

**République Algérienne Démocratique et populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Saad Dahleb, Blida-1-**



**Faculté des sciences**  
**Département de Chimie**



**Mémoire de fin d'étude**

**En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en chimie organique dans le  
cadre de l'arrêté ministériel 1275**

**Thème :**

**Epuration des eaux à l'aide d'un photocatalyseur naturel et d'un  
photocatalyseur synthétique exposés aux rayons solaires**

**Présenté par :**

**BAIT SIDALI ISLAM**  
**IKRELEF ALI ISHAK**  
**ROUAINIA AISSA**

**Soutenu le : 04/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

Mme. SALHI Nassima	Professeur	USDB	Présidente
Mme. HAMZA Kahina	MCB	USDB	Examinatrice
Mme. YAHYI Nora	MCB	USDB	Promotrice
Mr. AIT YAHIA Ahmed	MAA	USDB	Co-promoteur
Mr. BELAFRIEKH.A	MCB	USDB	Représentant de l'incubateur
Mr. SAOUDI Elyes	Professeur	USDB	Représentant du CATI

**Promotion: 2022/2023**

## *Remercîments*

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Ce travail a été effectué sous l'encadrement de Mme YAHY Nora, maitre de conférences (B) à l'université de Saad Dahlab (blida-1). On la remercie vivement pour son encadrement brillant, pour ses conseils précieux et sa disponibilité tout le long de ce travail. C'est grâce à elle que le travail a pris le bon chemin.

Nous remercions la présidente du jury de soutenance Mme SALHI Nassima, professeur à l'université de blida-1 ainsi l'examinatrice Mme HAMZA Kahina, Maître de conférences (B) à l'université de blida-1 d'avoir consacré une partie de leur temps au lecteur de ce mémoire et accepté de faire partie de son jury.

Nous remercions aussi toute l'équipe du laboratoire de pavillon 5 qui nous a accueilli et nous a offert l'aide pour accomplir notre travail.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## **Résumé :**

La pollution de l'eau est un problème sérieux qui menace les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Les colorants sont un facteur majeur de cette pollution et provoquent sa dégradation et la disparition de la vie de la faune et de la flore. La photocatalyse hétérogène fait partie des solutions pour résoudre ce problème, la photocatalyse offre plusieurs avantages pour la dégradation des colorants. Tout d'abord, elle est considérée comme une méthode respectueuse de l'environnement, car elle n'implique pas l'utilisation de produits chimiques nocifs et ne génère pas de sous-produits toxiques. De plus, elle permet une dégradation efficace et rapide des colorants, ce qui en fait une solution prometteuse pour le traitement des eaux usées industrielles contenant des colorants. L'objectif de ce travail est l'élimination de colorant safranine par photocatalyse par deux méthodes, la première est par rayons visible de soleil en présence d'un photocatalyseur à base de nickel et magnésium, la deuxième est par adsorption en présence d'un catalyseur naturel.

La dégradation de safranine a été totale avec le photocatalyseur 15% Ni/MgO dans les conditions (C= 10ppm ; V= 200ml ; T°= 25°C ; pH= 6.5 ; m= 20mg) exposé aux rayons solaires et dégradation de 95% avec le photocatalyseur naturel nommé Chaze dans les conditions suivantes (C = 10ppm ; V= 200ml ; T°= 25°C ; pH= 8.5 ; m= 20mg).

## **Abstract:**

Water pollution is a serious problem that threatens aquatic ecosystems and human health. Dyes are a major contributor to this pollution and cause its degradation and loss of flora and fauna life. Heterogeneous photocatalysis is one of the solutions to solve this problem, photocatalysis offers several advantages for the degradation of dyes. First of all, it is considered an environmentally friendly method, as it does not involve the use of harmful chemicals and does not generate toxic by-products. In addition, it allows efficient and rapid degradation of dyes, which makes it a promising solution for the treatment of industrial wastewater containing dyes. The objective of this work is the elimination of safranin dye by photocatalysis by two methods, the first is by visible rays of the sun in the presence of a photocatalyst based on nickel and magnesium, the second is by adsorption in the presence of a natural catalyst. The degradation of safranin was complete with the 15% Ni/MgO photocatalyst under the conditions (C= 10ppm; V= 200ml; T°= 25°C; pH= 6.5; m= 20mg) exposed to sunlight and degradation of 95 % with the natural photocatalyst named Chaze under the following conditions (c= 10ppm; V= 200ml; T°= 25°C; pH= 8.5; m= 20mg).

## ملخص

يعد تلوث المياه مشكلة خطيرة تهدد النظم البيئية المائية وصحة الإنسان. تعد الأصباغ من العوامل الرئيسية التي تساهم في هذا التلوث وتتسبب في تدهوره وفقدان الحياة النباتية والحيوانية. يعد التحفيز الضوئي غير المتجانس أحد الحلول لحل هذه المشكلة، ويوفر التحفيز الضوئي العديد من المزايا في تحلل الأصباغ. بادئ ذي بدء، تعتبر طريقة صديقة للبيئة، لأنها لا تتطلب استخدام مواد كيميائية ضارة ولا تولد منتجات ثانوية سامة. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يسمح بالتحلل الفعال والسريع للأصباغ، مما يجعله حلاً واعدًا لمعالجة مياه الصرف الصناعي المحتوية على الأصباغ. الهدف من هذا العمل هو القضاء على صبغة السفرانين بواسطة التحفيز الضوئي بطريقتين، الأولى عن طريق أشعة الشمس المرئية في وجود محفز ضوئي يعتمد على النيكل والمغنيسيوم، والثانية عن طريق الامتزاز في وجود محفز طبيعي.

اكتمل تحلل السفرانين مع 15% Ni / MgO المحفز الضوئي في ظل الظروف (V = 200ml ؛ C = 10ppm ؛ T ° = 25 ° C ؛ pH = 6.5 ؛ m = 20mg) تعرض لأشعة الشمس وتدهور بنسبة 95% مع المحفز الضوئي الطبيعي المسمى Chaze في ظل الظروف التالية (V = 200ml ؛ c = 10ppm ؛ T ° = 25 ° C ؛ pH = 8.5 ؛ m = 20mg).

**Mots clés :** Safranine, NiO-MgO, Chaze, dégradation, adsorption, photocatalyse.

## Sommaire :

Résumé

Abstract

ملخص

Introduction

.....	1
1 Chapitre 01 : Etude bibliographique .....	3
1.1 Généralités sur les colorantes :.....	4
1.1.1 Historique : .....	4
1.1.2 Définition :.....	4
1.1.3 Distinction entre colorants et pigments : .....	5
1.1.4 Propriétés générales des colorants : .....	6
1.1.5 Classification des colorants : .....	7
1.1.6 Les colorants naturels :.....	12
1.1.7 Les colorantes synthétiques : .....	12
1.1.8 Utilisation des colorantes :.....	13
1.1.9 Généralités sur le colorant safranine : .....	13
1.1.10 La pollution :.....	16
1.1.11 Les processus d'élimination des colorants dans les eaux usées : .....	19
1.2 La photocatalyse :.....	20
1.2.1 Introduction :.....	20
1.2.2 Définition :.....	20
1.2.3 Classification des réaction photocatalytiques :.....	21
1.2.4 Principe de la photocatalyse : .....	21
1.2.5 Les réactions d'oxydo-réduction :.....	22
1.2.6 Facteurs influençant la photocatalyse :.....	22
1.2.7 Les domaines d'utilisation de photocatalyse : .....	28
1.3 Le phénomène d'adsorption :.....	29
1.3.1 Définition :.....	29
1.3.2 Matériaux adsorbants : .....	29
1.3.3 Mécanisme de l'adsorption :.....	29
1.4 Les semi-conducteurs :.....	31
1.4.1 Généralités :.....	31
1.4.2 L'oxyde de nickel :.....	32

1.4.3	L'oxyde de magnésium :	33
1.5	Les argiles :	34
1.5.1	Définition :	34
1.5.2	Propriétés des argiles :	34
2	Chapitre 02 : Synthèse et caractérisation.....	36
2.1	Synthèse de 15% Ni/MgO par la méthode d'auto-combustion :	37
2.1.1	Produits chimiques utilisés :	37
2.1.2	Mode opératoire :	37
2.1.3	Le choix de la méthode d'auto-combustion :	41
2.2	Préparation de catalyseur naturel (Chaze) :	41
2.3	Préparation de solution mère (200 ppm) :	41
2.4	Préparation de solutions dilués :	42
2.5	Test de $pH_{pzc}$ :	43
2.6	Dispositif expérimental :	44
2.7	Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs :	45
2.7.1	Spectroscopie UV-Visible :	45
2.7.2	Diffraction des rayons X (DRX) :	47
2.7.3	Microscope électronique à Balayage (MEB) :	48
2.8	Caractérisation physico-chimique de 15% Ni/MgO :	49
2.8.1	Analyse de 15% Ni/MgO par DRX :	49
2.8.2	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de catalyseur 15%Ni/MgO.....	49
2.9	Caractérisation physico-chimique de catalyseur Chaze :	50
2.9.1	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à (EDX) (dispersion d'électron-X) de Chaze :.....	50
2.10	Caractérisation physico-chimique de catalyseur Chaze calciné :	52
2.10.1	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à EDX (dispersion d'électron-X) de Chaze calciné :.....	52
3	Chapitre 03 : Résultats et discussions.....	56
3.1	Photo-dégradation du colorant safranine :	57
3.1.1	Courbe d'étalonnage de colorant safranine :	57
3.1.2	Photo-dégradation de safranine par photo-catalyseur synthétique 15% Ni/MgO : 57	
3.1.3	Elimination de safranine par adsorption avec différents paramètres :	66
3.1.4	Dégradation de safranine par Chaze calciné :	72
3.2	Conclusions :	78

