géologie et situation géographique de l'argile de Benizide

L'argile utilisée provient de la région de Benizide-Collo à Skikda (est de l'Algérie) et est utilisée dans les pots traditionnels. Cette argile se caractérise par sa couleur jaune pâle.



Figure III.1 : Localisation géographique d'argile de Benizide-Collo

III. 2. 1.2 Synthèse d'un catalyseur Fe-argile supporté

Le catalyseur Argile-Fe est préparé selon les étapes suivantes :

a- Préparation du support (argile)

L'argile employée dans ce travail est de couleur jaune et provient de la région Benizide-Collo, situé à Skikda (est de l'Algérie). Elle n'est exploitée que par des artisans dans l'industrie traditionnelle. Avant d'être utilisée pour préparer le catalyseur de cette étude, l'argile (bentonite) a été soumise à des traitements physicochimiques afin d'éliminer les impuretés solubles et la matière organique, conformément au protocole suivant :

La réduction en poudre et la tamisation de l'argile naturelle ont été effectuées à l'aide d'un moulin et d'un tamis de 150 μm , respectivement. Par la suite, l'échantillon a été nettoyé à l'eau distillée et au H_2O_2 [1]. Par la suite, on a mélangé l'argile brute avec une solution de NaCl (1 M) et on l'a mixée pendant 12 heures à température ambiante. Le surnageant a été retiré après décantation et cette procédure a été répétée à plusieurs reprises. Par la suite, l'échantillon a été divisé par centrifugation, filtré et nettoyé à l'eau distillée jusqu'à ce que les ions chlorure soient éliminés (confirmé par l'ajout d'une goutte de 0,1 M AgNO_3). L'activation de l'argile par NaCl, permet l'écartement des feuillets de l'argile et la saturation des sites actifs par les cations Na^+ qui sont facilement échangeables ce qui permet d'augmenter la capacité d'échange cationique de l'argile. L'échantillon purifié a été traité avec du H_2SO_4 (0,1 M) jusqu'à saturation. Après rinçage à l'eau distillée, l'échantillon traité a été séparé par filtration et séché à 105°C [2]. Enfin, l'échantillon résultant est identifié comme AR. L'activation chimique avec H_2SO_4 peut améliorer la capacité de sorption des argiles considérablement par l'introduction de nouveaux centres actifs et par l'augmentation de la surface spécifique qui résulte de l'élimination des atomes centraux octaédriques, ainsi que la génération d'une microporosité.

b- Imprégnation du support avec une solution de précurseur métallique

Afin d'assurer une répartition homogène de l'oxyde de fer sur la surface de l'argile, un procédé d'imprégnation humide a été utilisé dans la synthèse du catalyseur. Avant l'imprégnation, le support d'argile bentonite a été préparé comme indiqué dans la section précédente. Une quantité précise de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans 100 ml d'eau distillée afin d'obtenir une solution avec un pourcentage pondéral de Fe de 5 %. Ensuite, 25 grammes d'argile activée ont été progressivement ajoutés au mélange, qui a ensuite été agité en continu pendant 4 h à 60 °C. Par la suite, cette solution a été mélangée avec un support d'argile

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

préhumidifié dans de l'eau. Un ajout progressif d'une solution de NaOH 1 M a été effectué pour atteindre un pH de 10, assurant une précipitation complète de Fe_2O_3 .

c- Traitement du mélange

Le mélange a été agité vigoureusement, puis l'excès d'eau a été évaporé par chauffage à 80-90°C pendant 4 h, à l'aide d'un bain de sable. Le matériau obtenu a été séché et calciné à 90°C et 400°C pendant une nuit et pendant 4 h, respectivement. La méthode d'imprégnation a donné lieu à un catalyseur appelé Fe_2O_3 -argile, désigné Fe-AR.

Toutes les traces de chaînes organiques, de vapeur d'eau et de solvants présentes dans le catalyseur sont éliminées lors du traitement thermique. Ce traitement est réalisé dans un four à moufle de type Naberthem, dans des creusets en céramique capables de supporter des températures élevées. Il est composé d'éléments chauffants et de régulateurs de température dans ce four. Ces appareils assurent une température constante dans le four, pouvant aller jusqu'à 1100 °C.

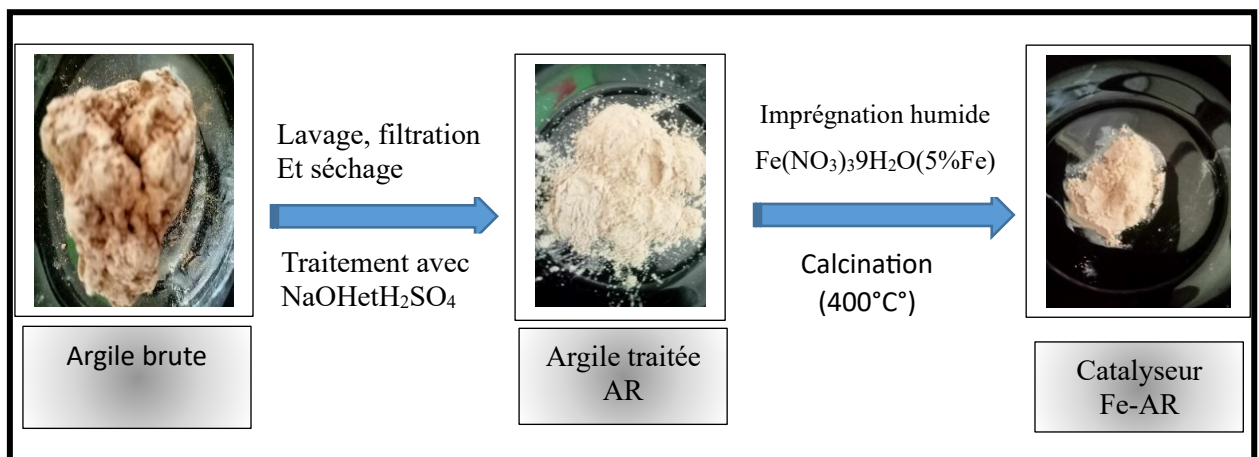


Figure III.2 : Etapes de préparation du catalyseur Fe-Argile supporté (Fe-AR).

III.2.2 Synthèse d'un catalyseur Fe-Charbon actif (Fe-CA)

Afin de mettre en valeur les sous-produits locaux, nous avons commencé par travailler sur les cônes de pins de la région de Skikda (est de l'Algérie). Les cônes de pin ont une longueur de 5 à 8 cm et un poids d'environ 5 à 20 g.

Le catalyseur Fe-charbon actif est préparé selon les étapes suivantes :

a) Préparation du charbon actif

Les cônes de pins de la région de Skikda (est de l'Algérie) ont été utilisés comme exemple de mise en valeur de sous-produits locaux.

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

Les cônes de pin mesurent de 5 à 8 cm et pèsent environ 5 à 20 grammes. Tout d'abord, les cônes de pins ont été lavés et séchés à 110°C pendant environ 24h, puis broyés entre 0,5 et 2 mm et tamisés. Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 est utilisée pour immerger les grains obtenus. (40% en poids), un rapport de (1 :2) en poids de la biomasse et d'une solution de H_3PO_4 a été mélangé, et maintenu sous agitation pendant 12h [3]. Après avoir été lavés à l'eau distillée jusqu'à un pH neutre, ils ont été séchés à 105°C pendant 24 heures, puis conservés dans un dessiccateur pour les préserver de l'humidité. La calcination est suivie dans un four à moufle à une température de 450°C pendant une heure [4].

Imprégnation du charbon actif avec une solution de précurseur métallique

Ce catalyseur a été préparé par imprégnation humide, méthode simple et peu coûteuse à mettre en œuvre. Nous avons également suivi les mêmes étapes d'imprégnation que celles utilisées pour préparer le catalyseur Fe-CA, avec les mêmes produits chimiques et le même pourcentage de fer (5 %).

c- Traitement du mélange

Le mélange a été vivement agité, puis l'excès d'eau a été évaporé en chauffant à une température de 80-90°C pendant 4 heures, en utilisant un bain de sable. Après avoir été séché à 90°C pendant 24 heures, le matériau a été calciné à 400°C pendant 2 heures. L'imprégnation a produit un catalyseur nommé Fe_2O_3 -charbon actif, également connu sous le nom de Fe-CA.

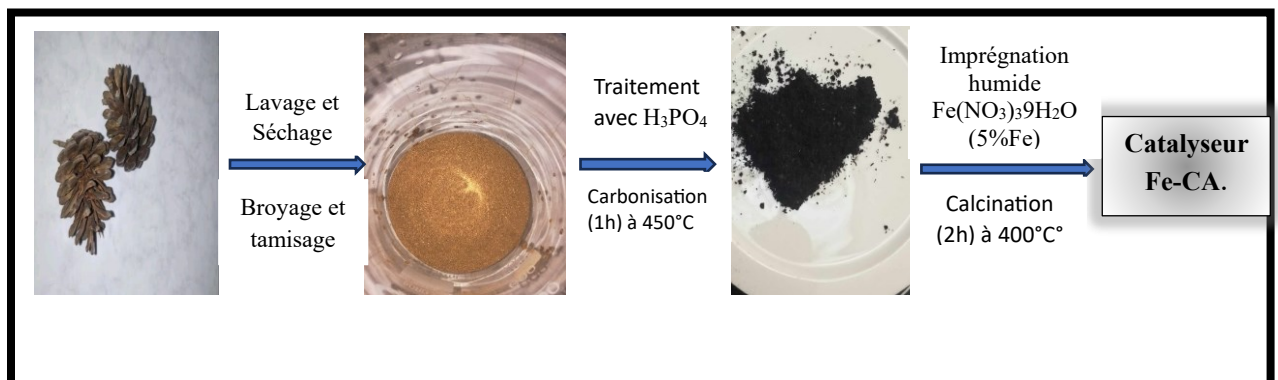


Figure III.3 : Les différentes étapes pour préparer le catalyseur Fe-Charbon actif supporté (Fe-CA).

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.3 Techniques d'analyses des matériaux préparés

Plusieurs techniques sont nécessaires pour étudier et caractériser les supports utilisés ainsi que les catalyseurs préparés.

III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge est une méthode essentielle qui exploite les ondes électromagnétiques dans la plage infrarouge afin de déterminer et d'identifier la structure moléculaire. Son évolution découle de la modification des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire, et il fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupes hydroxyles structuraux des minéraux présents dans les matériaux appropriés [5]. Un spectromètre à transformée de Fourier Thermo Scientific Nicolet iS10 a été utilisé pour l'enregistrement des spectres infrarouges, dans une plage spectrale allant de 4 000 à 400 cm^{-1} .

III.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation microstructurale des matériaux est essentielle grâce au microscope électronique à balayage. Il est principalement employé afin de générer des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Il implique de réaliser un balayage point par point en utilisant un faisceau électronique sur la surface de l'échantillon. Le microscope employé est de type JEOL/JSM-6360LV et offre une résolution maximale de 100 nm.

III.3.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Un détecteur de type EDX (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) est connecté au microscope, ce qui permet une analyse quantitative locale de la composition. On effectue les observations sous diverses tensions, en fonction du type d'observation et de la nature de l'échantillon. Le microscope EVO MA 25 microscope est utilisé pour le spectroscope.

III.3.4 Fluorescences des rayons x

La spectrométrie par fluorescence X, également appelée XRF, est une méthode analytique qui permet d'effectuer des analyses quantitatives basiques. L'échantillon d'argile a été analysé chimiquement à l'aide d'un appareil SIEMENS (S.R.S 3000).

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.3.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode analytique très rapide qui permet d'identifier la nature et de quantifier la structure des matériaux cristallins. Par exemple, on peut distinguer les différents oxydes de fer cristallisés même s'ils ont une composition élémentaire semblable. Les valeurs de 2θ plus élevées entraînent une analyse moins intense, plus étendue et généralement asymétrique [6].

Les corps cristallins peuvent être représentés à l'aide de plans de réseau parallèles avec des indices de Miller de hkl et une distance interplanaire de d_{hkl} . En raison de leur structure interne périodique, lorsque les plans hkl sont frappés par un faisceau de rayons X monochromatique parallèle de longueur d'onde λ avec un angle d'incidence θ_{hkl} , la diffraction du faisceau se produit (Figure III.4) [7].

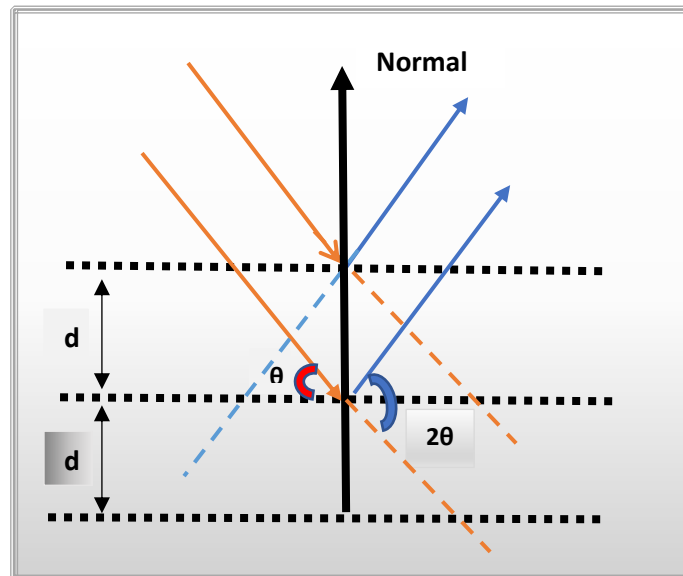


Figure III.4 : représentation graphique de la diffraction des rayons X par une série de plans réticulaires (hkl)

Les conditions de diffraction requises pour que les faisceaux réfléchis se transforment en un faisceau unique détectable sont définies par la relation de Bragg, qui relie la séparation entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence, et qui est définie par :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \dots \dots \dots \text{(Eq III. 1)}$$

D : distance entre les réticules.

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

θ_{hkl} : angle de Bragg

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

On a procédé à l'analyse et à l'identification de la structure cristalline des échantillons en utilisant le diffractomètre PANalyticalX'Pert PRO.

III.3.6 Mesure de la surface spécifique (BET)

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues à l'aide d'un analyseur Micromeritics Quantachrome Autosorb IQ modèle 7 avec AsiQWin version 5.2 ont été utilisées pour évaluer les caractéristiques texturales des échantillons préparés.

L'analyse texturale examine les caractéristiques de surface des matériaux, comme la surface spécifique calculée selon le modèle BET (Brunauer-Emmet-Teller), le diamètre et le volume des pores [8]. La surface spécifique, ou S_{BET} , est le rapport entre la surface et la masse d'un solide. La surface d'un solide est évaluée en fonction de la quantité de gaz qu'il adsorbe. En utilisant la méthode BET utilisée par Brunauer-Emmet et Teller, il est possible d'établir une relation entre la quantité de gaz adsorbé et sa surface.

$$S_{BET} = \frac{\text{Surface de la poudre développée}}{\text{Masse de la poudre}} \dots \dots \dots \text{(Eq III. 2)}$$

Pour des particules sphériques ayant un rayon r et une densité ρ , la valeur de S_{BET} peut être reliée au diamètre équivalent de particules ϕ .

$$S_{BET} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 * \rho} = \frac{3}{r * \rho} = \frac{6}{\rho\phi} \dots \dots \dots \text{(Eq III. 3)}$$

$$\phi = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \dots \dots \dots \text{(Eq III. 4)}$$

La surface spécifique est déterminée en utilisant le principe physique de l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption est causé par des forces faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) présentes à la surface de la poudre ou du solide. Grâce à cela, il est possible de mesurer la texture géométrique sans modifier l'échantillon, ainsi que de déterminer l'étendue de la surface totale des particules de poudre, incluant la surface des pores ouverts, qui est accessible aux molécules de gaz du substrat [8].

La méthode BET a été utilisée pour calculer la surface spécifique des matériaux préparés en utilisant l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à 77 K. Il est essentiel d'avoir

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

une surface bien dégazée pour effectuer ces mesures d'adsorption, et il est essentiel d'éliminer l'eau adsorbée afin de permettre aux molécules d'azote d'accéder aux surfaces. La méthode de Barrett, Joyner et Halenda ou méthode BJH, également connue sous le nom de BJH, est principalement utilisée pour évaluer la distribution de la taille des pores. C'est la branche de désorption de l'isotherme qui est utilisée et repose sur l'équation de Kelvin. Dans cette méthode, on utilise des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et on prend en compte les variations d'épaisseur de la couche d'adsorption au sein des grands pores. La corrélation entre le volume adsorbé et le rayon des pores calculé pour une pression P est établie ; la dérivée du volume par rapport au rayon des pores en fonction de ce dernier donne une représentation de la répartition de la taille des pores ($dv/dr = f(r)$) [9].

III.3.7 Mesure du pH

On utilise un pH mètre « inoLab7310 » pour mesurer le pH de la suspension, avec une précision de ($\pm 0,01$).

III.3.8 Dosage du BM par spectrophotométrie

Les spectres d'absorption et de transmittance en UV-visible ont été obtenus avec un spectrophotomètre SHMADZU UV-1605. La spectrophotométrie utilise les propriétés de la lumière qui circule dans une solution pour mesurer l'intensité de la lumière transmise en fonction de la longueur d'onde. Grâce à la loi de Beer-Lambert, il est possible de faire des dosages en montrant une corrélation entre l'absorbance et la concentration :

$$A_{\lambda} = \log I/I_0 = \epsilon_{\lambda} l C \dots \dots \dots \text{(Eq III. 5)}$$

Avec:

- C : concentration de la solution (mol. l^{-1})
- ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{en l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température
- A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unités)
- l : épaisseur de la cuve (cm)
- I/I_0 : transmittance de la solution (sans unité)

Pour le BM, le suivi de la dégradation est réalisé à une longueur d'onde de 664 nm.

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.3.8 Utilisation de la centrifugeuse

La centrifugation a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse Centrifuge-CL 008 pour séparer la solution hétérogène du bleu de méthylène/catalyseur, avant d'être utilisée pour les analyses UV/Vis dans les procédés catalytiques.

III.4 Traçage de courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène a été employé comme colorant modèle afin d'évaluer les capacités d'adsorption et de dégradation des matériaux. Le bleu de méthylène, également appelé chlorure de méthylthioninium (ou 3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium), est un colorant azinique cationique, basique et synthétique, dont la formule est présentée dans la Figure III.5. Il est largement utilisé comme colorant modèle. Il a une masse molaire de 319,852 g. mol⁻¹ avec une teneur en C de 60,08 %, H de 5,67 %, Cl de 11,08 %, N de 13,14 % et S de 10,03 %.



Figure III.5 : La structure du bleu de méthylène (BM)

On détermine la concentration en colorant pendant les réactions en utilisant la courbe d'étalonnage (Figure III.6). Les mesures des absorbances lues à la longueur d'onde 664 nm, des solutions étalons avec des concentrations allant de 0 à 5 mg l⁻¹ et chaque changement de solution mère de BM, sont utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage $Abs = f(C)$.

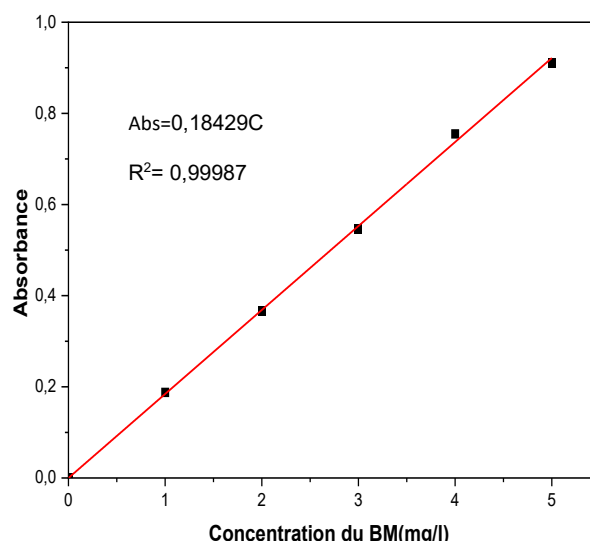


Figure III.6 : Diagramme de droite d'étalonnage du bleu de méthylène obtenu à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire à 664 nm.

III.5 Protocole expérimental

III.5.1 Test d'activité catalytique

L'efficacité catalytique des catalyseurs supportés a été évaluée en dégradant le BM en solution aqueuse sous irradiation solaire ou micro-ondes. Dans chaque expérience, une quantité prédéterminée de poudre de catalyseur a été ajoutée à une solution du BM de 200 ml préalablement préparé. La valeur du pH a été ajustée par ajout de NaOH ou de HCl avant l'introduction de H₂O₂. Cette étape a assuré un mélange uniforme du catalyseur avec la solution et a établi l'équilibre d'adsorption/désorption entre le polluant et le catalyseur, avant l'ajout de H₂O₂. On a agité le mélange dans l'obscurité pendant 5 minutes à une vitesse de 300 tr/min. Ensuite, une concentration prédéterminée de H₂O₂ a été ajoutée au mélange. Les expériences ont été réalisées de mai à juillet à Skikda, située au nord-est de l'Algérie. Pendant cette période, le mélange a été exposé à la lumière du soleil de 11h00 à 15h00. Des expériences de dégradation par micro-ondes-Fenton ont été menées, en utilisant une gamme de puissance de (200-500) W dans un four à micro-ondes (Whirlpool). Périodiquement, Des prélèvements de 10 ml ont été prélevés, filtrés et analysés avec un spectrophotomètre UV/visible.

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.5.2 Aspect cinétique de la dégradation du BM

III.5.2.1 Ordre de dégradation photocatalytique du colorant BM selon l'ordre cinétique.

Afin de décrire les processus de dégradation du colorant BM, nous avons emprunté nos résultats à des études publiées. La photodégradation de nombreux colorants est généralement décrite comme une réaction de premier ordre [10,11]. Le BM a été décoloré en utilisant l'équation suivante pour le calcul :

$$C_{d\acute{e}c} = \frac{C_t}{C_0} \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 6)}$$

Une étude sur la disparition du colorant BM en photocatalyse a été réalisée, en utilisant des solutions dont les concentrations initiales variaient de 10 à 100 mg·l⁻¹ dans BM à pH. Le taux de photodégradation est représenté par la relation suivante :

$$v = \frac{dC}{dt} = K_{app}C \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 7)}$$

Avec

k_{app} : constante apparente de dégradation (min⁻¹)

v : vitesse de dégradation photocatalytique (mg l⁻¹ min⁻¹)

C : concentration en solution du colorant (mg l⁻¹)

t : temps d'irradiation (min)

C_0 : Concentration initiale

Après avoir intégré cette équation (avec la limite : $C = C_0$ lorsque $t = 0$) on obtient l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_{app}t \quad \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 8)}$$

En utilisant le traçage du $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps (t), on obtient une ligne droite dont la pente est de k_{app} .

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

IV.5.2.2 Modèle Langmuir-Hinshelwood (L-H)

La photocatalyse est une forme de catalyse hétérogène qui implique un transfert d'électrons, généralement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [13]. Ses hypothèses fondamentales sont les suivantes :

- L'adsorption des molécules organiques se déroule selon le modèle d'adsorption de Langmuir : une seule couche, une surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- Les étapes d'adsorption et de désorption sont plus rapides que la réaction chimique, ce qui la rend limitante ;
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

La cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques est largement connue sous le nom de modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [14,15]. En utilisant ce modèle, il est possible d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de réaction s'exprime comme suit (Équation III.9) :

$$v_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 9)}$$

où:

v_0 : Vitesse de la réaction de dégradation de substrat ($\text{mg l}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

C_0 : Concentration initiale du BM (mg l^{-1}) ;

C : Concentration du BM (mg l^{-1}) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

k_r : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ($\text{mg l}^{-1} \text{min}^{-1}$);

K_{LH} : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (l mg^{-1}).

L'inverse de l'équation (Eq.III.9) conduit à :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 10)}$$

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}} \dots \dots \dots \text{(Eq. III. 11)}$$

La représentation graphique de l'équation de Langmuir-Hinshelwood permet le calcul des constantes cinétiques du modèle.

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.5.2.3 La demi-vie de dégradation du colorant

La demi-vie de la réaction est l'un des indicateurs les plus précis pour évaluer la vitesse de réaction d'une cinétique de premier ordre. L'intégration de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dans le temps donne :

$$t = \frac{1}{k_r} \frac{1}{k_{L-H}} \ln \frac{C}{C_0} - \frac{1}{K_r} (C - C_0) \dots \dots \dots (\text{Eq. III. 12})$$

où

C_0 : Concentration initiale du composé organique (mg l^{-1})

C : Concentration du composé organique (mg l^{-1})

t : Temps de réaction au cours de la dégradation du substrat (min)

Le temps de demi-vie de la réaction correspond à la disparition de la moitié de la quantité initiale du substrat.

Le temps de réaction $t_{1/2}$ théorique est estimé par l'équation (Eq.III.13)

$$t_{\frac{1}{2}}(\text{estimé}) = \frac{0.5C_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r k_{L-H}} \dots \dots \dots (\text{Eq. III. 13})$$

De plus, dans le cas d'une réaction avec une constante de vitesse apparente, les temps de demi-vie sont calculés selon l'équation (IV.30) [12] :

$$t_{\frac{1}{2}}(\text{cal}) = \frac{0.693}{k_{\text{app}}} \dots \dots \dots (\text{Eq. III. 14}).$$

III.6 Conclusion

Le chapitre III est dédié à la partie matériels et méthodes, utilisée dans cette étude, à savoir, la préparation des catalyseurs supportés sur argile et charbon actif à base de fer, les protocoles expérimentaux et les méthodes de caractérisation physico-chimique, qui sont présentés en détail avec leurs conditions expérimentales, telles que la spectroscopie UV-visible, les mesures de surface spécifique BET, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique de transmission et de haute résolution, la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse, la fluorescence des rayons X et la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. L'interprétation des résultats obtenus de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène repose sur les données de caractérisation physico-chimique de chaque catalyseur.

Références bibliographiques

- [1] Alorabi, A. Q., Hassan, M. S., Alam, M. M., Zabin, S. A., Alsenani, N. I., & Baghdadi, N. E. (2021). Natural clay as a low-cost adsorbent for crystal violet dye removal and antimicrobial activity. *Nanomaterials*, 11(11), 2789.
- [2] Soleimani, M., & Siahpoosh, Z. H. (2015). Ghezeljeh nanoclay as a new natural adsorbent for the removal of copper and mercury ions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(11), 1819-1833.
- [3] Azzouz, L., Belaloui, D., & Bouchemal, N. (2022). Valorisation des cônes du pin pignon *pinus pinea* l., par la synthèse du charbon actif, étude de caractérisation. *Revue Agrobiologia*, 3000-3008
- [4] Liu, Z., Sun, Y., Xu, X., Meng, X., Qu, J., Wang, Z., ... & Qu, B. (2020). Preparation, characterization and application of activated carbon from corn cob by KOH activation for removal of Hg (II) from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 306, 123154.
- [5] Fina, A., Abbenhuis, H. C. L., Tabuani, D., Frache, A., & Camino, G. (2006). Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: a study by thermogravimetric analysis. *Polymer degradation and stability*, 91(5), 1064-1070.
- [6] Fernandez-Garcia, M., Martinez-Arias, A., Hanson, J. C., & Rodriguez, J. A. (2004). Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties. *Chemical reviews*, 104(9), 4063-4104.
- [7] Mansour, M. (2020). Synthèse et caractérisations de matériaux à base d'oxyde de bismuth. Application à l'adsorption et la photo-catalyse, thèse de doctorat, Mostaganem-Algérie.
- [8] Bich, C. (2005). Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [9] Bakhtiar, A. (2022). Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, Université de Lille ; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie)).
- [10] Mehrotra, K., Yablonsky, G. S., & Ray, A. K. (2005). Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. *Chemosphere*, 60(10), 1427-1436.

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes expérimentales

- [11] 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
- [12] Nazim, M., Khan, A. A. P., Asiri, A. M., & Kim, J. H. (2021). Exploring rapid photocatalytic degradation of organic pollutants with porous CuO nanosheets: synthesis, dye removal, and kinetic studies at room temperature. *ACS omega*, 6(4), 2601-2612.
- [13] Bouafia, S. (2004). La Dégradation Photocatalytique d'une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant'
- [14] Poulis, I., Micropoulou, E., Panou, R., & Kostopoulou, E. (2003). Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(4), 345-355.
- [15] Senthilkumar, S., Porkodi, K., Gomathi, R., & Manonmani, N. (2006). Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 69(1-2), 22-30.

CHAPITRE IV :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Le cadre général de ce travail est d'investiguer divers supports avantageux et de développer des catalyseurs capables de capter les polluants d'un milieu aquatique par adsorption puis de les décomposer sous l'effet du rayonnement solaire. Ces études permettent l'évaluation des résidus de biomasse de pommes de pin, utilisés comme matière première pour la synthèse de charbon actif (CA), en raison de leur simplicité et de leur conformité au concept de « chimie verte ». D'autre part, nous avons utilisé l'argile (AR) comme substitut au charbon actif pour préparer le catalyseur Fe-AR.

IV.2 Caractérisation des matériaux préparés

IV.2.1 Caractérisations du support (AR) et du catalyseur (Fe-AR)

Plusieurs méthodes ont été employées pour caractériser les matériaux préparés : l'analyse chimique par Fluorescence X, la surface spécifique (BET), la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier FTIR, l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX.

IV.2.1.1 Détermination du type d'argile étudiée

L'échantillon d'argile a été examiné à l'aide de la technique des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la technique de fluorescence X (FX) pour déterminer sa composition élémentaire.

IV.2.1.1.1 Analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les résultats sont représentés sur l'image EDX de la figure IV.1, alors que tandis que les pourcentages de composition élémentaire dans l'argile sont récapitulés dans le tableau (IV.1).