## Liste de figures :

### Chapitre 01 :

<b>Figure 1. 1:</b> Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones. ....	5
<b>Figure 1. 2:</b> Squelette azoïque.....	7
<b>Figure 1. 3:</b> Squelette anthraquinonique.....	8
<b>Figure 1. 4:</b> Squelette indigoïde.....	8
<b>Figure 1. 5:</b> Squelette xanthène.....	9
<b>Figure 1. 6:</b> Squelette phtalocyanine.....	9
<b>Figure 1. 7:</b> Squelette de nitrés et nitrosés.....	9
<b>Figure 1. 8:</b> Squelette de triphénylméthanes.....	10
<b>Figure 1. 9:</b> Exemple de colorant acide : le bleu patenté V (colorant alimentaire).....	10
<b>Figure 1. 10:</b> Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène.....	11
<b>Figure 1. 11:</b> Safranine poudre et en solution aqueuse.....	14
<b>Figure 1. 12:</b> Les effluents textiles s'écoulent de l'usine textile.....	16
<b>Figure 1. 13:</b> Pollution chimique.....	17
<b>Figure 1. 14:</b> Différents types des matériaux.....	21
<b>Figure 1. 15:</b> Le principe de la photocatalyse.....	22
<b>Figure 1. 16:</b> Effet de la concentration de MB sur l'efficacité de dégradation du MB [24]. ...	23
<b>Figure 1. 17:</b> Effet de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de la dégradation du BM [24].....	24
<b>Figure 1. 18:</b> Effet de la température de calcination sur les propriétés du TiO <sub>2</sub> (concentration initiale de colorant de 6 mg/L de RB, concentration initiale de colorant de 30 mg/L d'AR57, 2,5 g/L de TiO <sub>2</sub> et pH = 7) [25]. ....	25
<b>Figure 1. 19:</b> Effet du pH sur les propriétés du TiO <sub>2</sub> à 400°C (temps d'irradiation de 20 min, 6 mg/L pour RB et 30 mg/L pour la concentration initiale du colorant AR57, 2,5 g/L TiO <sub>2</sub> et pH 7) [25].....	26
<b>Figure 1. 20:</b> Activité photocatalytique de (a) TiNd 3, (b) TiCe4 3, (c) TiCe 3 et (d) P25 Degussa aux longueurs d'onde de 254, 365 et 400 nm [26].....	28
<b>Figure 1. 21:</b> Un matériaux adsorbant (le charbon actif).....	29
<b>Figure 1. 22:</b> Représentation schématique des processus d'adsorption et de désorption.....	30
<b>Figure 1. 23:</b> (A) Adsorption monocouche et (B) multicouche. ....	30
<b>Figure 1. 24:</b> Représentation cristallographique du l'oxyde de nickel.....	32
<b>Figure 1. 25:</b> Courbe d'absorbance UV-Vis des nanoparticules de NiO.....	32
<b>Figure 1. 26:</b> Représentation cristallographique du l'oxyde de magnésium.....	33
<b>Figure 1. 27:</b> MgO en poudre.....	34

## Chapitre 02 :

<b>Figure 2 . 1:</b> Schéma de synthèse de 15% Ni/MgO par la méthode d'auto-combustion.....	38
<b>Figure 2 . 2:</b> Préparation de 15% Ni/MgO.....	40
<b>Figure 2 . 3:</b> Le four utilisé dans la calcination.....	41
<b>Figure 2 . 4:</b> Solution mère de Safranine.....	42
<b>Figure 2 . 5:</b> Solutions dilués de Safranine.....	43
<b>Figure 2 . 6:</b> Le graphe de pH <sub>pzc</sub> .....	44
<b>Figure 2 . 7:</b> Montage de l'expérience.....	44
<b>Figure 2 . 8:</b> Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.....	46
<b>Figure 2 . 9:</b> Photo de spectrophotomètre utilisé.....	47
<b>Figure 2 . 10:</b> Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.....	48
<b>Figure 2 . 11:</b> Microscope MEB utilisé.....	48
<b>Figure 2 . 12:</b> Diffractogramme du catalyseur 15%Ni/MgO.....	49
<b>Figure 2 . 13:</b> Cliché MEB du catalyseur 15% Ni/MgO.....	50
<b>Figure 2 . 14:</b> Cliché MEB du catalyseur Chaze.....	51
<b>Figure 2 . 15:</b> Spectre de dispersion en énergie (EDX) de catalyseur Chaze.....	51
<b>Figure 2 . 16:</b> Cliché MEB du catalyseur Chaze calciné.....	53
<b>Figure 2 . 17:</b> Spectre de dispersion en énergie (EDX) de catalyseur Chaze calciné.....	53

## Chapitre 03 :

<b>Figure 3 . 1:</b> Courbe d'étalonnage de safranine.....	57
<b>Figure 3 . 2:</b> Pourcentage de dégradation de safranine (C= 5 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH = 6.5) avec 15% Ni/MgO (m= 20 mg) dans le soleil.....	59
<b>Figure 3 . 3:</b> Rapport C/C0 et taux de dégradation de safranine (c= 10/8/5 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH=6.5) avec 15% Ni/MgO (m= 20 mg) dans le soleil.....	61
<b>Figure 3 . 4:</b> Dégradation de safranine (c= 10 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH=6.5) avec 15% Ni/MgO (m= 20 mg) dans le soleil.....	61
<b>Figure 3 . 5:</b> Rapport C/C0 de photo-dégradation de safranine (C= 10 ppm / V= 200 ml / pH= 6.5 / T°= 25°C) avec 15% Ni/MgO (m=20mg) sous l'exposition au soleil et lampe de 200W.....	62
<b>Figure 3 . 6:</b> Dégradation de safranine (C= 10 ppm / V= 200 ml / pH= 6.5 / T°= 25°C) avec 15% Ni/MgO (m=20mg) sous l'exposition au soleil et lampe de 200W.....	63
<b>Figure 3 . 7:</b> Rapport C/C0 de dégradation de safranine (C= 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec 15% Ni/MgO (m=20 mg) après la première utilisation exposée au soleil.....	64
<b>Figure 3 . 8:</b> Photo- dégradation de safranine (C= 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec 15% Ni/MgO (m=20 mg) après la première utilisation exposée au soleil.....	65
<b>Figure 3 . 9:</b> Spectre Infrarouge de 15% Ni/MgO.....	66
<b>Figure 3 . 10:</b> Pourcentage d'adsorption de safranine (C= 10 ppm ; V= 200 ml ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 20 mg et 60 mg).....	68
<b>Figure 3 . 11:</b> Adsorption de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 ml ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 20 mg et 60 mg).....	68
<b>Figure 3 . 12:</b> Pourcentage d'adsorption de safranine (C= 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 et 8.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 60 mg).....	70



<b>Figure 3 . 13:</b> Adsorption de safranine (c= 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 et 8.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 60 mg).....	70
<b>Figure 3 . 14:</b> : Spectre IR de Chaze .....	71
<b>Figure 3 . 15:</b> Photo-dégradation de la safranine (C = 10 ppm, V = 200 ml, T° = 25°C, pH =8.5) en présence du photoctalyseur Chaze calciné (m = 20mg) sous l'exposition au soleil. ..	73
<b>Figure 3 . 16:</b> Rapport C/C0 de photo-dégradation de safranine (C = 10 ppm / V= 200 ml / pH= 8.5/ T°= 25°C) avec Chaze calciné (m=20mg et m= 40 mg) sous les rayons solaires.....	74
<b>Figure 3 . 17:</b> Photo-dégradation de safranine (C= 10 ppm / V= 200 ml / pH= 8.5 / T°= 25°C) avec Chaze calciné (m=20mg et m= 40 mg) sous les rayons solaires .....	75
<b>Figure 3 . 18:</b> Taux de dégradation de colorant safranine par les rayons solaires avec chaze calciné dans les conditions suivantes : C =10 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH= 8.5; m= 20 mg après la première utilisation. ....	76
<b>Figure 3 . 19:</b> Dégradation de colorant safranine par les rayons solaires avec chaze calciné dans les conditions suivantes : C =10 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH= 8.5 ; m= 20 mg après la première utilisation. ....	76
<b>Figure 3 . 20:</b> Spectre IR de Chaze calciné.....	77

## Liste des tableaux :

### Chapitre 01 :

<b>Tableau 1. 1:</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Tableau 1. 2:</b> Les propriétés physico-chimiques de safranine .....	15
<b>Tableau 1. 3:</b> Surface spécifique, volume des pores et taille moyenne des pores d'une nanostructure de TiO <sub>2</sub> calcinée à différentes températures [25]. .....	25
<b>Tableau 1. 4:</b> Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	31

### Chapitre 02 :

<b>Tableau 2. 1:</b> Les produits utilisés pour la synthèse de 15% Ni/MgO .....	37
<b>Tableau 2. 2:</b> La composition chimique du matériau Chaze donnée par analyse (EDX).....	52
<b>Tableau 2. 3:</b> La composition chimique du matériau Chaze calciné donnée par analyse (EDX) .....	54

### Chapitre 03 :

<b>Tableau 3. 1:</b> Valeurs d'étalonnage de la safranine.....	57
<b>Tableau 3. 2:</b> Pourcentage de dégradation de safranine (C= 5 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH = 6.5) avec 15% Ni/MgO (m= 20 mg) dans le soleil. ....	58
<b>Tableau 3. 3:</b> Pourcentage de dégradation de la safranine (C= 10/8/5 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH=6.5) en utilisant 15% Ni/MgO (m= 20m g) dans le soleil.....	60
<b>Tableau 3. 4:</b> : Le taux de dégradation de la safranine (C= 10 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH=6.5) en utilisant 15% Ni/MgO (m= 20 mg) sous l'exposition au soleil et lampe de 200W .....	62
<b>Tableau 3. 5:</b> Taux de dégradation de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec 15% Ni/MgO (m=20 mg) après la première utilisation (exposée au soleil).....	64
<b>Tableau 3. 6:</b> Taux d'adsorption de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 ml ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 20 mg et 60 mg) .....	67
<b>Tableau 3. 7:</b> Taux d'adsorption de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 et 8.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 60 mg).....	69
<b>Tableau 3. 8:</b> Le taux de dégradation de la safranine (C = 10 ppm, V = 200 ml, T° = 25°C, pH = 6.5/8.5) en présence du photocatalyseur Chaze calciné (m = 20mg) sous l'exposition au soleil.....	72
<b>Tableau 3. 9:</b> Pourcentage de photo-dégradation de safranine (C = 10 ppm / V= 200 ml / pH= 8.5 / T°= 25°C) avec Chaze calciné (m=20mg et m= 40 mg) sous les rayons solaires.....	74
<b>Tableau 3. 10:</b> Taux de dégradation de colorant safranine par les rayons solaires avec chaze calciné dans les conditions suivantes : C =10 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH= <b>8.5</b> ; m= 20 mg après la première utilisation. ....	75