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

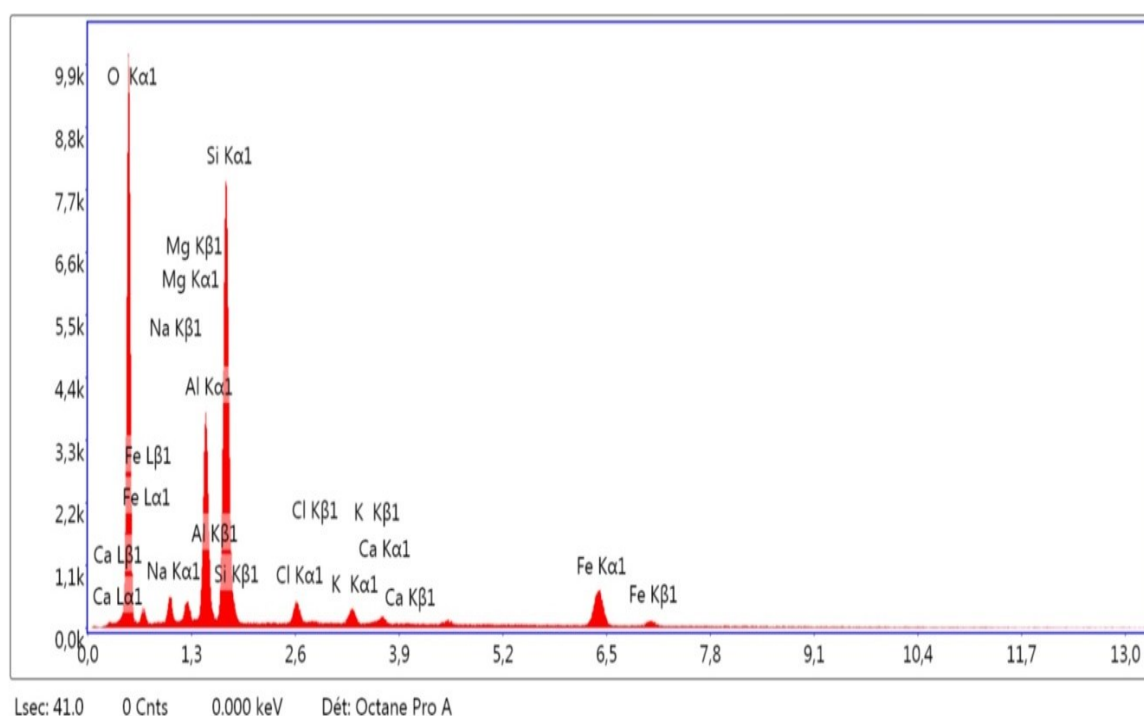


Figure IV.1 : Spectres EDX de l'échantillon étudié (AR).

Tableau IV.1: Résultats de l'analyse EDX des compositions élémentaires de l'argile traitée (AR).

Eléments	%massique	%atomique
O	60,72	72,35
Na	5,98	4,96
Mg	2,89	2,27
Al	10,66	7,53
Si	17,34	11,77
Cl	0,89	0,48
K	0,64	0,31
Ca	0,26	0,12
Fe	0,62	0,21

L'analyse chimique de l'argile montre que les éléments constitutifs comprennent l'oxygène (O), le silicium (Si), l'aluminium (Al), le sodium (Na), le magnésium (Mg), le chlore (Cl), le potassium (K), le calcium (Ca) et le fer (Fe).

Selon les résultats de la radiographie dispersive en énergie (EDX) (Figure IV.1 et Tableau IV.1), les principaux constituants de l'argile sont l'oxygène (O), le silicium (Si) et l'aluminium (Al), avec des pourcentages de 60,72 %, 17,34 % et 10,66 %, respectivement.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Les pourcentages des autres métaux, dont Na, Mg, Cl, K, Ca et Fe, sont les suivants: 5,98 %, 2,89 %, 0,89 %, 0,64 %, 0,26 % et 0,62 %. D'après les résultats obtenus et l'étude réalisée par González-Santamaría et al [1] et Sabbagh et al [2] a confirmé la classification de l'argile étudiée comme bentonite.

IV.2.1.1.2 Fluorescence X

Les résultats d'analyse chimique par fluorescence X d'argile **brute** sont regroupés dans le Tableau IV.2

Tableau IV.2 : Résultats (en pourcentage) d'analyse par fluorescence X.

Oxydes (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl ⁻
% massique	54,21	17,90	11,97	0,45	6,62	0,1	0,79	0,8	0,019

Les résultats de l'analyse FX ont confirmé la classification de l'argile étudiée comme bentonite sur la base des résultats obtenus et selon l'étude menée par S. KOURAICHI [3] et N. BABAHOUM [4]. Elle est principalement composée de 54,21% en SiO₂, 17,90% en Al₂O₃, 11,97% en Fe₂O₃ et 6,62% en MgO, avec de faibles quantités d'autres composés tels que CaO, K₂O, Na₂O et SO₃.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les pics de 3,76 et 3,35 Å, respectivement, peuvent être liés à la présence de deux phases : la montmorillonite et le quartz. D'autre part, un pic à 27,42°, correspondant à une petite quantité de (Fe₂O₃), a été détecté dans le diagramme DRX du catalyseur, confirmant la présence de Fe formé à la surface du catalyseur, en accord avec les observations de Mekatel et al [5]. L'absence de pics multiples dans le catalyseur supporté, indiquant de l'oxyde de fer, peut être attribuée à une phase active bien répartie sur la surface du support.

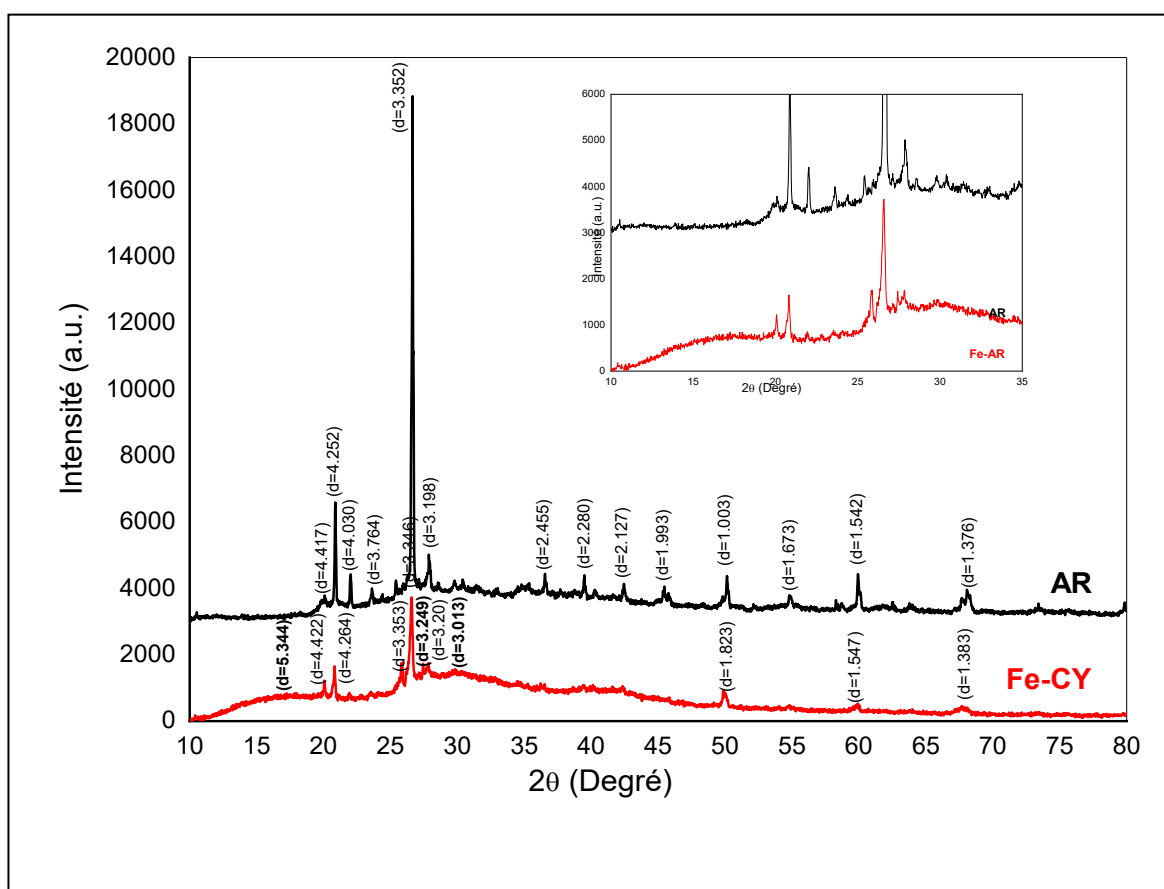


Figure IV. 2 : Diffractogramme de DRX de l'argile traitée (AR)
et du catalyseur Fe-AR.

Du reste, la faible teneur en fer (Fe) de l'argile peut contribuer à ce résultat, ce qui suggère que l'incorporation de fer n'a pas modifié grandement la structure de l'argile. Ainsi, l'intensité des pics dans le catalyseur Fe-argile semble moins marquée et plus faible par rapport aux pics d'argile en raison de la présence d'oxyde de fer. Toutefois, le catalyseur préparé présente un degré remarquable de cristallinité, démontré par l'étroitesse des pics.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure (IV.3) indique les spectres FTIR de l'argile traitée et du catalyseur Fe-AR dans la gamme allant de 500 à 4000 cm^{-1} . Les pics autour de 3600 cm^{-1} sont attribués aux groupes hydroxyles. La bande à 1670 cm^{-1} est attribuée aux modes de flexion des molécules d'eau. Les larges bandes constatées à 1119 et 1032 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'étirement de Si-O et Si-O-Si dans l'argile traitée [6].

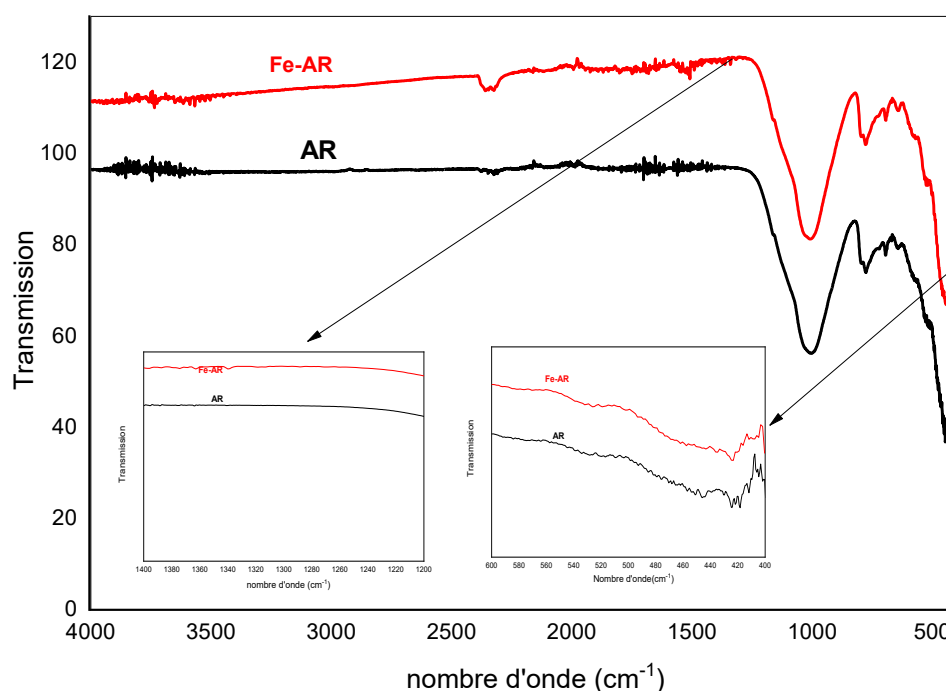


Figure IV.3 : Spectres FTIR de l'argile traitée et du catalyseur Fe-AR.

Dans l'analyse DRX, la présence d'oxyde de fer Fe_2O_3 dans le catalyseur Fe-AR a été clairement confirmée. Par contre, l'analyse FTIR pour le catalyseur Fe-AR indique que la structure cristalline des argiles reste inchangée après imprégnation par des ions fer. Une bande distinctive apparaît à environ 560 cm^{-1} , indiquant la présence de fer. Cependant, l'absence de cette bande dans le spectre suggère que l'argile et le fer pourraient n'avoir qu'une interaction électrostatique au lieu d'une liaison covalente.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.2.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images SEM de la figure IV montrent différents grossissements des échantillons AR et Fe-AR

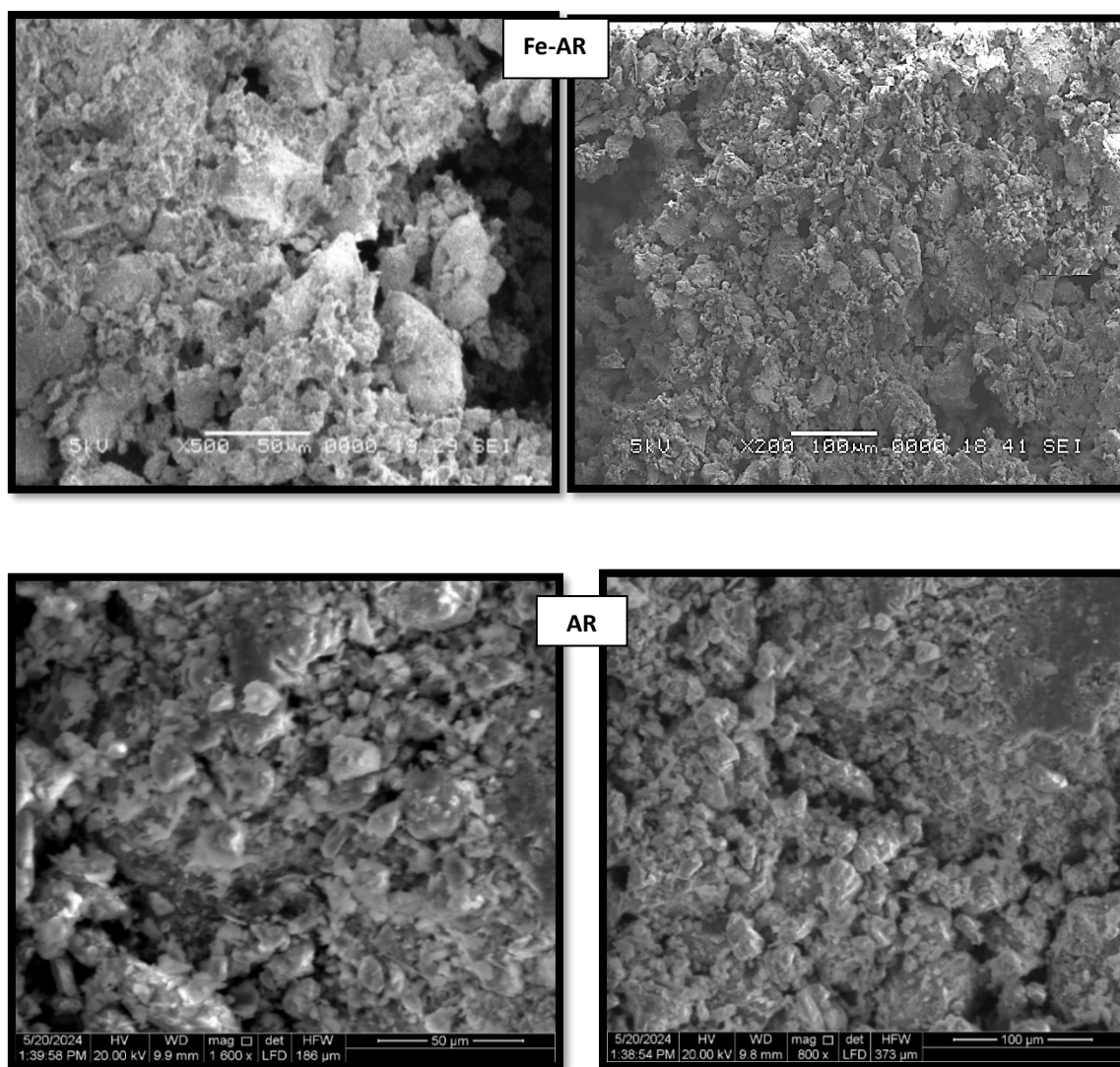


Figure IV.4 : Images MEB de Fe-AR et d'AR avec différents grossissements

Selon la Figure IV.4, l'application de la technique d'imprégnation a provoqué une hausse de la porosité de l'argile. Ce changement d'apparence peut être attribué à une altération de la charge de surface des particules, résultant de l'imprégnation et de la réduction de phases amorphes spécifiques, initialement liées à l'argile [7]. De plus, dans l'argile traitée imprégnée de Fe_2O_3 , divers cristaux de Fe_2O_3 sont dispersés sur la surface du support. Il convient de noter que la distribution des particules de Fe_2O_3 n'est pas uniforme sur la surface.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.2.1.5 Surface spécifique et structure poreuse

La structure poreuse et la surface spécifique du catalyseur ont été évaluées à l'aide des isothermes d'adsorption-désorption de gaz azote analysés via la technique BET. La Figure (IV.5) illustre une isotherme d'adsorption de type IV, classée selon les normes de l'IUPAC, confirmant la nature mésoporeuse du catalyseur. De plus, le volume total des pores a été quantifié à $0,215 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, avec une surface spécifique de $23,696 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le diamètre moyen des pores est de $5,409 \text{ nm}$, confirmant la prévalence des mésopores. Les propriétés détaillées de la texture sont résumées dans le (IV.3).