## Liste d'abréviations :

% : Pourcentage

°C : Degré Celsius

A : Absorbance

Å : Ångström

AR57 : ACID RED57

BM : Bleu de méthylène

C : Concentration

CEC : Capacité d'échange cationique

cm : Centimètre

d : longueur du trajet optique

DO : Densité optique

DP : Degré photocatalytique

DRX : Diffractométrie des rayons X

e<sup>-</sup> : Electron

Ec : Bande de conduction

Eg : Bande interdite

Ev : Bande de valence

eV : électron volt

h : Heure

h<sup>+</sup> : Lacune électronique

IR: Infrarouge

L : Litre

m : Masse

M : Masse molaire

MEB : Microscope électronique à Balayage

mL : Millilitre

mol : mole

pH : Potentiel hydrogène

$\text{pH}_0$  : pH initial

$\text{pH}_f$  : pH final

$\text{pH}_{\text{pzc}}$  : pH point charge zéro.

ppm : partie par million

RB : Rhodamine B

T : Transmittance

$T^\circ$  : Température

UV : Ultra-violet

V : Volume

VIS : Visible

W : Watt

$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement

## **Introduction générale :**

Depuis l'Antiquité, les colorants naturels ont trouvé une large utilisation dans divers domaines, principalement pour la teinture des textiles. Toutefois, en raison de la demande croissante et des coûts élevés liés à l'extraction des colorants naturels, il a été nécessaire de développer des colorants synthétiques fabriqués à partir de composés pétrochimiques. Actuellement, ces colorants synthétiques dominent le marché textile, avec une production annuelle d'environ  $8 \times 10^5$  tonnes, en raison de leur vaste gamme de pigments colorés et de leur capacité à produire des teintures constantes [1]. Néanmoins, ces colorants synthétiques posent un problème de pollution. Cependant ces colorants engendrent un problème de pollution.

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes majeurs et les plus urgents du monde moderne. Les industries sont les plus grands pollueurs, l'industrie textile générant des effluents liquides élevés en raison des grandes quantités d'eau utilisées dans le traitement des tissus. D'autres industries telles que les usines de papier et de pâte à papier, les colorants, les distilleries et les tanneries produisent également des eaux usées très colorées [2].

Ces dernières décennies, le traitement des eaux usées est devenu un enjeu de plus en plus important à l'échelle mondiale en raison de son impact sur la durabilité environnementale. Se référant à Goodland (1995, p. 3), la durabilité environnementale « cherche à améliorer le bien-être humain en protégeant les sources de matières premières [nourriture, eau, air et énergie] utilisées pour les besoins humains et en veillant à ce que les puits de déchets humains ne soient pas dépassés, afin d'éviter de nuire à l'homme ».

La photocatalyse en tant que technologie verte est essentielle pour nettoyer l'eau et la détoxification de l'environnement via la photocatalyse induite par la lumière visible et à diverses applications, telle que la dégradation des contaminants organiques. Par conséquent, la conception et le développement de nouveaux photocatalyseurs semi-conducteurs ont reçu beaucoup d'attention pour une utilisation à ces fins [3].

Dans ce travail nous sommes intéressés à l'élimination de polluant organique (Safranine) par deux voies, la première est la photocatalyse hétérogène et la deuxième est l'adsorption en utilisant un photocatalyseur synthétique (15% Ni/MgO) et un autre naturel.

Notre travail est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les colorants synthétiques et leurs effets toxiques sur l'environnement, la photocatalyse et le phénomène d'adsorption, l'argile et les semi-conducteurs.
- Le deuxième chapitre présente les étapes de synthèse de 15% Ni/MgO, le dispositif expérimental et le principe des différentes analyses physico-chimiques réalisées (DRX, MEB, IR et UV).
- Le troisième chapitre porte sur la présentation et la discussion des résultats expérimentaux et les résultats d'analyses physico-chimiques.

En conclusion générale, les principaux résultats obtenus dans ce travail seront résumés.

# **1 Chapitre 01 : Etude bibliographique**

## 1.1 Généralités sur les colorantes :

### 1.1.1 Historique :

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

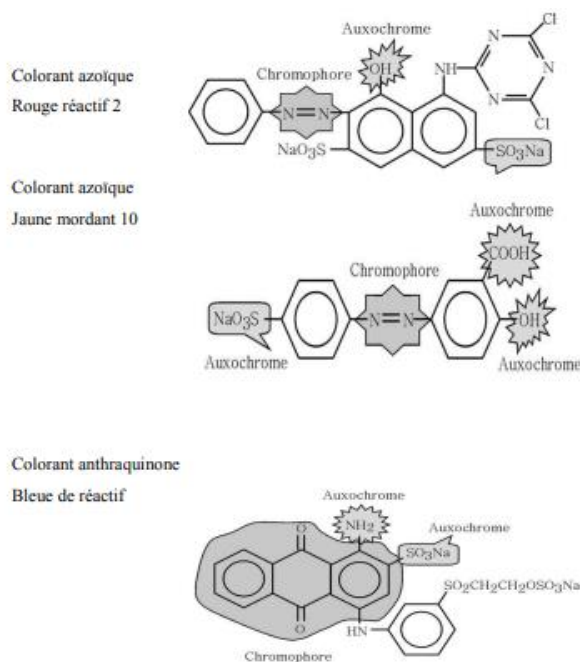
Jusque vers la fin du XIXe siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Dès 1500 avant notre ère, les Égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires [4].

### 1.1.2 Définition :

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout (forme un mélange homogène) et change de couleur dans le milieu dans lequel il est placé. On les trouve, par exemple, dans les encres, les aliments (comme additifs alimentaires) et les plastiques [5].

Le colorant est caractérisé par sa capacité à absorber le rayonnement optique dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus un groupe chromophore peut facilement donner des électrons, plus la couleur est intense, dans le Tableau 1.1, les groupes chromophores sont classés par ordre décroissant d'intensité. D'autres groupes atomiques du chromogène peuvent améliorer ou changer de couleur en raison du chromophore. Ce sont des auxochromes (Figure 1.1) [6].





**Figure 1. 1:** Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

**Tableau 1. 1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

### 1.1.3 Distinction entre colorants et pigments :

Ne confondez pas les colorants avec les pigments. Les pigments changent également la couleur des substances mélangées, mais ne se dissolvent pas dans les substances. Ils forment donc des mélanges hétérogènes et se dispersent généralement sous forme de fines particules (et parfois de nanoparticules) dans des liquides ou des solides.

Par exemple, les pigments sont utilisés comme espèces colorantes dans la plupart des peintures [5].

**1.1.4 Propriétés générales des colorants :****a) Dispersibilité :**

Certains colorants dont la solubilité est faible sont appelés colorants dispersés, car ils sont dispersés plutôt que dissous dans l'eau ou un autre liquide. Cette propriété est nécessaire pour obtenir une distribution homogène des couleurs dans des matériaux tels que les plastiques.

**b) Résistance à la chaleur :**

(À titre d'illustration, les performances d'un colorant pourraient être entièrement satisfaisantes à 90 secondes et 175°C ou 15 secondes à 300°C).

**c) Résistance chimique :**

Pour que les colorants soient performants dans un système, ils doivent rester insensibles à toutes les étapes du traitement et du cycle de vie.

**d) Pouvoir colorant :**

Le pouvoir colorant est directement influencé par le type de pigment et sa concentration dans le revêtement. C'est la capacité de changer la couleur d'un film de peinture. Elle est déterminée selon les méthodes usuelles et exprimée en %.

**e) Résistance à la solubilité :**

Le colorant inclus dans le matériau (par exemple, les plastiques) ne doit pas être facilement rincé par solubilité dans les milieux liquides.

**f) Résistance continue à la lumière et aux conditions météorologiques :**

La résistance à la lumière et la résistance aux intempéries sont souvent utilisées de manière interchangeable, mais ce n'est pas la même chose.

La résistance à la lumière est l'exposition des matériaux à des niveaux élevés ou à de longues durées d'exposition à la lumière UV, à la lumière visible, à l'obscurité totale, aux cycles de température et à l'humidité, mais sans contact direct avec l'eau liquide. La résistance à la lumière peut généralement être comparée à l'exposition à l'intérieur.

La résistance aux intempéries, d'autre part, est l'exposition des matériaux à des niveaux élevés ou à de longues durées d'exposition au rayonnement UV, à la lumière visible, à l'obscurité totale du rayonnement IR, aux cycles de température, au contact direct avec l'eau liquide et à d'autres

polluants. La résistance aux intempéries est facilement comparable à l'exposition à l'extérieur où un matériau est exposé à tous les éléments de la nature et de la société.

**g) Toxicité et pollution de l'environnement :**

Parmi les polluants chimiques, les colorants organiques du fait de leur nature toxique, sont l'un des principaux contaminants des eaux usées industrielles. Par conséquent, leur impact sur l'environnement doit être évalué.

**h) Stabilité de la couleur et du produit pendant les différents traitements :**

L'effet des étapes de traitement sur la stabilité de la couleur d'un produit peut être décisif dans l'industrie ou le développement et la création de produits.

**i) Stabilité du produit fine :**

Des considérations sur les tests de stabilité d'un produit en relation avec sa coloration ou le colorant inclus doivent être fournies.

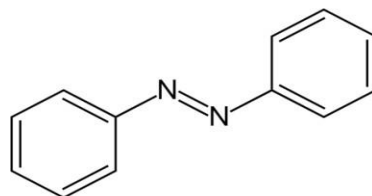
**1.1.5 Classification des colorants :**

Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...)

**a) Classification chimique :**

**Les colorants azoïques :**

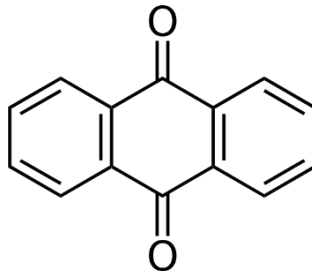
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupe azoïque (-N=N-) reliant deux cycles benzéniques au sein de la molécule. Ce type de colorant est de loin le plus utilisé puisqu'il représente plus de 50 % de la production mondiale de colorants. [7]. (Figure 1.2)



**Figure 1. 2:**Squelette azoïque

**Les colorants anthraquinonique :**

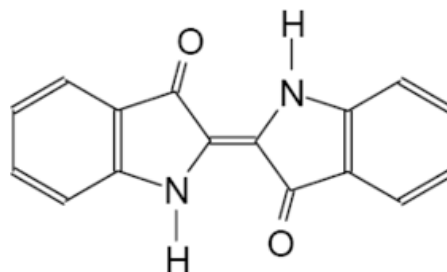
D'un point de vue commercial, c'est le colorant le plus important après les colorants azoïques. Leur formule générale est dérivée de l'anthracène, indiquant que le chromophore est un noyau quinone auquel des groupes hydroxyle ou amino peuvent être attachés [7]. (Figure 1.3)



**Figure 1. 3:** Squelette anthraquinonique

**Les colorants indigoïdes :**

Les colorants indigo tirent leur nom du bleu indigo dont ils sont dérivés. Ainsi, les homologues séléniums, soufre et oxygène de l'indigo produisent un effet éclaircissant prononcé, allant de l'orange aux turquoises. L'indigo est utilisé comme colorant pour les textiles et comme additif dans les médicaments, la confiserie et les diagnostics médicaux [8]. (Figure 1.4)



**Figure 1. 4:** Squelette indigoïde

**Les colorants xanthènes :**

Les colorants xanthènes sont des composés dérivés d'halogénures de fluorescéine. Ils sont fortement fluorescents. Cependant, leurs propriétés en tant que marqueurs d'accidents maritimes ou traceurs de débit fluvial souterrain sont bien établis. Ils sont également utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [8]. (Figure 1.5)

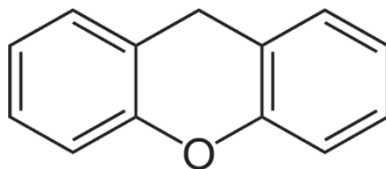


Figure 1. 5: Squelette xanthène

### Les colorants phtalocyanine :

Introduite en 1938, la phtalocyanine est un colorant synthétique utilisé industriellement pour fabriquer des encres. Il est également utilisé comme colorant de cuve ou colorant réactif pour teindre les fibres textiles. Mais c'est cher.

La phtalocyanine se retrouve aussi dans la composition des disques enregistrables (CD-R / colorant phtalocyanine, couche d'or métallique) [9]. (Figure 1.6)

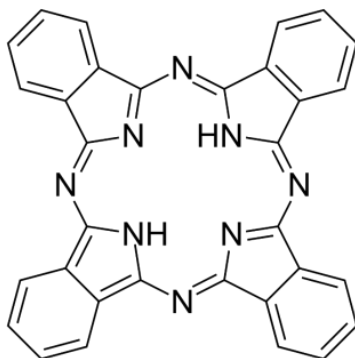


Figure 1. 6: Squelette phtalocyanine

### Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants constituent une classe très limitée et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) en position ortho par rapport au groupement donneur d'électrons (groupement hydroxyle ou amino) [10]. (Figure 1.7)

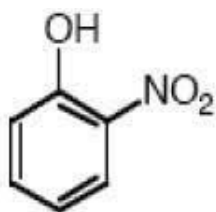
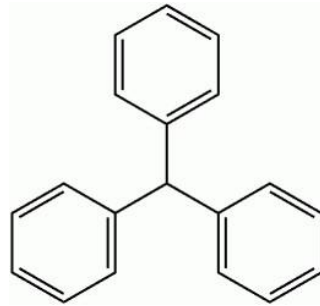


Figure 1. 7: Squelette de nitrés et nitrosés

### Les colorants triphénylméthanés :

Le triphénylméthane est un dérivé du méthane dans lequel les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des groupes phényle substitués, dont au moins un porte un atome d'oxygène ou d'azote en position para par rapport au carbone du méthane. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [10]. (Figure 1.8)



**Figure 1. 8:** Squelette de triphénylméthanés

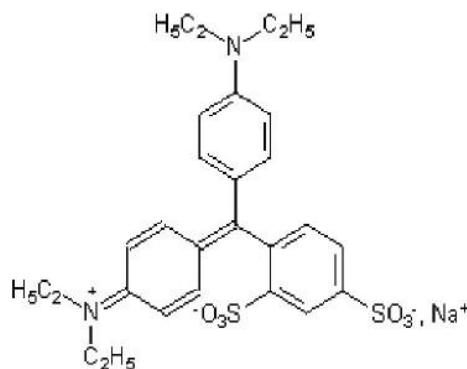
#### b) Classification tinctoriale :

Les auxochromes déterminent les différentes classes tinctoriales des colorants

En fait, ces auxochromes sont des groupements ionisables qui assurent une solubilité dans l'eau et création une liaison plus ou moins forte entre colorant et substrat. [11].

#### Colorants acides ou anioniques :

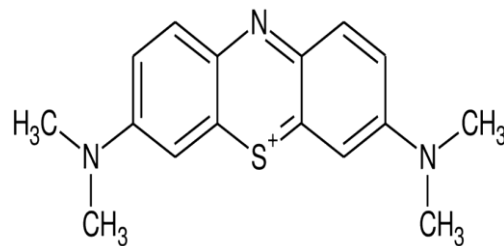
Les colorants acides ou colorants anioniques sont ainsi nommés car ils sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine et soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) dans des bains légèrement acides. Puisqu'ils contiennent des groupes sulfonates ou carboxylates, ces colorants sont très solubles dans l'eau. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [11]. (Figure 1.9)



**Figure 1. 9:** Exemple de colorant acide : le bleu patenté V (colorant alimentaire)

**Colorants basiques ou cationiques :**

Connus pour leurs teintes brillantes, les colorants cationiques ou basiques sont essentiellement composés de sels d'amines organiques et présentent une excellente solubilité dans l'eau. Cette classe de colorants possède des cations (sites cationiques) qui peuvent se lier aux sites anioniques de la fibre. Les colorants basiques ont une très faible solidité à la laine et à la soie. Avec l'avènement des fibres acryliques, ces colorants permettent des teintes extrêmement vives et durables, ces dernières bénéficiant d'un regain d'intérêt [11]. (Figure 1.10)



**Figure 1. 10:** Exemple de colorant cationique : le bleu de méthylène

**Colorants de cuve :**

Ce sont des colorants qui appartiennent aux classes chimiques des anthraquinones et des indigoïdes et insolubles dans l'eau. Surtout, leurs propriétés de résistance en font l'un des groupes les plus importants de colorants synthétiques [12].

**Colorants directs ou substantifs :**

Grosses molécules peuvent former des charges positives ou négatives attirées électrostatiquement par les charges des fibres. Ils concernent la structure planaire de la molécule et se caractérisent par leur affinité pour les fibres de cellulose sans l'utilisation de mordants. Ils sont utilisés pour teindre les fibres cellulosiques. Ces colorants sont appliqués directement sur le bain contenant le sel (chlorure de sodium ou sulfate de sodium) et des produits auxiliaires qui facilitent la mouillabilité de la fibre et l'effet de dispersion [13].

**Les colorants à mordants :**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [6].

**1.1.6 Les colorants naturels :****a) Définition :**

Les colorants naturels ou pigments naturels sont des substances qui peuvent colorer les fibres végétales et animales. Les colorants naturels sont utilisés depuis l'Antiquité et divers matériaux ont été utilisés, tels que les plantes tinctoriales telles que l'indigo, la coloration des plantes et des animaux ornementaux et la coloration des minéraux tels que l'ocre [14].

- Végétale : indigo, garance, safran, orseille, cachou, curcuma, natrum, pastel, noix de galle, gaude, ...
- Animale : cochenille, kermès, pourpre, ...
- Minérale : oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite, ...

**b) Colorants alimentaires naturels :**

Les colorants, comme leur nom l'indique, sont des additifs qui aident à modifier la couleur globale ou de surface des aliments.

Les colorants naturels dérivent essentiellement des lichens, des champignons et des plantes. Les lichens forment un groupe distinct, car ils sont classés entre les algues et les champignons. Ils fournissent des couleurs rousses, brunes et ont une très grande capacité à teindre, c'est-à-dire qu'il suffit de peu de lichen pour réaliser une teinture. Cependant, leur principal inconvénient est qu'ils poussent très lentement (de 4 à 5 mm par an) et qu'on ne peut donc pas les récolter en grande quantité. Les champignons utilisés donnent des roux, des gris et des bruns. Toutefois, la cinétique lente de croissance des champignons réduit leurs capacités à produire les colorants. En contrepartie, c'est avec les plantes que nous avons la plus grande variété de couleurs, passant du rouge de la garance au bleu du pastel, mais se sont surtout les jaunes qui sont les plus répandus [15].

**1.1.7 Les colorants synthétiques :**

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels [6].

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants azoïques furent découverts en Grande-



Bretagne en 1860 [6].

Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants [6].

### **1.1.8 Utilisation des colorantes :**

#### **a) Colorants utilisés dans l'alimentation :**

Leur utilisation touche des domaines tels que :

- Bonbon, dragées, gelées...etc.
- Liquéfaction telle que liquide vert, violet, rose, etc...
- Les pâtisseries de gâteaux et tartes ainsi que des biscuits.
- La fabrication de sirop et limonadière.
- Fromage, beurre et margarine (jaune).

#### **b) Colorants utilisés dans l'industrie :**

Leur utilisation touche des domaines tels que :

- Dans l'industrie des textiles.
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie des peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des produits cosmétiques.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans le domaine d'agriculture.