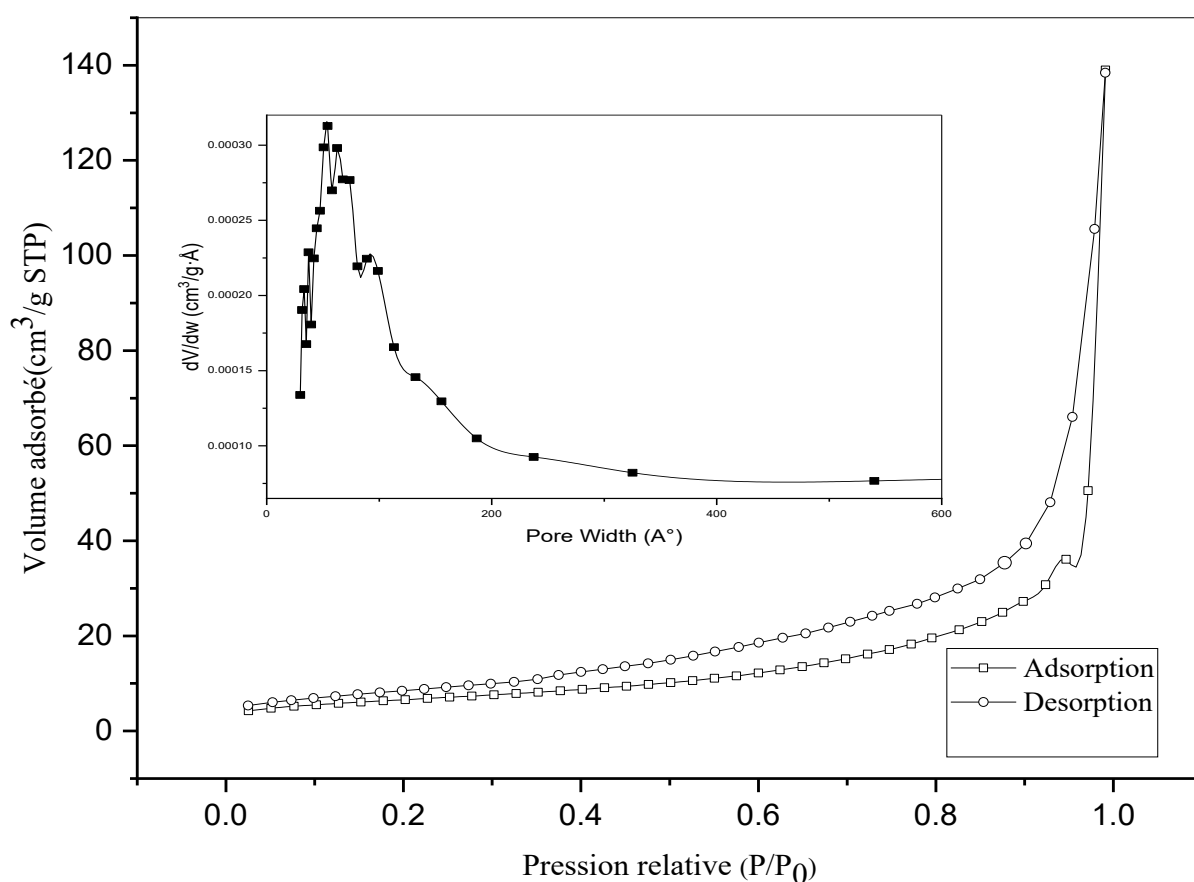


Figure IV.5 : Courbes de distribution de la taille des pores du catalyseur Fe-AR et isothermes d'adsorption-désorption de N₂.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Le tableau ci-dessous représente les propriétés texturales du catalyseur Fe-AR.

Tableau IV.3: Propriétés de texture déterminées par adsorption-désorption de N₂ pour le catalyseur (Fe-AR).

Méthode	Surface spécifique S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
BET	23,696	0,215	5,409

IV.2.2 Caractérisations du support (CA) et du catalyseur (Fe-CA)

- **Caractérisation par spectroscopie infra rouge**

Les spectres infra rouges du charbon actif et du catalyseur sont donnés sur la figure (IV.6).

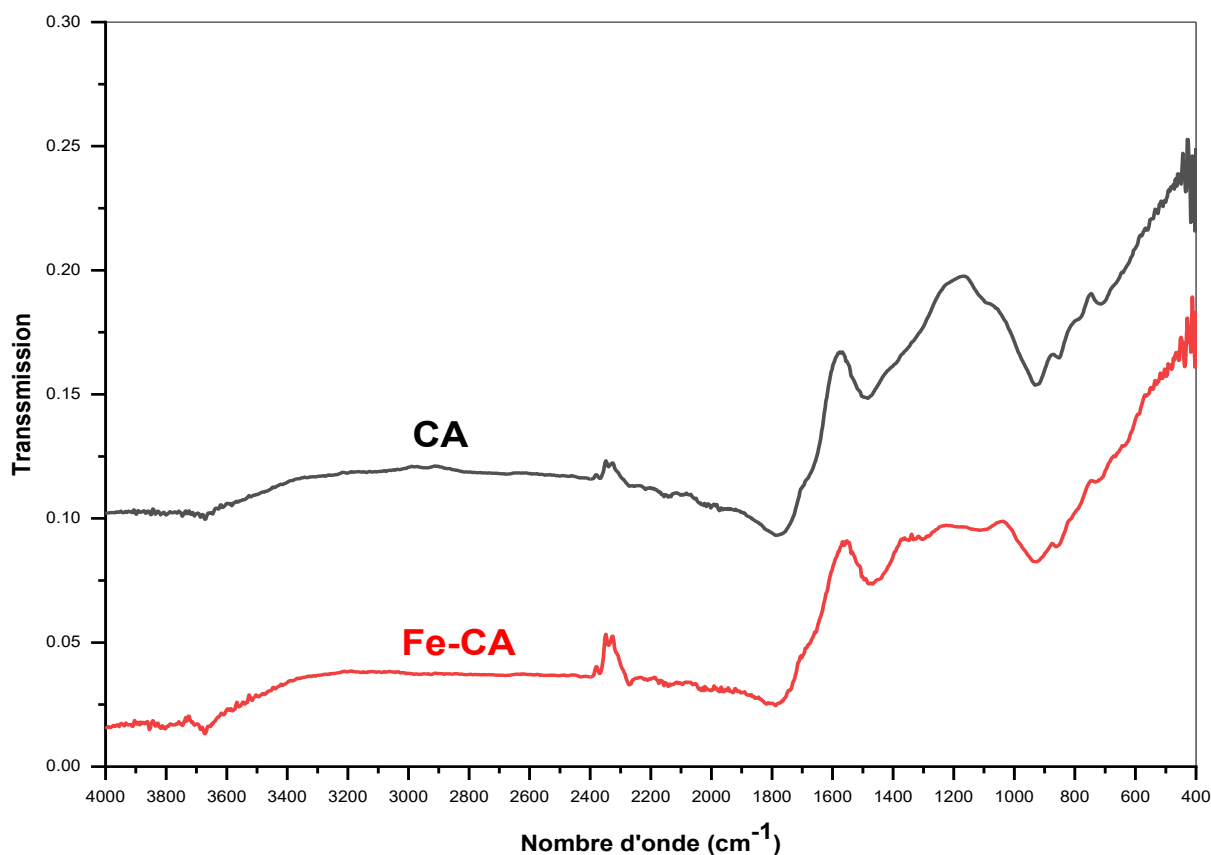


Figure IV.6 : Les spectres de FTIR des matériaux préparés (CA et Fe-CA).

L'analyse de ces spectres met en évidence des bandes d'absorption avec des profils similaires, mais distinctes en termes d'intensité des bandes.

En effet, dans ces spectres, les bandes caractéristiques suivantes sont observées et ont été décodées en utilisant des spectres de référence [8 et 9] :

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Une large bande à 3600 cm^{-1} correspond à l'étirement des groupes OH.

Une large bande à 2340 cm^{-1} et 2210 cm^{-1} liée à l'étirement du groupe C-H,

- Une bande à 1770 cm^{-1} qui peut probablement être liée aux expansions C=C des alcènes et des aromatiques,

- Des bandes très faibles d'une longueur allant de 1481 cm^{-1} , associées à des distorsions CH-H dans les chaînes aliphatiques. - Une large bande entre 708 et 929 cm^{-1} est caractérisée par une déformation au niveau du C-O aliphatique.

- Des bandes très faibles du spectre Fe-CA entre 1010 - 1560 cm^{-1} qui représentent les propriétés de l'oxyde de fer par rapport à la référence [9].

IV.3 Dégradation du colorant BM

Avant d'étudier les facteurs affectant la décoloration du BM, une série de tests a été réalisée pour évaluer l'activité catalytique des catalyseurs Fe-AR et Fe-CA. On a comparé la décoloration du colorant BM dans divers systèmes, comme illustré dans la figure ci-dessous.

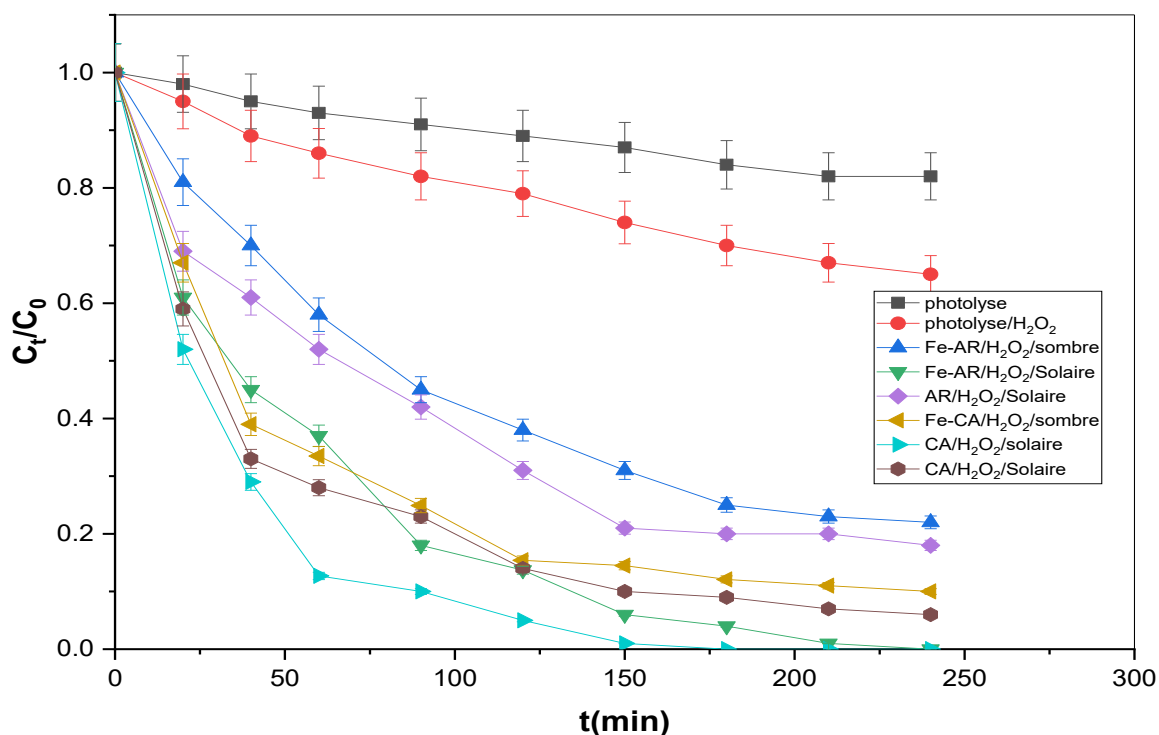
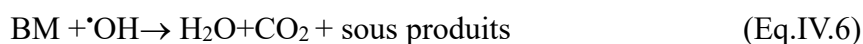
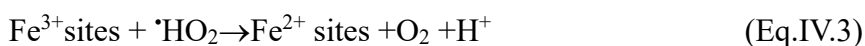
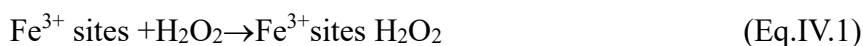


Figure IV.7: Comparaison de la décoloration du BM dans des différents systèmes de réaction, conditions de réaction : $[\text{BM}] = 20\text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5\text{ mM}$, dose du catalyseur $0,2\text{g.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,2$ et $T = 28 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

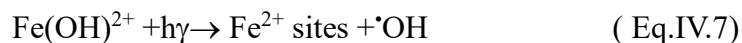
CHAPITRE IV : Résultats et discussions

La figure (IV.7) montre qu'une faible décoloration s'est produite en l'absence de catalyseur et en présence de lumière solaire. Une légère amélioration de la dégradation du colorant a été notée lorsque la lumière solaire était présente à côté des molécules H₂O₂. Inversement, la présence à la fois de catalyseur et de H₂O₂ dans l'obscurité a amélioré le pourcentage de dégradation du polluant. Cette amélioration est peut-être due à l'adsorption du BM sur le catalyseur et à l'augmentation du nombre de radicaux libres $\cdot\text{OH}$, générés lors de l'adsorption des molécules H₂O₂ sur la surface du catalyseur. Le système (support/H₂O₂/solaire) présente des performances catalytiques acceptables avec un taux de dégradation du BM de 80 % et 91 % sur 180 min pour AR et CA, respectivement.

Après le chargement de Fe, l'activité catalytique peut être considérablement améliorée. La présence de la lumière du soleil, du catalyseur et de l'agent oxydant stimule la production de radicaux libres $\cdot\text{OH}$, qui sont responsables de la dégradation du BM. Par conséquent, une légère amélioration de la décoloration a été obtenue dans ces conditions, et la combinaison (catalyseur/H₂O₂/lumière du soleil) a donné le meilleur taux de dégradation de 95,5 % et 100 % pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement pendant 180 min. Les équations (Eq.IV.1) –(Eq.IV.8) montrent le mécanisme du processus de Fenton et du photo-Fenton, respectivement [10-11].



Afin d'augmenter la conversion des ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ et de favoriser la génération de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), des ions Fe²⁺ ont également été créés à partir de Fe(OH)²⁺ en présence de lumière [11].



Ou



CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.3.1 Photodégradation Solaire du colorant BM

Différents facteurs, notamment le dosage du catalyseur, la quantité de H_2O_2 , le pH et la concentration initiale en BM ont été analysés pour étudier les propriétés catalytiques des catalyseurs produits, dans la réaction d'oxydation photo-Fenton du BM sous la lumière directe du soleil.

IV.3.1.1 Effet du pH

On a étudié l'impact de la valeur initiale du pH sur la décoloration du BM en présence de la lumière du soleil dans la plage de pH de 1,5 à 10 avec une concentration en H_2O_2 de 5 mmol.l⁻¹, un dosage de catalyseur de 0,2 g.l⁻¹ et une concentration initiale en BM de 20 mg.l⁻¹.

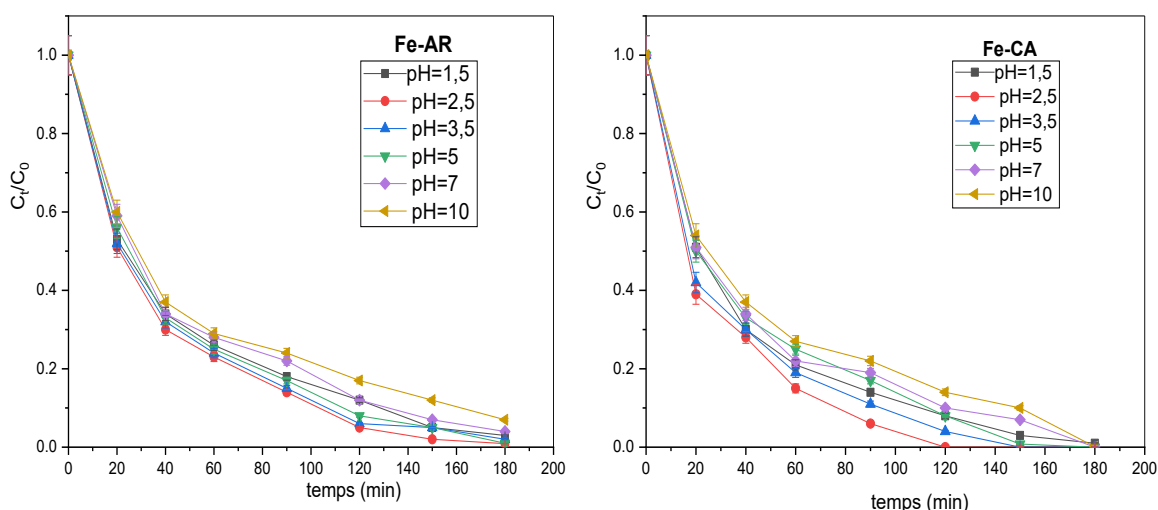


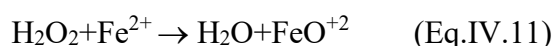
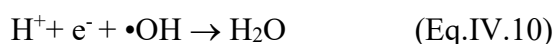
Figure IV.8 : Effet du pH sur la dégradation du MB sous la lumière solaire, conditions de réaction : ($[BM]=20 \text{ mg.l}^{-1}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$, dose du catalyseur = $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ et $T=28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Les résultats de la figure (IV.8) indiquent que le pH le plus efficace pour la décoloration de la BM a été atteint à pH 2,5, ce qui a entraîné un taux de décoloration de 99,05 % sur 180 min et une décoloration de 100 % à 120 min pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement. Le taux de décomposition du MB a montré une augmentation lorsque le pH est passé de 1,5 à 2,5. Cependant, les performances de décomposition ont diminué lorsque le pH a augmenté au-delà de 2,5. En résumé, l'efficacité totale de l'élimination pourrait être ordonnée comme suit : $\text{pH} = 2,5 > \text{pH} = 3,5 > \text{pH} = 5 > \text{pH} = 1,5 > \text{pH} = 7 > \text{pH} = 10$.

La diminution de la décomposition du colorant en dessous des valeurs de pH de 2,5 peut être attribuée à la stabilisation de H_2O_2 , par la formation de composés H_3O^{2+} (ions

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

oxonium) provoquée par la protonation du peroxyde d'hydrogène avec H^+ , convertissant ainsi les radicaux hydroxyles en molécules d'eau. De plus, cela peut conduire à la formation de FeO^{2+} en tant qu'ion inactif, ou des protons supplémentaires (H^+) peuvent piéger les radicaux $\cdot OH$ conformément aux équations (Eq.IV.9) et (Eq.IV.10), respectivement. Au contraire, la décomposition du peroxyde d'hydrogène entraîne la génération d'eau et d'oxygène et la formation d'ions ferryles moins actifs (FeO^{2+}), ce qui conduit à une réduction de l'efficacité de la dégradation du BM à des valeurs de pH plus élevées, comme le montrent les équations (Eq.IV.11) et (Eq.IV.12) [12]. Par conséquent, la valeur de pH la plus efficace est de 2,5.



IV.3.1.2 Effet de la concentration d'oxydant

L'influence de différentes doses de H_2O_2 sur la dégradation du BM a été examinée en introduisant différents volumes de H_2O_2 (3, 5 et 8 $mmol.l^{-1}$) dans des conditions spécifiques : une dose de catalyseur de 0,2 g/l, une concentration de colorant de 20 $mg.l^{-1}$, un pH de solution fixé à 2,5 et une température maintenue à 28 ± 2 °C. Les résultats sont présentés dans la figure (IV.9).

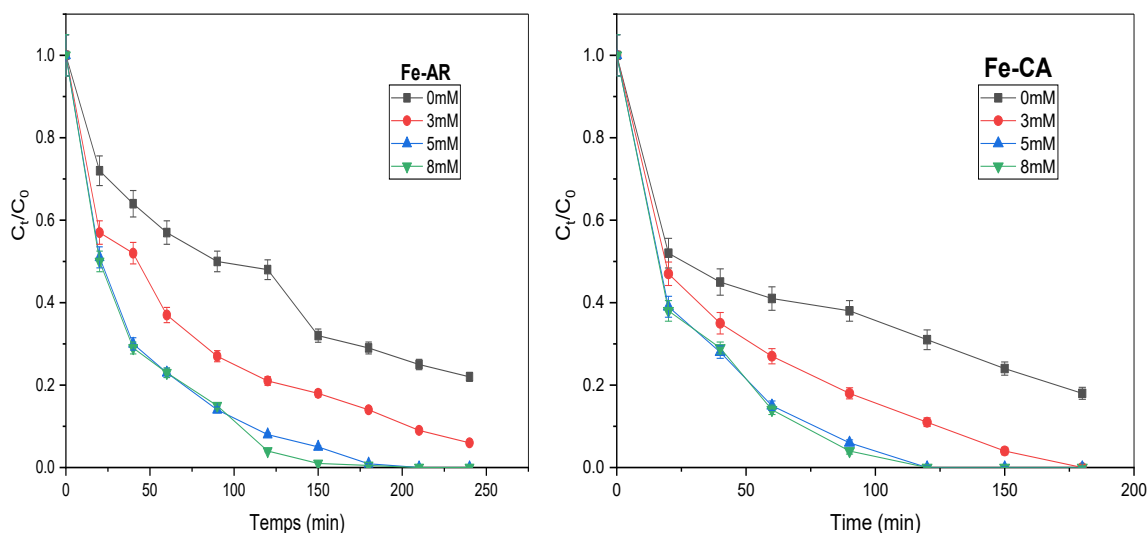


Figure IV.9 : Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du BM en présence de la lumière solaire. Conditions de réaction : $[BM] = 20 \text{ mg.l}^{-1}$, dose de catalyseur = 0,2 $g.l^{-1}$, $pH = 2,5$ et $T = 28 \pm 2$ °C.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Sans H_2O_2 , aucune élimination significative de couleur n'a été observée. Cependant, l'ajustement de la concentration initiale en H_2O_2 de 3 à 8 mmol.l^{-1} a révélé son impact sur la décomposition du BM. Les résultats de la figure (IV.9) indiquent que le taux d'élimination du BM a augmenté au fil du temps à mesure que la dose de H_2O_2 augmentait. Les résultats de la figure (IV.9) indiquent que le taux d'élimination du BM a augmenté avec le temps à mesure que la dose de H_2O_2 augmentait de 3 à 8 mmol.l^{-1} . Ainsi, la quantité de radicaux $\cdot\text{OH}$, responsables de la désintégration du colorant, a augmenté proportionnellement à la concentration en H_2O_2 dans la solution. La concentration optimale en H_2O_2 pour le procédé photo-Fenton s'est avérée être de 8 mmol.l^{-1} avec Fe-AR, ce qui a entraîné un taux de dégradation catalytique de 99,5 % pendant 180 min. D'autre part, il est à noter que 5 mmol.l^{-1} de H_2O_2 avec Fe-CA étaient suffisants pour l'élimination totale du BM pendant une durée d'irradiation de 120 min.

IV.3.1.3 Effet de la dose du catalyseur

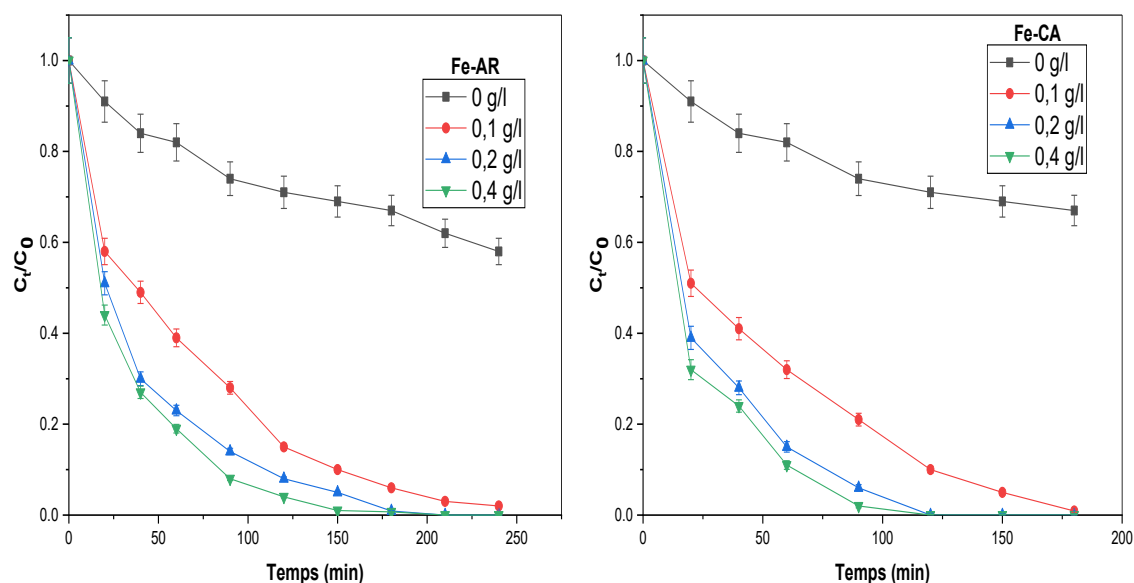


Figure IV.10 : Influence de la masse du catalyseur sur la détérioration du BM sous l'influence de la lumière solaire. Conditions de réaction : $[\text{BM}] = 20 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ mM}$ avec Fe-AR et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ avec Fe-CA), $\text{pH} = 2,5$ et $T = 28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'influence de la dose du catalyseur sur la décoloration du BM a été examinée en faisant varier la masse du catalyseur de 0,1 à 0,4 g dans un litre. On peut observer les résultats dans la figure (IV.10). La décoloration du BM était significativement liée à la dose de

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

catalyseur. Il a été constaté que l'augmentation de la quantité du catalyseur conduit à une réduction plus rapide du rapport C_t/C_0 au fil du temps, ce qui peut s'expliquer par le fait que davantage de sites réactifs deviennent disponibles sur la surface du catalyseur à mesure que la masse du catalyseur augmente, ce qui permet de produire davantage de radicaux réactifs. Une autre explication pourrait être qu'une dose de catalyseur plus élevée fournit une plus grande surface, conduisant à une interaction accrue entre le colorant organique et les espèces réactives formées à la surface du catalyseur, améliorant ainsi l'efficacité d'élimination du BM. De plus, comme la réaction entre les ions ferreux et l'agent oxydant H_2O_2 se produit à la surface du catalyseur, le nombre de sites actifs devient crucial pour déterminer l'efficacité de dégradation du colorant et l'activité catalytique globale. Nos résultats indiquent que l'utilisation de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$ et $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ du catalyseur pendant 180 et 120 min pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement, a entraîné le taux de dégradation du BM le plus élevé, avec un léger avantage observé dans le cas de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$. L'utilisation de $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ du catalyseur a été choisie pour les réactions ultérieures en raison de son efficacité et de son coût.

IV.3.1.4 Effet de la concentration initiale du BM

Dans toutes les techniques de traitement des eaux, la concentration en polluants joue un rôle crucial. Il convient donc d'examiner ce paramètre. Les teneurs spécifiques en colorants dans les eaux usées textiles varient de 10 à 80 mg.l^{-1} [13]. Cet essai vise à examiner comment la concentration initiale en colorant dans l'eau à traiter influence les performances du procédé photo-fenton. En effet, puisque les colorants peuvent absorber une quantité précise de rayonnement solaire plutôt que la surface du catalyseur, il est évident que l'efficacité de la photocatalyse est conditionnée par la concentration. Pour étudier l'impact de la concentration initiale en polluants sur le procédé photo-fenton, différentes concentrations de solution du BM (allant de 10 à 80 mg.l^{-1}) ont été testées, comme le montre la figure (IV.11).