### **1.1.9 Généralités sur le colorant safranine :**

#### **a) Définition :**

La safranine Figure 1.11 (également connue sous le nom de Safranine O, Safranine, Safranine T ou rouge basique) est un colorant cationique et souvent utilisée comme médiateur de transfert

d'électrons dans les mesures potentiométriques et comme indicateur colorimétrique interne dans les déterminations du potentiel de réduction à la fois en solution et dans les membranes. Il s'agit d'un dérivé synthétique de la phénazine qui peut être préparé à partir de la réaction d'un mélange 1 :1 d'o-toluidine et de 1,4-diamino-2-méthylbenzène, suivie d'une addition nucléophile d'aniline. Le composé a ses origines dans l'industrie des colorants en plein essor du 19<sup>ème</sup> siècle et a été isolée pour la première fois en 1859 [16].



**Figure 1. 11:** Safranine poudre et en solution aqueuse

**b) Propriétés biologiques de safranine :**

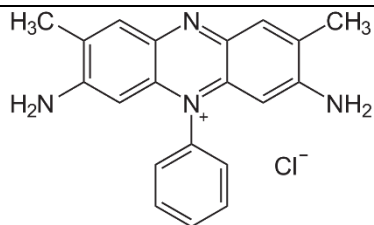
- Coloration des tissus biologiques : La safranine est largement utilisée en histologie et en cytopathologie pour la coloration des tissus biologiques. Elle peut se lier à des composants cellulaires spécifiques, tels que les acides nucléiques, les protéines et les structures cellulaires, ce qui permet de visualiser et d'identifier différentes cellules et tissus au microscope.
- Coloration des mitochondries : La safranine peut également être utilisée pour la coloration des mitochondries, les organites cellulaires responsables de la production d'énergie.
- Identification de certains micro-organismes : La safranine est utilisée comme colorant différentiel dans les techniques de coloration bactérienne, telles que la coloration de Gram. Elle permet de différencier les bactéries Gram-positives des bactéries Gram-négatives en raison de leur différence de rétention du colorant.
- Stain de nucléus : La safranine est souvent utilisée en combinaison avec d'autres colorants pour la coloration spécifique des noyaux cellulaires. Elle peut se lier à

l'ADN et à l'ARN, permettant ainsi de mettre en évidence la morphologie et la structure des noyaux cellulaires.

**c) Propriétés physico-chimiques de safranine :**

Les propriétés physico-chimiques de safranine sont tabulées dans le Tableau 1.2.

**Tableau 1. 2:** Les propriétés physico-chimiques de safranine

Nom UIPAC	Chlorure de 3,7-diméthyl-10-phénylphénazin-10-ium-2,8-diamine
Synonymes	BASIC RED 2 Safranine O Safranine T
Formule brute	$C_{20}H_{29}ClN_4$
Structure chimique	
Masse molaire	350.8 g/mol
Solubilité	Soluble dans l'eau à 20°C, 50 g/l. Soluble dans l'alcool.
$\lambda$ max	519 nm
Apparence	La safranine se présente généralement sous forme de cristaux ou de poudre rouge foncé.
Densité	0,98 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Température de fusion	240°C

### 1.1.10 La pollution :

#### a) Définition de la pollution de l'eau :

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique) [17].

La pollution de l'eau est une dégradation de sa qualité par diverses formes physique, chimique, biologique provoquée par l'homme et ses activités (pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles). Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune. La pollution concerne aussi bien les eaux superficielles (fleuves, rivières, lacs, réservoirs, mers) que les eaux souterraines [17]. (Figure 1.12)



**Figure 1. 12:** Les effluents textiles s'écoulent de l'usine textile

#### b) Types de pollution :

Trois grandes familles caractérisent la pollution [18]:

##### **Pollution physique :**

Elle est causée par divers éléments solides transportés par les émissions domestiques et industrielles.

On distingue :

- Pollution solide :

Elle provient des eaux industrielles et de ruissellement, ainsi que des particules solides des décharges à ciel ouvert.

### - Pollution thermique :

Ceci est généralement causé par l'eau du circuit de refroidissement de l'usine. En effet, les changements de température de l'eau ont un impact important sur l'équilibre écologique des milieux aquatiques naturels et la survie des organismes.

### - Pollution radioactive :

Liée au rejet d'éléments radioactifs des installations et centrales nucléaires et des usines de traitement des déchets radioactifs.

### **Pollution chimique :**

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale résultant de diverses activités humaines. Ces pollutions incluent les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphényles polychlorés (PCB), les médicaments, les pesticides, les sels, etc... (Figure 1.13).



**Figure 1. 13:** Pollution chimique

### **Pollution microbiologique :**

Il provient de sources multiples telles que les effluents hospitaliers, les effluents agricoles et les effluents d'eaux usées. L'eau peut alors se remplir de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, parasites), dangereux pour l'environnement et la santé humaine.

#### **c) Les eaux usées :**

L'eau est l'élément de base du monde minéral et organique. Il est impliqué dans toutes les activités quotidiennes, y compris le ménage, l'industrie et l'agriculture, ce qui en fait un

élément réceptif à l'exposition à toutes sortes de pollutions. Il est considéré comme un porteur potentiel de maladies [19].

Les eaux usées sont des eaux qui se détériorent après utilisation. La pollution de l'eau au sens large est définie comme « tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physico-chimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines.

On distingue quatre catégories des eaux usées [19]:

**Origine domestique :**

Elles proviennent de différents usages domestiques de l'eau. Qui ont pour origine : les salles de bains et les cuisines, et elles sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques et en eaux de « vannes » ; il s'agit des rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

**Origine industrielle :**

Les eaux usées industrielles proviennent de diverses usines de fabrication ou de traitement. Ils sont très différents des eaux usées domestiques. La qualité de ces eaux varie selon le type d'industrie et elles peuvent contenir des substances toxiques difficilement biodégradables et nécessitent un traitement particulier. La qualité de cette eau varie selon le type d'industrie et peut contenir des substances toxiques difficilement biodégradables et nécessitant un traitement particulier.

**Origine agricole :**

L'agriculture est une source importante de pollution de l'eau car elle introduit des engrais artificiels et des pesticides. L'eau agricole des terres arables est riche en engrais nitrés et phosphatés sous forme ionique ou en quantités qui ne sont finalement pas retenues par le sol et absorbées par les plantes, entraînant un enrichissement en espèces azotées ou en phosphate par le ruissellement de la plupart des aquifères de surface et des rivières ou réservoirs eau.

**Origine pluviale :**

L'eau de pluie coule dans les rues, où s'accumulent les polluants atmosphériques, la poussière, les déchets et la suie provenant de la combustion des hydrocarbures des véhicules. Les eaux pluviales des zones urbaines sont généralement transportées par des systèmes d'égouts pluviaux séparés ou des systèmes d'égouts unitaires.

**1.1.11 Les processus d'élimination des colorants dans les eaux usées :**

Les colorants dans l'eau ont des effets dangereux, il convient de mettre l'accent sur les méthodes et technologies efficaces de traitement des eaux usées par colorants.

**a) Processus physique :**

Les techniques courantes pour éliminer les couleurs visibles comprennent la photolyse, la filtration sur membrane, la nanofiltration et l'ultrafiltration, l'adsorption.

Élimination de l'Acid Orange 10 par échange d'ions à une concentration de 2,262 kg/m<sup>3</sup>. Pour la réduction des colorants organiques, la nanofiltration est préférée à l'ultrafiltration car les membranes d'ultrafiltration ont des tailles de pores plus grandes. Dans le même temps, la filtration sur membrane par osmose inverse est largement utilisée dans l'élimination des eaux usées de teinture textile.

Le traitement physique présente les avantages d'un faible coût, d'une opération simple, d'une conception simple et de moins d'additifs chimiques, mais son application dans les teintures textiles n'est pas satisfaisante. En effet, il existe des inconvénients tels que la génération de substances toxiques et la difficulté de traiter les boues [20].

**b) Processus chimiques :**

Les méthodes classiques d'élimination des colorants chimiques sont l'oxydation, l'ozonation, le processus d'oxydation avancé, la destruction électrochimique, l'élimination des colorants par réaction de Fenton et l'irradiation photochimique et ultraviolette. Par rapport aux méthodes d'élimination des colorants biologiques et physiques, les méthodes d'élimination des colorants chimiques sont coûteuses, à l'exception de la dégradation électrochimique [21].

**c) Processus biologiques :**

La méthode d'élimination des colorants couramment et largement utilisée pour traiter les eaux usées de colorants dans la plupart des pays est la méthode biologique typique. La méthode, communément connue sous le nom de méthode conventionnelle, est réalisée par une combinaison de processus aérobies et anaérobies avant que l'effluent de colorant ne soit rejeté dans l'environnement. En effet, ce traitement seul ne suffit pas à éliminer complètement les particules nocives de l'effluent de teinture textile, de sorte que l'eau colorée est toujours présente dans l'environnement. Cette méthode a été choisie comme méthode préférée d'élimination du colorant principalement parce qu'elle est très bon marché et facile à mettre en œuvre.

En plus de cette méthode, d'autres méthodes courantes pour éliminer les colorants biologiques

comprennent l'adsorption de la biomasse microbienne, la dégradation enzymatique, la dégradation des algues, la culture microbienne la culture fongique, et la culture pure et mixte [21].

## **1.2 La photocatalyse :**

### **1.2.1 Introduction :**

L'industrialisation, les techniques et la consommation de sources non renouvelables augmentent à un rythme rapide depuis les dernières décennies, en raison des demandes croissantes régulières de matériaux liés au textile, aux colorants, au plastique, etc. En conséquence, la pollution de l'environnement et les crises énergétiques ont déjà atteint un stade alarmant. Il est urgent de développer de nouvelles technologies respectueuses de l'environnement et conduisant à la dégradation ou à l'élimination complète des polluants environnementaux et, par conséquent, s'avèrent être une stratégie alternative propre. En d'autres termes, il devrait y avoir une solution durable au problème [22].

### **1.2.2 Définition :**

Le terme photocatalyseur est une combinaison de deux mots : photo liée au photon et catalyseur, qui est une substance modifiant la vitesse de réaction en sa présence. Par conséquent, les photocatalyseurs sont des matériaux qui modifient la vitesse d'une réaction chimique lors de l'exposition à la lumière. Ce phénomène est connu sous le nom de photocatalyse. La photocatalyse comprend des réactions qui se produisent en utilisant la lumière et un semi-conducteur. Le substrat qui absorbe la lumière et agit comme un catalyseur pour les réactions chimiques est appelé photocatalyseur. Tous les photocatalyseurs sont essentiellement des semi-conducteurs. La photocatalyse est un phénomène dans lequel un pair électron-trou est généré lors de l'exposition d'un matériau semi-conducteur à la lumière [22].