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

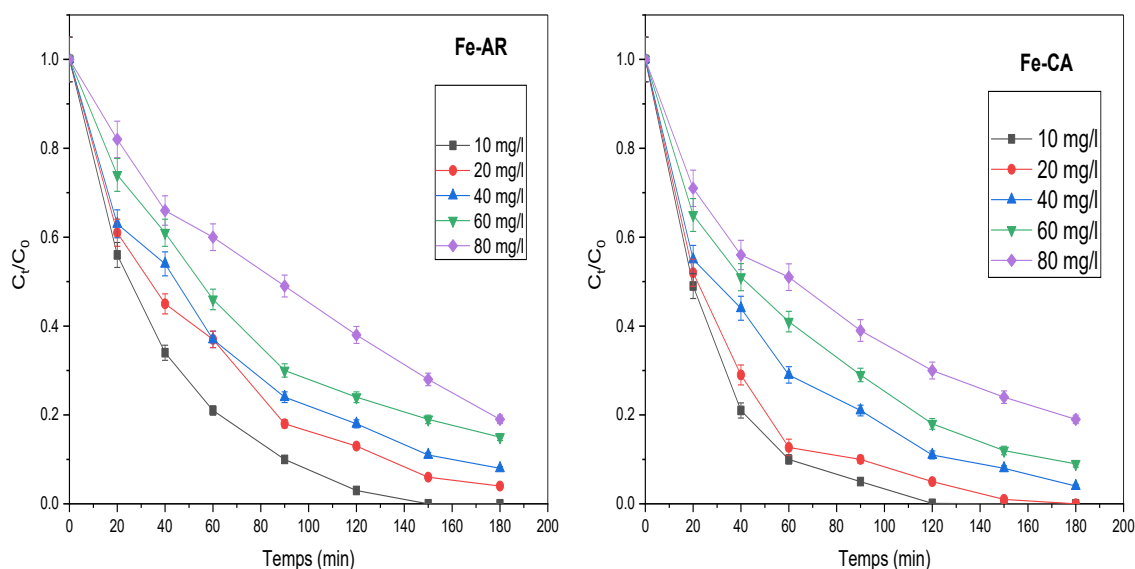


Figure IV.11 : Effet de la concentration initiale du MB sur la dégradation photo-fenton en présence de Fe-AR et Fe-CA: ($[BM] = 10-80 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{Catalyseur}] = 0,2 \text{ g.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,2$, $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$).

La dégradation a connu une diminution de son efficacité à mesure que la concentration initiale en BM augmentait. La dégradation la plus élevée (100 %) du BM s'est produite à une concentration de 10 mg.l^{-1} après 180 et 120 min pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement. Par conséquent, le processus photo-catalytique fonctionne plus efficacement à des concentrations du BM plus faibles. Cela peut être attribué à une efficacité de pénétration solaire élevée dans la solution du BM à de faibles concentrations, ou à la tendance du colorant moléculaire à adhérer à la surface du catalyseur, occupant ainsi plus facilement les sites actifs.

I.3.2 Dégradation photocatalytique par micro-ondes

Les catalyseurs Fe-AR et Fe-CA ont été étudiés pour leur effet sur la dégradation du BM à des niveaux de puissance micro-ondes de 200, 350 et 500 W. Le mélange a été agité pendant 20 minutes avant l'exposition aux micro-ondes, pour permettre un temps adéquat au processus d'absorption et d'oxydation.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

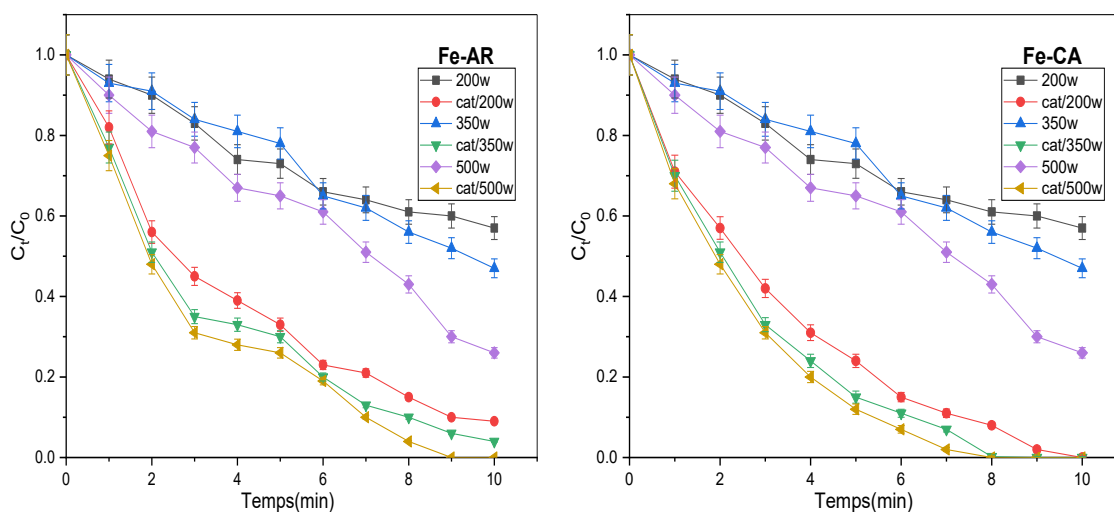
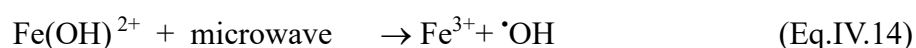
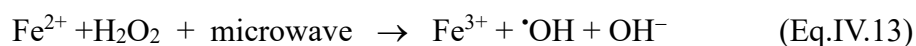


Figure IV.12 : Courbes cinétiques de la dégradation de la solution BM résultant d'une réaction photocatalytique en présence et en l'absence du catalyseur sous diverses puissances de four à micro-ondes.

Les résultats représentés dans la figure (IV.12) montrent une corrélation claire entre la puissance des micro-ondes et la dégradation. Le rapport C_t/C_0 diminue progressivement au fil du temps, indépendamment de la présence ou de l'absence des catalyseurs. Toutefois, l'effet des catalyseurs est plus évident dans la décomposition du BM à différents niveaux de puissance des micro-ondes. Les catalyseurs améliorent la réaction, donnant des résultats optimaux à un niveau de puissance de 500 watts, par rapport à 200 watts. Le niveau de dégradation maximal est de 95,5 % et de 100 % pour une durée de 8 minutes pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement. Ce résultat remarquable est attribué à l'interaction synergique entre Fenton et les micro-ondes. Cette interaction produit des radicaux $\bullet\text{OH}$ additionnels, qui contribuent en grande partie à la détérioration du colorant BM. Par conséquent, les équations suivantes : (Eqs. (IV.13) et (IV.14)) peuvent être utilisées pour élucider la production de $\bullet\text{OH}$ et la régénération de Fe^{2+} à partir de Fe^{3+} par réduction par micro-ondes dans ce système.



Par conséquent, le procédé photo-fenton par irradiation micro-ondes a amélioré le taux de décoloration du BM et réduit le temps de réaction.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.3.3 Mécanisme de dégradation du BM par le processus photofenton

Nous avons proposé un mécanisme potentiel pour les catalyseurs hétérogènes préparés qui permet la décoloration et la minéralisation du BM, comme indiqué dans la figure (IV.13), a été proposé pour éclaircir son rôle dans la décoloration et la minéralisation du BM. Nos résultats indiquent que, dans l'obscurité totale, le BM a été adsorbé à la surface du catalyseur. Par la suite, sous irradiation solaire ou micro-ondes, la photo-réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} sur la surface du catalyseur a initié les processus. Le cycle de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a été complété lorsque le Fe^{2+} produit par la réaction avec H_2O_2 a réagi avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ [14]. Les radicaux $\bullet\text{OH}$ ont attaqué les molécules du BM adsorbées à la surface du catalyseur, produisant des intermédiaires de réaction. La dégradation des intermédiaires chimiques produit finalement du CO_2 , de l' H_2O et les produits de minéralisation.

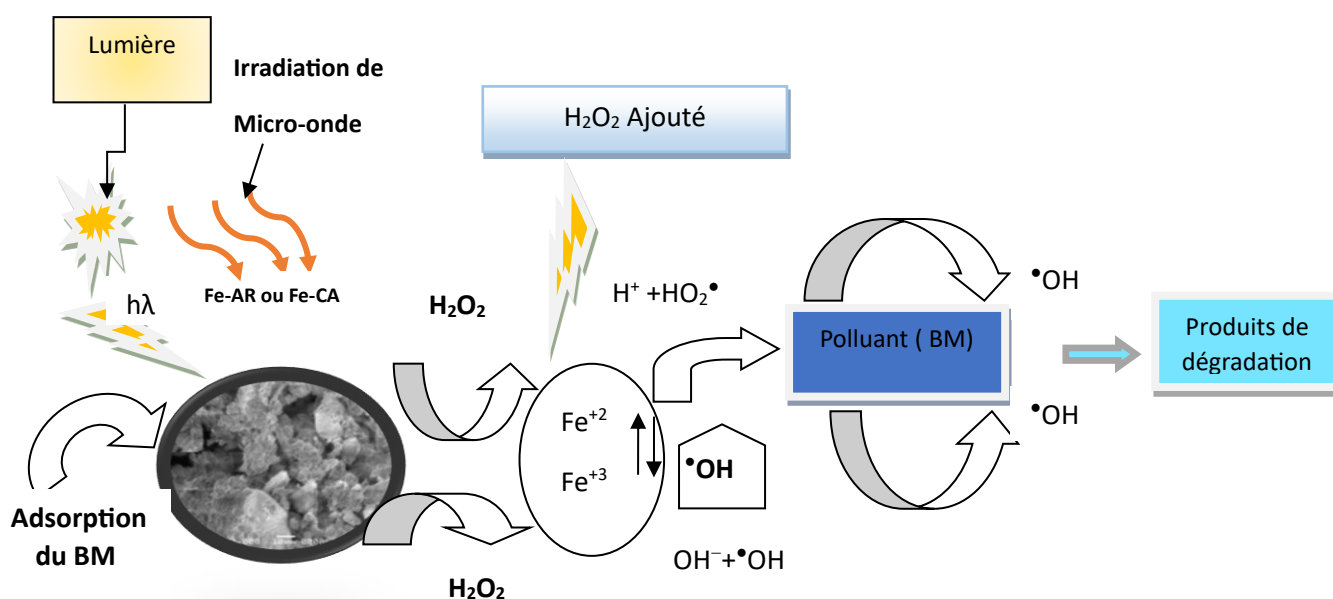


Figure IV.13: Mécanisme du processus photo-Fenton hétérogène.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.3.4 Stabilité du système catalytique

D'un point de vue industriel et environnemental, la réutilisabilité du catalyseur est un aspect crucial.

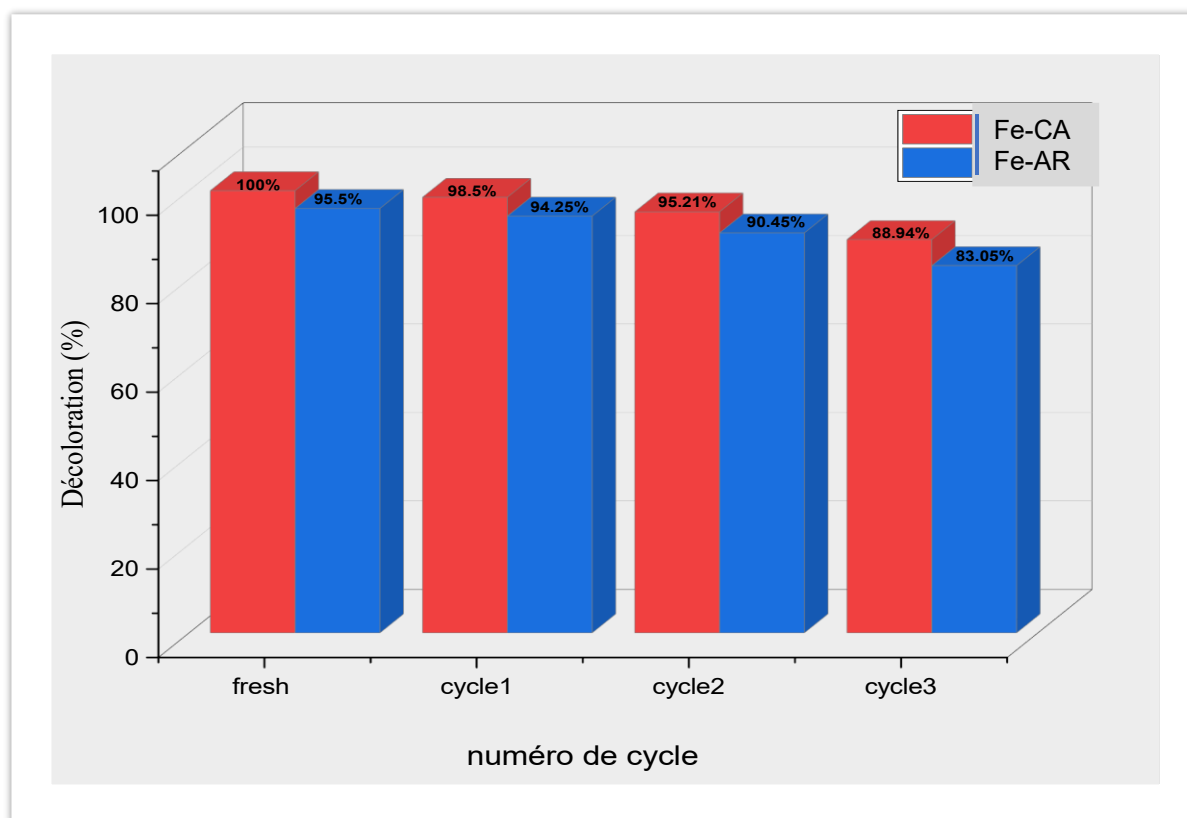


Figure IV.14: Pourcentage de dégradation du BM avec les catalyseurs (AR-Fe et CA-Fe) sur le processus photo-Fenton sous la lumière solaire après 3 cycles.

Les tests de réutilisation ont été réalisés pour évaluer l'activité catalytique des catalyseurs lors d'expériences ultérieures et pour déterminer la faisabilité d'une utilisation ultérieure du catalyseur. Il convient de noter, comme mentionné précédemment, qu'après chaque test, le catalyseur est séparé de ses suspensions par simple centrifugation, lavé et séché avec un excès d'eau distillée et d'acétone, respectivement, puis réutilisé. D'après les résultats présentés dans la figure (IV.14), il est clair que les catalyseurs utilisés pour dégrader le BM sous la lumière du soleil ont connu une légère diminution de leur efficacité lors des trois premières séries de tests en raison de la désactivation de la surface du catalyseur. L'accent est mis sur la stabilité remarquable et la simplicité d'utilisation des catalyseurs dans ces résultats.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.3.5. Etude de la cinétique de la réaction de dégradation du colorant BM

IV.3.5.1. Cinétique des catalyseurs avec différents systèmes

Le modèle le plus courant pour décrire la cinétique de la photocatalyse hétérogène est le modèle d'équation de Langmuir Hinshelwood. La simplification de cette équation conduit à l'établissement d'une équation pseudo-cinétique du premier ordre.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -k_{app}t \quad (\text{Eq. IV. 15})$$

Où : C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale et la concentration finale après le processus de dégradation photocatalytique à l'instant t .

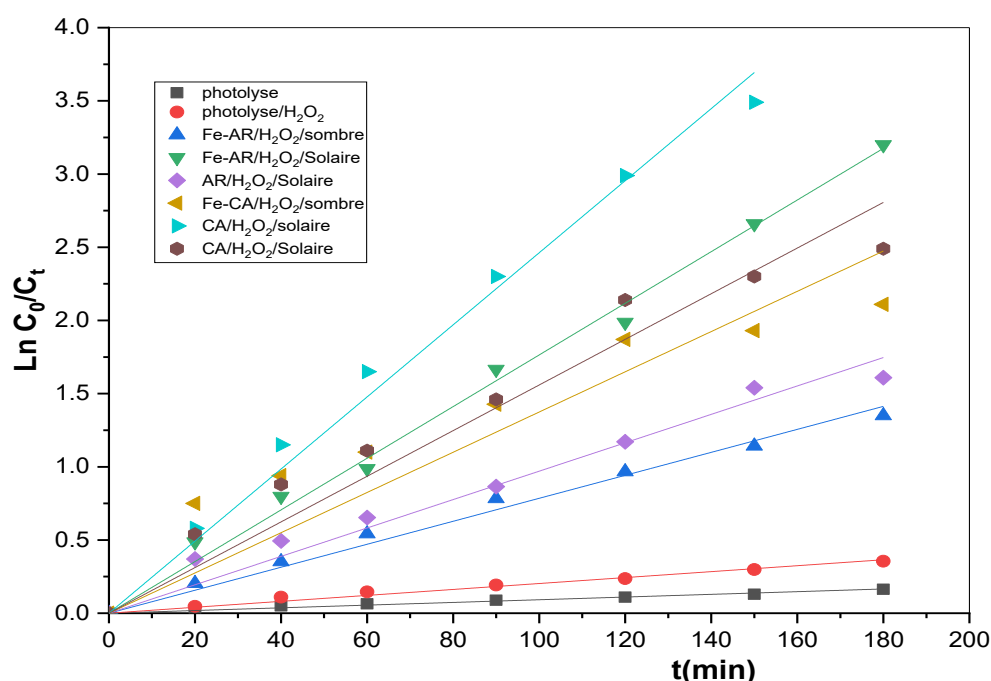


Figure IV.15 : Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du BM dans différents systèmes réactionnels.

Les conclusions de la Figure (IV.15) montrent la grande efficacité du Fe-CA dans la dégradation du colorant BM par rapport au catalyseur Fe-AR, et cela peut s'expliquer par la grande surface spécifique du Fe-CA.

Parmi les paramètres cinétiques de la décoloration photocatalytique du BM, on trouve la valeur de demi-réaction qui est calculée à l'aide de l'équation (Eq. III. 14).

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Les résultats de la Figure (IV.15) sont résumés dans le tableau (IV.4). Ces derniers indiquent que, parmi les différents processus, le photo-Fenton était le plus efficace, avec une valeur de constante apparente de dégradation de 0,0176 et 0,0246 pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement supérieure à celle des autres systèmes. La dégradation photocatalytique suit le pseudo-premier ordre, comme en témoignent le coefficient de corrélation R^2 , démontrant une linéarité acceptable. Aussi, les valeurs de la demi-vie calculée correspondent aux valeurs pratiques.

Tableau IV.4 : Effet de différents systèmes sur l'élimination simultanée du BM.

System	K_{app}	$t_{1/2 cal}$ (min)	R^2
Photolyse	0,0009	770,16	0,9836
Photolyse /H ₂ O ₂	0,0020	346,57	0,9829
Fe-AR /H ₂ O ₂ /Sombre	0,0078	88,86	0,9870
Fe-AR /H ₂ O ₂ /Solaire	0,0176	39,38	0,9935
AR/H ₂ O ₂ /Solaire	0,0097	71,45	0,9677
Fe-CA /H ₂ O ₂ /Sombre	0,0137	50,59	0,9519
Fe-CA /H ₂ O ₂ /Solaire	0,0246	28,17	0,9956
CA/H ₂ O ₂ /Solaire	0,0155	44,71	0,9818

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.3.5.2 Cinétique du catalyseur avec différentes puissances micro-ondes

Le tableau (IV.5) et la figure (IV.16) montrent que toutes les solutions présentent une cinétique de premier ordre pour la réaction de dégradation du MB, avec différentes puissances micro-ondes. À mesure que la puissance micro-ondes augmente pour les deux systèmes, la valeur de la constante de vitesse (K_{app}) augmente également.

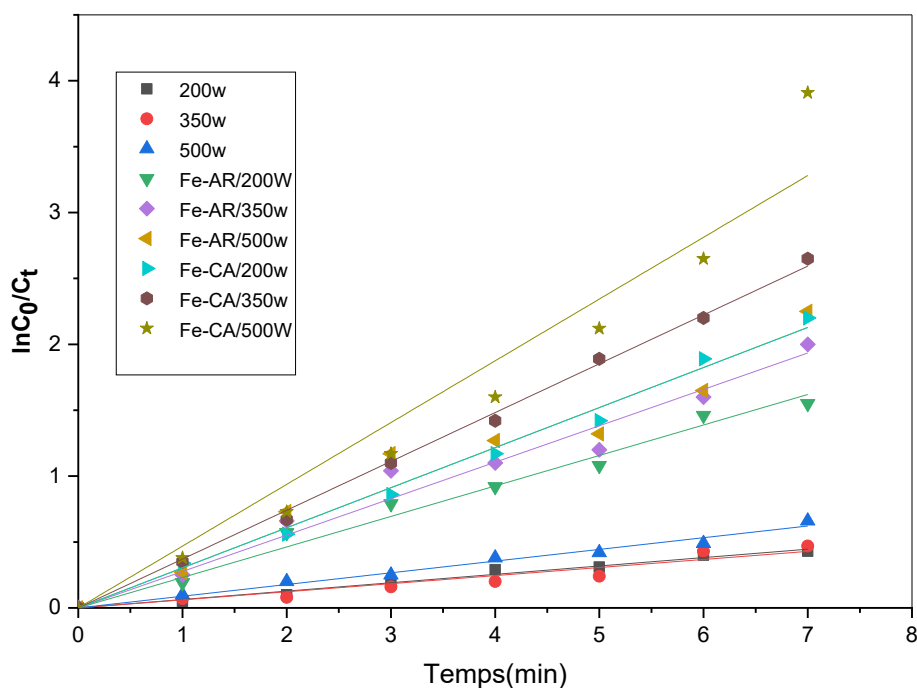


Figure IV.16: Forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du BM à différentes puissances micro-ondes.

Le tableau ci-dessous représente les constantes cinétiques des réactions du premier ordre.

Tableau IV.5: Constantes cinétiques des réactions du premier ordre pour différentes puissances micro-ondes

System	Power = 200W			Power=350W			Power=500W		
	K_{app}	$t_{1/2}(\text{cal})$	R^2	K_a	$t_{1/2}(\text{cal})$	R^2	K_a	$t_{1/2}(\text{cal})$	R^2
Without catalyst	0,059	11,74	0,99	0,068	10,19	0,98	0,094	7,37	0,99
Fe-AR	0,238	2,91	0,99	0,29	2,32	0,99	0,33	2,10	0,97
Fe-CA	0,30	2,31	0,99	0,37	1,87	0,99	0,46	1,50	0,97

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.3.5.3 Étude des cinétiques de réaction photo-fenton du BM en fonction de la concentration initiale

La cinétique de la réaction photocatalytique des colorants a été analysée en considérant différentes concentrations initiales de colorant, allant de 10 à 80 mg·l⁻¹ à pH naturel. La constante k_{app} de photodégradation du colorant à différentes concentrations et en présence des deux catalyseurs étudiés (Fe-CA et Fe-AR) est illustrée dans la Figure (IV.17).

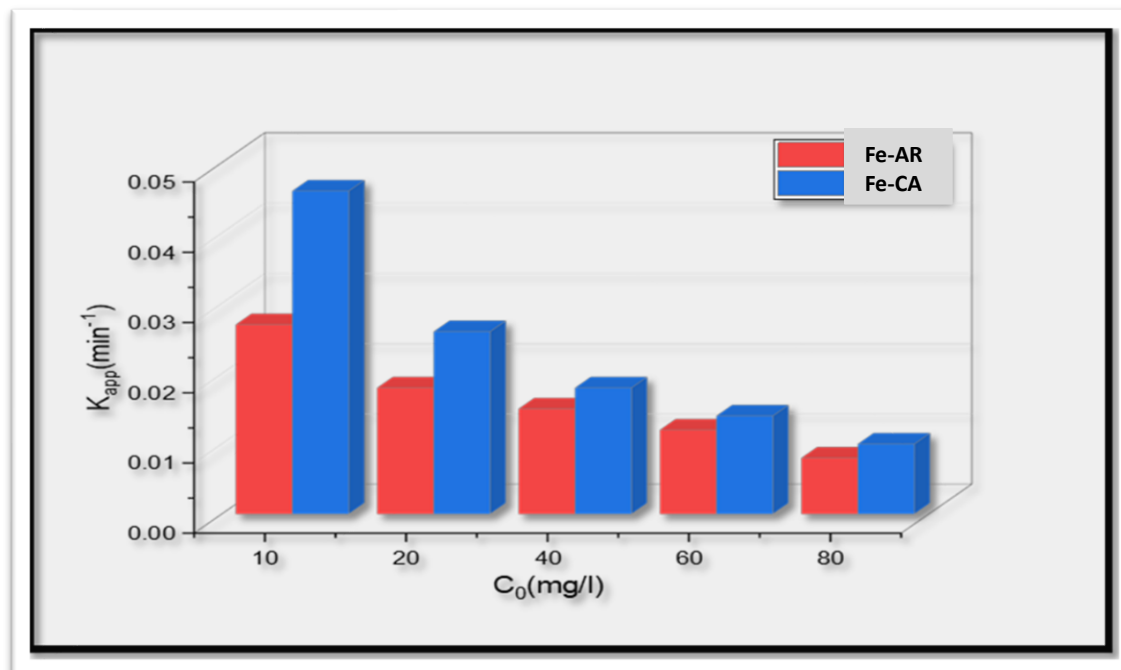


Figure IV.17 : effet de la concentration initiale du colorant étudié en présence des catalyseurs Fe-AR et Fe-CA sur la constante de vitesse de dégradation de ce colorant. Conditions de réaction : $[H_2O_2] = 5$ mM, dose de catalyseur $0,2g \cdot l^{-1}$, $pH = 6,3 \pm 0,2$ et $T = 28 \pm 2$ °C.

L'examen de l'évolution de la constante de vitesse k_{app} pour différentes concentrations du BM montre que la constante de dégradation apparente du BM diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Nous observons également une constante de décomposition apparente plus élevée pour Fe-CA par rapport à Fe-AR, ce qui est dû à la grande surface spécifique qui caractérise le charbon actif. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus la concentration des sous-produits est élevée, ce qui entraîne une réduction de la vitesse de dégradation.

Tous ces composés présentent donc une adsorption compétitive, ce qui pourrait limiter les performances du procédé en cas de saturation du catalyseur [15]. La vitesse à laquelle la

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

dégradation se produit est directement liée à la probabilité que des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ se forment à la surface du catalyseur et réagissent avec les molécules nocives. Normalement, lorsque les niveaux initiaux de polluants augmentent sur la surface du photocatalyseur, il est également plus probable que des réactions se produisent entre les molécules contaminantes et les espèces oxydantes, ce qui augmente le rythme de dégradation. Chen Y. et al, (2005) indiquent qu'il n'existe pas de forte corrélation entre la quantité de polluants absorbée et la vitesse de décomposition. On suppose que lorsque la concentration du colorant est élevée, la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la surface du photocatalyseur est réduite, car les molécules du colorant recouvrent les sites actifs. Une autre cause possible est l'effet d'écran du rayonnement solaire sur le colorant lui-même [16]. À une forte concentration en colorant, une quantité importante de rayonnement solaire peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par la surface des catalyseurs, ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique, car les concentrations des espèces $\bullet\text{OH}$ et $\text{O}_2^{\bullet-}$ diminuent [17]. De plus, l'augmentation du nombre de molécules à dégrader par rapport au nombre d'espèces actives photogénérées ($\bullet\text{OH}$ et h^+) conduit à une diminution significative de la vitesse de dégradation du BM.

IV.3.5.4 Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de l'équation (Eq. III. 11) . Le tracé de $1/K_{\text{app}}$ en fonction de la concentration initiale C_0 du BM en présence de Fe-AR et Fe-CA est montré sur la figure (IV.18). Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/k_{\text{app}}$ et C_0 . Les pentes de ces droites sont égales à $1/k_r$ et les abscisses à l'origine sont égales à $(1/k_r k_{\text{L-H}})$.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

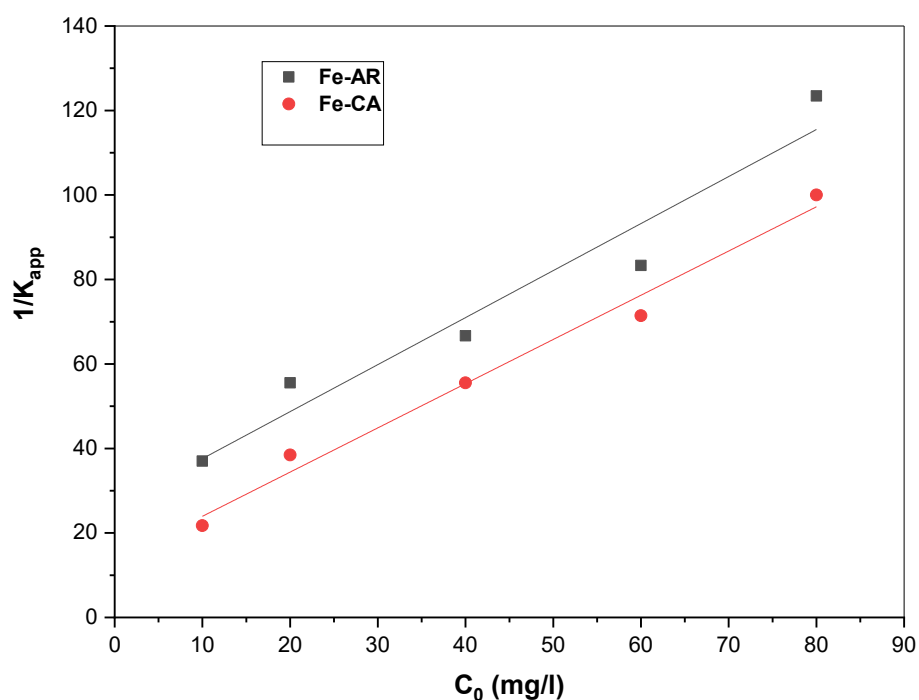


Figure V.18 : Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

On observe une concordance assez satisfaisante entre la cinétique de dégradation photofentonique du BM et le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les coefficients de corrélation R^2 de 0,92 et 0,98 sont assez satisfaisants pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement, ce qui confirme les hypothèses avancées et la validité du modèle pour ce type de réacteur. Le tableau IV.6 regroupe les valeurs des constantes de dégradation et d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood en présence de Fe-AR et Fe-CA lors de l'exposition à la lumière solaire.

Tableau IV.6: Constantes du modèle de Langmuir-Hinshelwood en présence de Fe-AR et Fe-CA.

Catalyseur	R^2	k_r ($\text{mg.l}^{-1} \text{min}^{-1}$)	k_{L-H} (l mg^{-1})
Fe-AR	0,92	0,898	0,042
Fe-CA	0,98	0,956	0,077

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Il apparaît que la constante d'adsorption du K_{L-H} sous irradiation Fe-CA est bien supérieure à celle du Fe-AR. Ceci confirme les résultats obtenus dans ce travail.