La différence d'énergie entre la bande de valence (HOMO) et la bande de conduction (LUMO) est connue sous le nom de bande interdite ( $E_g$ ). Sur la base de la bande interdite, les matériaux sont classés en trois catégories de base (Figure 1.14) [22] :

- métal ou conducteur :  $E_g < 1.0$  eV
- semi-conducteur :  $E_g < 1.5-3.0$  eV



- isolant :  $E_g > 5.0 \text{ eV}$

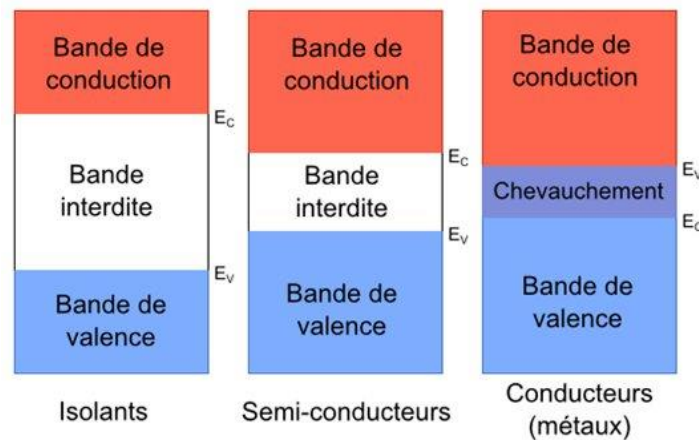


Figure 1. 14: Différents types des matériaux

### 1.2.3 Classification des réaction photocatalytiques :

Les réactions photocatalytiques peuvent être classées en deux types sur la base de l'apparence de l'état physique des réactifs [22]:

#### a) Photocatalyse homogène :

Lorsque le semi-conducteur et le réactif sont dans la même phase, c'est-à-dire gazeux, solides ou liquides, ces réactions photocatalytiques sont appelées photocatalyses homogènes.

#### b) Photocatalyse hétérogène :

Lorsque le semi-conducteur et le réactif sont dans des phases différentes, ces réactions photocatalytiques sont classées comme photocatalyse hétérogène.

### 1.2.4 Principe de la photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est basée sur des semi-conducteurs absorbants des photons d'énergies égales ou supérieures à la largeur de bande interdite ( $E_c - E_v$ ), ce qui permet le transfert d'électrons de la bande de valence ( $E_v$ ) vers la bande de conduction ( $E_c$ ). Des lacunes électroniques, généralement appelées trous ( $h^+$ ), sont ainsi créées dans la bande de valence, et un système redox est créé. Les électrons peuvent être transférés vers des

accepteurs d'électrons si leur durée de vie le permet, tandis que les trous peuvent être remplis par des donneurs d'électrons. Si les espèces chimiques résultantes réagissent avant que le transfert électronique inverse ne se produise, une conversion chimique dite photocatalytique peut se produire [23]. (Figure 1.15)

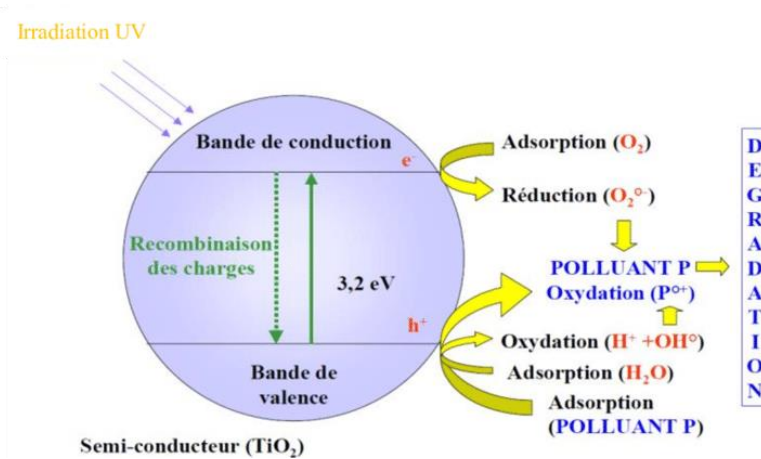
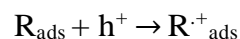
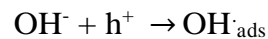
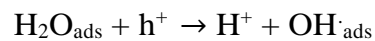


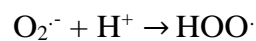
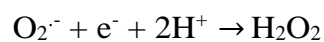
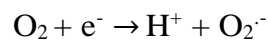
Figure 1. 15: Le principe de la photocatalyse

### 1.2.5 Les réactions d'oxydo-réduction :

- Oxydation :



- Réduction :

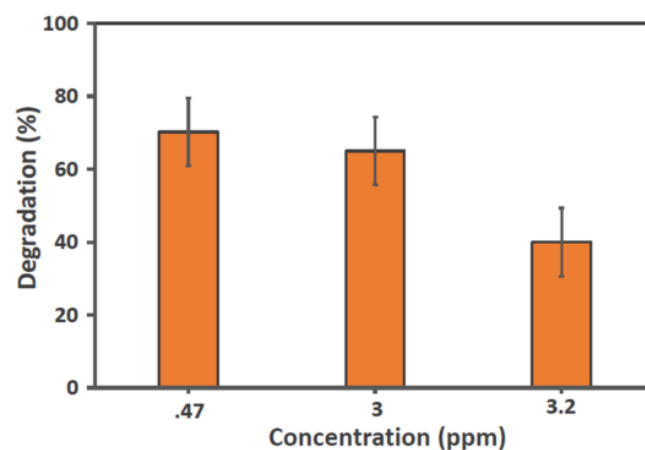


### 1.2.6 Facteurs influençant la photocatalyse :

a) Effet de la concentration initiale des colorants :

Il est nécessaire de mesurer la concentration de colorant pour réviser le taux de dépendance de la réaction de dégradation du photocatalyseur par NiO-NPs en termes de la compatibilité et

de l'applicabilité. Ça devrait être noté que bien que la vitesse de décomposition du colorant puisse être augmentée en augmentant la concentration de colorant, si la concentration est trop augmentée, la vitesse désignée diminuera encore. La vitesse de décomposition dépend du niveau de radicaux libres formés par le photocatalyseur et de l'interaction des radicaux libres avec les molécules de colorants. L'augmentation de la concentration initiale du colorant implique la probabilité d'avoir des réactions entre les molécules de colorants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduira à une vitesse accrue de dégradation du colorant. La production de radicaux hydroxyles ( $^{\circ}\text{OH}$ ) à la surface du photocatalyseur est réduite à des hautes concentrations de colorants parce que les sites actifs des photocatalyseurs sont protégés par des ions colorants. En somme, l'efficacité de la réaction de dégradation du photocatalyseur est confrontée à une réduction qui est provoquée par l'apparition d'une diminution de la concentration en radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ ,  $^{\circ}\text{O}_2$ . La Figure 1.16 représente la dégradation du MB par rapport à diverses concentrations initiales [24].

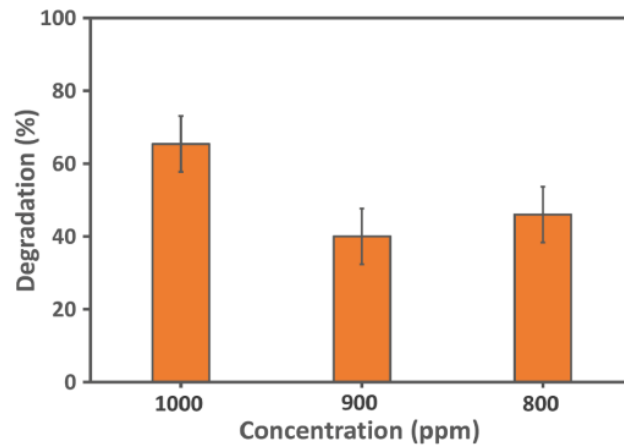


**Figure 1. 16:** Effet de la concentration de MB sur l'efficacité de dégradation du MB [24].

#### **b) Effet de la quantité de photocatalyseur :**

D'après la recherche, le taux de dégradation initial de la solution de colorants azoïques était directement lié à la concentration du photocatalyseur. Il a été observé qu'il existe une zone de concentration spécifique de photocatalyseur pour la dégradation du photocatalyseur de chaque polluant particulier, alors une grande quantité de la partie désignée réduire le taux d'activité du photocatalyseur. La raison principale est qu'en augmentant la quantité de photocatalyseur, le nombre de sites actifs existant au niveau moléculaire augmentera, entraînant une augmentation du nombre de radicaux hydroxyles et superoxydes. Lorsque la concentration de photocatalyseur

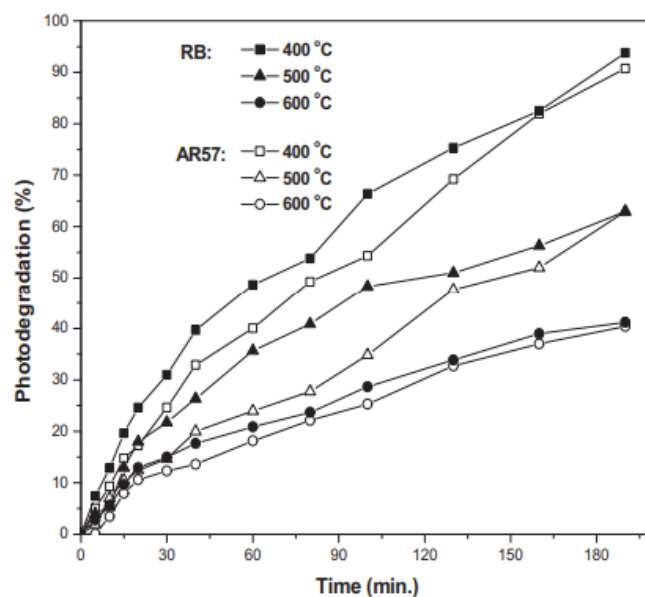
est supérieure à la quantité optimale, une diminution du taux de dégradation du photocatalyseur serait induite, ce qui est lié au blocage de la lumière créé par la masse élevée de particules. En plus, l'augmentation de la concentration de photocatalyseur au-delà de la quantité optimale pourrait entraîner la coagulation des nanoparticules de catalyseur ; donc, il y aurait moins de surface et par conséquent moins d'absorption de photons, ce qui réduirait en conséquence le taux de dégradation du photocatalyseur. La Figure 1.17 représente la dégradation du MB par rapport à diverses concentrations de photocatalyseur NiO-NPs [24].



**Figure 1. 17:** Effet de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de la dégradation du BM [24]

### c) Effet de la température de calcination :

Les activités du photocatalyseur préparé ( $\text{TiO}_2$ ) à différents des températures de calcination de 400, 500 et 600°C ont été étudiées. Le taux de dégradation de RB et AR57 sur  $\text{TiO}_2$  s'est amélioré avec la diminution de la température de calcination. À la température de calcination de 400°C, le taux de dégradation a atteint 93,8 et 90,7% pour RB et AR57, respectivement (Figure 1.18) [25].



**Figure 1. 18:** Effet de la température de calcination sur les propriétés du TiO<sub>2</sub> (concentration initiale de colorant de 6 mg/L de RB, concentration initiale de colorant de 30 mg/L d'AR57, 2,5 g/L de TiO<sub>2</sub> et pH = 7) [25].

L'efficacité de dégradation des échantillons de TiO<sub>2</sub> a suivi l'ordre de 400 > 500 > 600 °C après irradiation UV pendant 190 min, ce qui peut être associé à la taille des particules du photocatalyseur Tableau 1.3. L'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> augmentait généralement avec l'augmentation de la cristallisation et diminuait avec la diminution de la surface spécifique Tableau 1.3. Une température de calcination plus élevée pourrait favoriser la cristallisation de TiO<sub>2</sub> et éliminer efficacement les sites de défauts massifs pour la recombinaison des paires électron-trou photo-induites [25].

**Tableau 1. 3:** Surface spécifique, volume des pores et taille moyenne des pores d'une nanostructure de TiO<sub>2</sub> calcinée à différentes températures [25].

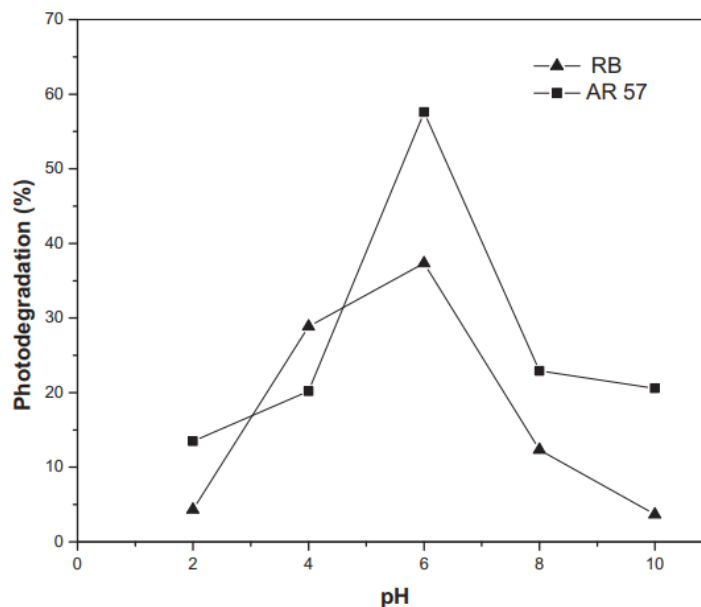
Temperature °C	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (nm)	R <sup>2</sup>
400	156.036	0.1890	3.485	0.9981
500	87.121	0.4582	5.058	0.9287
600	33.800	0.7054	9.681	0.9881

#### d) Effet de pH :

La valeur du pH est un paramètre opérationnel important qui détermine l'efficacité de l'élimination photocatalytique de différents polluants dans les eaux usées. L'effet du changement du pH de la solution de colorant initiale de 2 à 10 est illustré à la Figure 1.19

pour une concentration initiale de RB (6 mg/L) et AR57 (30 mg/L), sur  $\text{TiO}_2$  (2,5 g/L), et sous irradiation UV. L'adsorption et la dégradation du colorant semblent sélectionner un pH autour du pH de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), qui est de 7,18 pour  $\text{TiO}_2$ . Lorsque la valeur du pH est supérieure à 7,18, la surface du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  est chargée négativement, et lorsque la valeur du pH est inférieure à 7,18, elle se convertit en charge positive. Étant donné que RB et AR57 sont des colorants anioniques, la valeur de pH inférieure à la charge du point zéro est favorable à l'adsorption des molécules RB et AR57 sur la surface du catalyseur, ce qui entraîne une meilleure dégradation de RB et AR57 dans des conditions neutres et acides [25].

De plus, dans des conditions acides, la structure moléculaire du colorant se transformera en une structure quinone, qui est instable et facilement détruite. Cependant, une augmentation supplémentaire du pH conduirait à une augmentation de la répulsion coulombienne entre la surface de  $\text{TiO}_2$  chargée négativement et les espèces OH impliquées dans le mécanisme d'oxydation photocatalytique, entraînant une diminution de l'efficacité de la dégradation [25].

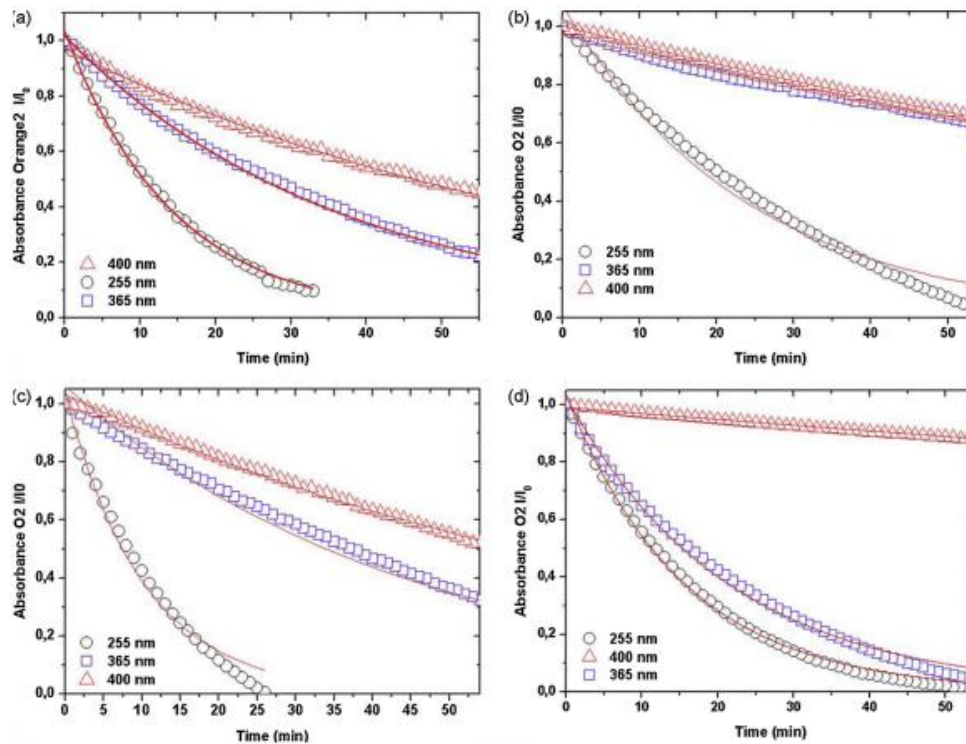


**Figure 1. 19:** Effet du pH sur les propriétés du  $\text{TiO}_2$  à 400°C (temps d'irradiation de 20 min, 6 mg/L pour RB et 30 mg/L pour la concentration initiale du colorant AR57, 2,5 g/L  $\text{TiO}_2$  et pH 7) [25]

**e) Effet de la source lumineuse et de l'intensité :**

Les lumières solaires et les lumières artificielles ont été utilisées dans la dégradation photocatalytique (DP) de colorants, mais la plupart des sources de lumière artificielle peuvent être utilisées pour maintenir des intensités constantes loin de la nébulosité et d'autres facteurs environnementaux. La DP du milieu aqueux est fortement impactée par l'intensité et la longueur d'onde de la lumière UV. La lumière UV artificielle peut être plus efficace que l'irradiation solaire dans l'activité photocatalytique, mais l'irradiation solaire est une alternative économique grâce à son abondance, sa disponibilité et de sa nature non dangereuse. La lumière solaire se compose de 5 % de lumière UV (200–400 nm), 43 % de lumière visible (400–800 nm) et 52 % IR (> 52 %). La lumière UV a une énergie photonique supérieure à celle de la lumière visible. Par conséquent, les photocatalyseurs dont la bande interdite est plus grande, comme le  $\text{TiO}_2$ , ne peuvent absorber que la lumière UV pour son activation. Il est possible pour les nanoparticules nobles, notamment les nanoparticules, d'absorber à la fois la lumière visible et UV, ce qui les rend actives en présence de rayonnement solaire.

(Li et al.) ont découvert que le photocatalyseur ( $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$ ) irradié avec une lumière de 600 nm présentait une excellente efficacité catalytique par rapport à une lumière à spectre complet et a déclaré que les catalyseurs amélioreraient considérablement les performances photocatalytiques à la lumière rouge, ce qui indique son application potentielle pour le traitement des eaux usées. L'augmentation de l'intensité de la lumière UV augmente la DP des colorants comme prévu. Par conséquent, la lumière de longueur d'onde plus courte a une énergie photonique plus considérable et a une capacité élevée pour les réactions photocatalytiques [26]. (Figure 1.20)



**Figure 1. 20:** Activité photocatalytique de (a) TiNd 3, (b) TiCe4 3, (c) TiCe 3 et (d) P25 Degussa aux longueurs d'onde de 254, 365 et 400 nm [26]

### 1.2.7 Les domaines d'utilisation de photocatalyse :

La dégradation photocatalytique est couramment utilisée pour la décomposition totale de divers composés organiques en phase liquide ou gazeuse, principalement grâce à l'action des ultraviolets. Cette technique offre de vastes possibilités d'application :

#### a) Le traitement de l'eau :

Vise à éliminer divers contaminants tels que les colorants organiques, les pesticides non minéraux, certains engrais, ainsi que les virus et les bactéries [27].