IV.3.5.5. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique

Les différentes valeurs estimées et calculées de $t_{1/2}$ pour le colorant BM, pour différentes concentrations initiales à pH naturel et une quantité de catalyseur ($0,2 \text{ g l}^{-1}$) sous irradiation solaire, sont présentées dans le tableau (IV.7) pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement.

Tableau IV. 7 : Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie du BM en présence des catalyseurs sous irradiation solaire.

C_0 (mg/l)	Fe-AR			Fe-CA		
	$T_{1/2}$ (cal) (min)	$T_{1/2}$ (est) (min)	$T_{1/2}$ (exp) (min)	$T_{1/2}$ (cal) (min)	$T_{1/2}$ (est) (min)	$T_{1/2}$ (exp) (min)
10	25,67	22,07	24,58	15,06	14,23	16,57
20	39,38	27,63	33,33	28,19	19,46	21,59
40	46,20	38,77	44,39	38,50	29,92	30,31
60	57,76	49,91	54,48	49,51	40,38	41,06
80	85,57	61,04	84,90	69,31	50,84	61,88

Dans ce tableau, on observe une disparité entre le $t_{1/2}$ calculé et le $t_{1/2}$ estimé, qui devient plus prononcé à mesure que la concentration initiale en BM augmente. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la décomposition photochimique du substrat conduit à la formation d'intermédiaires qui pourraient également être adsorbés de manière compétitive à la surface du catalyseur (Fe-AR et Fe-CA). Cela retarderait le temps de demi-vie. On observe également une convergence des valeurs expérimentales et théoriques de la demi-vie réactionnelle.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.4 Évaluation du travail étudié

En raison des différentes conditions expérimentales, il est difficile de comparer directement les taux de dégradation du BM observés dans cette étude avec ceux précédemment rapportés dans la littérature. Toutefois, le tableau (IV.8) indique que les catalyseurs employés dans cette étude ont révélé une efficacité d'élimination du BM supérieure à celle des autres catalyseurs. La comparaison indique que le catalyseur Fe-CY a un grand potentiel de dégradation du photo-Fenton dans les eaux usées. Ainsi, les supports en argile sont préférables, car ils sont moins coûteux que le charbon actif. L'étude a également révélé la grande efficacité de la lumière solaire dans l'élimination du bleu de méthylène.

Tableau IV.8: Comparaison des performances photocatalytiques dans la dégradation du colorant BM par divers catalyseurs dans différentes conditions

Catalyseur	Dose du catalyseur	Source lumineuse utilisée	Dégradation %	Références
Fe/Al ₂ O ₃ -MCM-41	1 g.l ⁻¹	Lumière Solaire	100	18
Ag@AgCl-TiO ₂ /sepiolite	0,15 g.l ⁻¹	Lumière visible	82,72	19
Fe ₃ O ₄ /Zeolite A	0,6 g.l ⁻¹	Lampe UV (6w)	100	20
Fe ₃ O ₄ /Ag ₆ Si ₂ O ₇	0,1 g.l ⁻¹	Lumière visible	98	21
Ag-K-T	0,5 g.l ⁻¹	Lumière visible	94,8	22
Argile riche en fer	0,02g	Lumière visible	94	23
Zn/CeO ₂ @BC	0,2 g.l ⁻¹	Rayonnement solaire	98,24	24
Fe-AR	0,2 g.l ⁻¹	Rayonnement solaire	99,5	Ce travail
Fe-CA	0,2 g.l ⁻¹	Rayonnement solaire	100	Ce travail
Fe-AR	0,2 g.l ⁻¹	Irradiation par micro-ondes	95,5	Ce travail
Fe-CA	0,2 g.l ⁻¹	Irradiation par micro-ondes	100	Ce travail

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.5 Conclusion

Cette étude s'intéresse aux caractéristiques catalytiques des catalyseurs Fe-AR et Fe-CA, pris en charge dans le procédé photo-Fenton pour la dégradation du colorant BM, à l'aide de deux sources d'irradiation différentes (micro-ondes ou solaire), ainsi que des concentrations variables de H₂O₂ initial, de masse de catalyseur et de pH. Les conditions optimales de réaction photo-Fenton pour l'élimination du BM ont été distinguées. Il s'agit de 8 mM H₂O₂ avec Fe-AR et 5 mM H₂O₂ avec Fe-CA, 0,2 g.l⁻¹ de catalyseur et 10 mg.l⁻¹ de BM à un pH initial de 2,5. Dans ce cas, l'efficacité de décoloration du BM par Fe-AR et Fe-CA était respectivement de 99,5 % et 100 %, pendant 120 min, avec irradiation solaire et 8 min d'irradiation par micro-ondes. Ceci était suffisant pour éliminer 99,5 % et 100 % du BM pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement.

D'après l'étude cinétique, la dégradation du BM en solution aqueuse grâce au procédé photo-Fenton, en présence d'un catalyseur hétérogène, suit le pseudo-premier ordre.

En résumé, nos conclusions révèlent que les procédés micro-ondes-Fenton et solaire-Fenton sont des méthodes durables pour la dégradation et la minéralisation du colorant MB. La simplicité et l'efficacité de la méthode solaire-Fenton en font le meilleur choix, alors que le procédé micro-ondes-Fenton montre une dégradation plus rapide du colorant. Du reste, Fe-AR et Fe-CA apparaissent comme des catalyseurs hétérogènes très efficaces pour la décoloration du BM en raison de leur stabilité chimique, de leur excellente activité catalytique, de leur nature non toxique et de leur recyclage facile.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] González-Santamaría, D. E., Justel, A., Fernández, R., Ruiz, A. I., Stavropoulou, A., Rodríguez-Blanco, J. D., & Cuevas, J. (2021). SEM-EDX study of bentonite alteration under the influence of cement alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 212, 106223.
- [2] Sabbagh, F., Khatir, N. M., Karim, A. K., Omidvar, A., Nazari, Z., & Jaber, R. (2019). Mechanical properties and swelling behavior of acrylamide hydrogels using montmorillonite and kaolinite as clays. *J. Environ. Treat. Tech*, 7(2), 211-219.
- [3] KOURAICHI, S. (2016). Synthèse et Caractérisation de Catalyseurs à Base de Montmorillonite Pontée par des Polyoxométallates de Type Keggin :Application à l'Oxydation Ultime des Matières Organiques dans l'Eau, thèse de doctorat, Annaba.
- [4] BABAHOUM, N. (2022). Caractérisation, valorisation des bentonites Algériennes pour l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : cas du gisement de Maghnia , Tlemcen-Algérie, thèse de doctorat, Algérie.
- [5] Mekatel, E., Trari, M., Nibou, D., Sebai, I., & Amokrane, S. (2019). Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ supported clay as a novel photocatalyst for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10309-10315.
- [6] Deju, R., Mazilu, C., Stanculescu, I., & Tuca, C. (2020). Fourier transform infrared spectroscopic characterization of thermal treated kaolin. *Rom. Rep. Phys*, 72, 806.
- [7] Hassan, H., & Hameed, B. H. (2011). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 912-918.
- [8] Trachi, M., Bourfís, N., Benamara, S. (2014), Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18(4), 492-502
- [9] Yang, X., Chen, W., Huang, J., Zhou, Y., Zhu, Y., & Li, C. (2015). Rapid degradation of methylene blue in a novel heterogeneous Fe₃O₄@ rGO@ TiO₂-catalyzed photo-Fenton system. *Scientific reports*, 5(1), 10632.
- [10] González-Santamaría, D. E., Justel, A., Fernández, R., Ruiz, A. I., Stavropoulou, A., Rodríguez-Blanco, J. D., & Cuevas, J. (2021). SEM-EDX study of bentonite alteration under the influence of cement alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 212, 106223.
- [11] Ahmed, Y., Yaakob, Z., & Akhtar, P. (2016). Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. *Catalysis Science & Technology*, 6(4), 1222-1232.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

- [12] Dinarvand, M., Sohrabi, M., Royaei, S. J., & Zeynali, V. (2017). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton process in an impinging streams reactor with catalyst bed. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 12(4), 631-639.
- [13] 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.
- [14] Hadjltaief, H. B., Zina, M. B., Galvez, M. E., & Da Costa, P. (2015). Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay. *Comptes Rendus. Chimie*, 18(10), 1161-1169.
- [15] Trabelsi, H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse (Doctoral dissertation, Yahia Fares University of Medea).
- [16] Chen, Y., Yang, S., Wang, K., & Lou, L. (2005). Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 172(1), 47-54.
- [17] Hammami, S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [18] Pradhan, A. C., & Parida, K. M. (2012). Facile synthesis of mesoporous composite Fe/Al₂O₃-MCM-41: an efficient adsorbent/catalyst for swift removal of methylene blue and mixed dyes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(15), 7567-7579.
- [19] Liu, S., Zhu, D., Zhu, J., Yang, Q., & Wu, H. (2017). Preparation of Ag@AgCl-doped TiO₂/sepiolite and its photocatalytic mechanism under visible light. *Journal of Environmental Sciences*, 60, 43-52.
- [20] Quynh, H. G., Van Thanh, H., Phuong, N. T. T., Duy, N. P. T., Hung, L. H., Van Dung, N., ... & Long, N. Q. (2023). Rapid removal of methylene blue by a heterogeneous photo-Fenton process using economical and simple-synthesized magnetite-zeolite composite. *Environmental Technology & Innovation*, 31, 103155
- [21] Chen, H., Chen, N., Gao, Y., & Feng, C. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetically recoverable Fe₃O₄/Ag₆Si₂O₇ under simulated visible light. *Powder Technology*, 326, 247-254.
- [22] Sharma, S., Devi, A., & Bhattacharyya, K. G. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution with silver-kaolinite-titania nanocomposite under visible light irradiation. *Journal of Nanostructures*, 12(2), 426-445.

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

[23] Zimmermann, B. M., Peres, E. C., Dotto, G. L., & Foletto, E. L. (2022). Decolorization and degradation of methylene blue by photo-Fenton reaction under visible light using an iron-rich clay as catalyst: CCD-RSM design and LC-MS technique.

[24] Dey, A. K., Mishra, S. R., & Ahmaruzzaman, M. (2023). Solar light-based advanced oxidation processes for degradation of methylene blue dye using novel Zn-modified CeO₂@biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(18), 53887-53903.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la décontamination des eaux, visait à étudier différents procédés d'oxydation avancée dans le domaine de la photocatalyse. Des réactions hétérogènes de photo-Fenton ont été choisies pour l'oxydation du BM.

L'objectif de ce travail est d'explorer différents supports moins coûteux et de développer des catalyseurs hétérogènes à base d'oxyde de fer, caractérisés par leur fiabilité, leur efficacité et leur capacité à capter les polluants d'un milieu aquatique, par adsorption pour les décomposer sous l'effet du rayonnement solaire. Ces études permettent l'évaluation des résidus de biomasse issus des cornes de pin, utilisés comme matière première pour la synthèse de charbon actif comme support de catalyseur, en raison de leur simplicité et leur compatibilité avec le concept de « chimie verte ». D'autre part, nous avons utilisé et évalué le potentiel de l'argile bentonite locale, naturelle, traitée et moins coûteuse, comme alternative au charbon actif pour synthétiser le catalyseur Fe_2O_3 -argile. Ce travail vise également à mener une étude paramétrique, afin d'optimiser les conditions de dégradation du bleu de méthylène (BM), à partir d'une solution aqueuse par le procédé photo-Fenton sous rayonnement solaire et irradiation micro-ondes.

Les expériences que nous avons réalisées ont mis en évidence les points suivants :

- La caractérisation de l'argile étudiée (zone Beni zid-Collo) par fluorescence X et EDX a montré qu'elle était de type bentonite.
- La bentonite (AR) a été traitée avec de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium, tandis que le charbon actif (AC) obtenu à partir de la biomasse de corne de pin a été traité avec de l'acide phosphorique puis carbonisé à 450°C pendant 1 heure.
- Les deux catalyseurs (Fe-CA et Fe-AR) ont été préparés par la méthode d'imprégnation humide avec du nitrate de fer hydraté (5% Fe) dans les mêmes conditions opératoires.
- L'analyse BET montre que le volume total des pores de Fe-AR a été quantifié à $0,215 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$, avec une surface spécifique de $23,696 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le diamètre moyen des pores, calculé à $5,409 \text{ nm}$, corrobore la prévalence des mésopores.
- L'analyse IR a clairement confirmé la présence de liaisons Fe-O dans les catalyseurs Fe-AR et Fe-CA.

Conclusion générale

- Les résultats obtenus montrent un taux de décoloration significatif du bleu de méthylène par le procédé Fenton. Un temps de 180 min a permis d'obtenir un rendement de 75% et 87,9% pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement.
- Le couplage du procédé Fenton avec le rayonnement solaire (Photo-Fenton) a donné des résultats idéaux pour la dégradation du bleu de méthylène, 100% et 95,5% pour Fe-CA et Fe-AR après 180 min.
- Les conditions optimales de réaction photo-Fenton sous irradiation solaire pour l'élimination du BM ont été identifiées comme étant 8 mM H₂O₂ avec Fe-AR et 5 mM H₂O₂ avec Fe-CA, 0,2 g.l⁻¹ de catalyseur et 10 mg/L de BM à un pH initial de 2,5. Dans ces conditions, l'efficacité de décoloration du BM par Fe-AR et Fe-CA était respectivement de 99,5 % et 100 %, pendant 120 min avec irradiation solaire.
- 8 minutes d'irradiation par micro-ondes, ce qui a suffi à éliminer 99,5 % et 100 % du BM pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement.
- De plus, la stabilité des catalyseurs a été évaluée sur trois cycles consécutifs, révélant une efficacité d'élimination soutenue de 83,05 % et 88,94% pour Fe-AR et Fe-CA, respectivement.

Selon l'étude cinétique, la dégradation du BM en solution aqueuse à l'aide du procédé photo-Fenton, en présence d'un catalyseur hétérogène, suit le pseudo-premier ordre. En résumé, nos résultats démontrent que les procédés micro-ondes-Fenton et solaire-Fenton sont des méthodes viables pour la dégradation et la minéralisation du colorant BM.

La simplicité et la rentabilité de la méthode solaire-Fenton en font un choix pratique, tandis que le procédé micro-ondes-Fenton présente une dégradation plus rapide du colorant. De plus, Fe-AR et Fe-CA apparaissent comme des catalyseurs hétérogènes très efficaces pour la décoloration du BM en raison de leur stabilité chimique, de leur excellente activité catalytique, de leur nature non-toxique et de leur recyclage facile.

Les catalyseurs Fe-bentonite et Fe-charbon actif préparés ont montré une bonne efficacité photocatalytique sous irradiation solaire et micro-ondes. Cela pourrait être une direction future prometteuse pour l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs de traitement photocatalytique des eaux usées. En perspective, nous proposons de :

Conclusion générale

- Identification des sous-produits de dégradation formés au cours du traitement photocatalytique en utilisant l'analyse LC-MS. Ceci devra être entrepris afin de pouvoir proposer un mécanisme de dégradation et de mettre en évidence leur toxicité sur l'environnement.
- développer une plateforme solaire innovante tout en optimisant la conception du réacteur solaire pour augmenter sa surface d'interaction
- Afin d'assurer le traitement en continu. Ce réacteur devra être automatisé et hybride, utilisant à la fois deux sources d'irradiation : le solaire pour la journée et l'artificielle pour la nuit.