#### b) Les applications médicales :

Semblent réalisables, notamment dans le traitement des cellules infectées.

#### c) L'utilisation industrielle :

De ce principe est déjà présente dans des applications telles que le verre autonettoyant. De nombreuses utilisations sont actuellement étudiées, comme par exemple le développement d'un textile lumineux photocatalytique [28].



**d) Applications nucléaires :**

Les procédés de décontamination radioactive CORD-UV jouent un rôle essentiel en permettant la transformation de l'acide oxalique en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**1.3 Le phénomène d'adsorption :****1.3.1 Définition :**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur une surface solide d'un adsorbant, elle ne pas confondre avec l'absorption. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. L'absorption se produit si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent la pénétration des molécules dans la phase adsorbante. L'adsorption repose sur la propriété des surfaces solides d'immobiliser de manière réversible certaines molécules par des liaisons faibles de type van der Waals. Cette propriété est liée à la structure des solides, à la surface desquels subsistent des forces déséquilibrées dues à l'asymétrie dans la répartition des atomes : la formation de couches moléculaires adsorbées compense en partie ce déséquilibre [29].

**1.3.2 Matériaux adsorbants :**

Les adsorbants les plus communes et disponibles sont :

- Les charbons actifs Figure 1.21 qui sont les adsorbants les plus utilisés
- Le gel de silice
- L'argile
- Les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules).



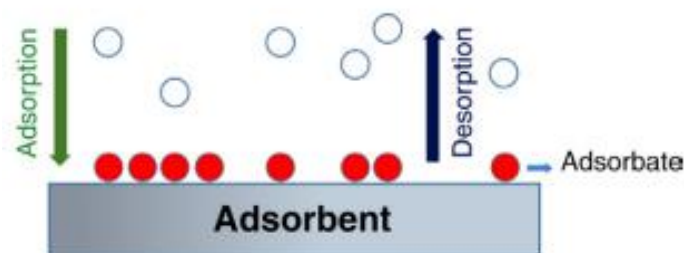
**Figure 1. 21:** Un matériaux adsorbant (le charbon actif)

**1.3.3 Mécanisme de l'adsorption :**

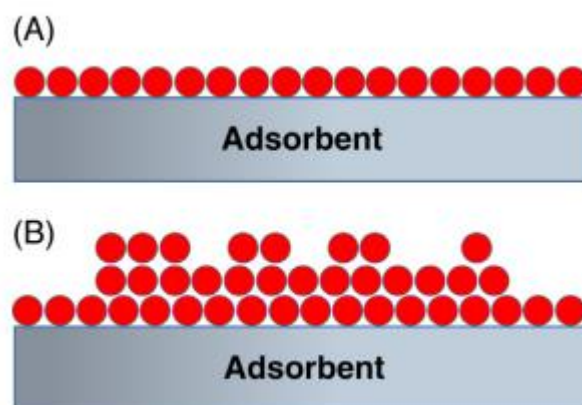
L'adsorption des molécules à la surface de l'adsorbant peut se produire de deux

manières : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Cela dépend des interactions entre les molécules et la surface. Des forces faibles telles que les interactions électrostatiques et les forces de van der Waals sont impliquées dans l'adsorption physique. Lors de l'adsorption chimique, des liaisons chimiques fortes telles que des liaisons covalentes se forment entre la surface et les molécules adsorbées [30]. (Figure 1.22)

L'adsorption physique est plus rapide que l'adsorption chimique et forme généralement de multicouches épaisses à la surface, tandis que l'adsorption chimique implique généralement la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant. La Figure 1.23 montre une représentation schématique de l'adsorption monocouche et multicouche sur la surface de l'adsorbant. Le Tableau 1.4 montre les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [30].



**Figure 1. 22:** Représentation schématique des processus d'adsorption et de désorption.



**Figure 1. 23:** (A) Adsorption monocouche et (B) multicouche.

**Tableau 1. 4:** Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Adsorption physique	Adsorption chimique
Les interactions électrostatiques et les forces de Van der Waals sont impliqués	Des liaisons covalentes se forment entre la surface et les molécules adsorbées
Rapide	Lente
Réversible	Irréversible
Pas très précis	C'est spécifique
Les multicouches se forment	Les monocouches se forment
L'énergie d'activation n'est pas nécessaire	L'énergie d'activation est nécessaire
Il se produit généralement à des valeurs de température basses et diminue avec une température croissante	Une température élevée est nécessaire

## 1.4 Les semi-conducteurs :

### 1.4.1 Généralités :

Les semi-conducteurs sont capables de conduire l'électricité même à température ambiante en présence de lumière et fonctionnent donc comme des photocatalyseurs. Lorsqu'un photocatalyseur est exposé à la lumière de la longueur d'onde souhaitée (énergie suffisante), l'énergie des photons est absorbée par un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence et il est excité à la bande de conduction. Dans ce processus, un trou ( $h^+$ ) est créé dans la bande de valence. Ce processus conduit à la formation d'un état de photoexcitation et le pair ( $e^-$ ) et ( $h^+$ ) est générés. Cet électron excité est utilisé pour réduire un accepteur dans lequel un trou est utilisé pour l'oxydation des molécules donneuses [22].

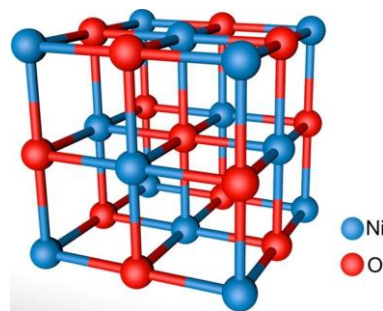
Les oxydes métalliques ont des propriétés telles que [22]:

- structure électronique requise
- propriétés d'absorption de la lumière
- caractéristiques de transport de charge

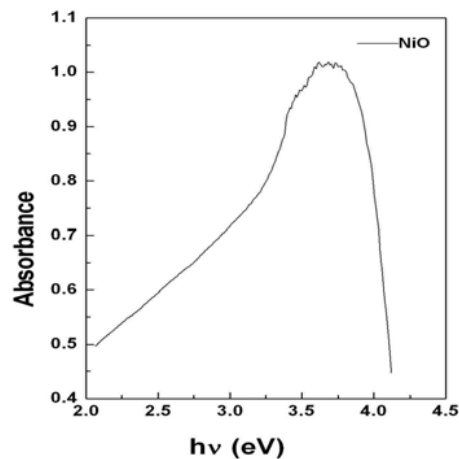
### 1.4.2 L'oxyde de nickel :

L'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde de métal de transition 3d, qui est un semi-conducteur de type p avec une énergie de bande interdite ( $E_g$ ) relativement large de 3,6 à 4,0 eV. C'est aussi un matériau antiferromagnétique avec une structure semblable à un sel gemme cubique. Le nano-NiO suscite un intérêt croissant dans le domaine des condensateurs électrochimiques en raison de sa surface spécifique élevée et de sa bonne conductivité électrique [31].(Figure 1.24)

Différentes méthodes ont été rapportées pour la synthèse de nanoparticules de NiO telles que l'évaporation, la pulvérisation magnétron et le sol-gel [32].



**Figure 1. 24:** Représentation cristallographique du l'oxyde de nickel

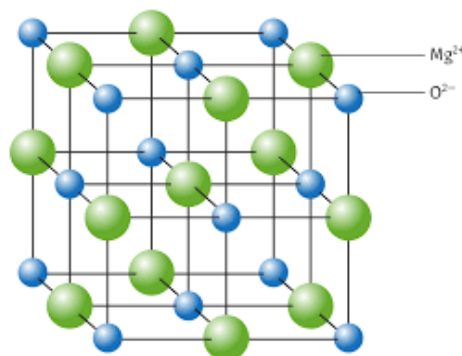


**Figure 1. 25:** Courbe d'absorbance UV-Vis des nanoparticules de NiO

### 1.4.3 L'oxyde de magnésium :

La réactivité de surface élevée, la stabilité chimique et thermique élevée font du MgO un matériau prometteur pour différentes applications. Le MgO nanométrique est un matériau fonctionnel qui a été largement utilisé dans divers domaines et il a récemment été rapporté que le MgO avait de bonnes performances bactéricides dans les environnements aqueux et dans diverses autres applications industrielles [33]. (Figure 1.27)

Le composé MgO est devenu l'un des oxydes les plus intéressants ces dernières années pour les travaux théoriques et expérimentaux. Dont la structure en nid d'abeille et la géométrie particulière régissant les structures du graphène ainsi que l'existence de liaisons pendantes à la surface du graphène entraînent des changements significatifs dans le comportement des composés Figure 1.26. La structure en vrac de MgO a la forme NaCl avec une bande interdite de données expérimentales d'environ 7,77 eV. Ce qui implique son comportement de type isolant, mais dans tous les autres rapports de calcul utilisant différents codes, la bande interdite de ce composé se trouve être d'environ 5 à 7,6 eV [34].



**Figure 1. 26:** Représentation cristallographique du l'oxyde de magnésium



**Figure 1. 27:** MgO en poudre

## **1.5 Les argiles :**

### **1.5.1 Définition :**

Les argiles sont des roches sédimentaires provenant de la décomposition des feldspaths. Elles sont composées pour une large part de minéraux spécifiques, des silicates (sel dérivant de la silice  $\text{SiO}_2$ ), en général d'aluminium plus ou moins hydratés. Elles contiennent également du potassium, du sodium et du calcium. Il existe une grande variété d'argiles qui diffèrent par leur structure moléculaire cristalline et leur composition chimique [35].

### **1.5.2 Propriétés des argiles :**

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont attribuées à leur petite taille de particules, à leur structure en feuillet et à leur charge variable [36].

#### **a) Charge des surfaces argileuses :**

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions iso morphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [37].

#### **La charge permanente**

La charge permanente est principalement négative et se situe en surface. Elle résulte d'une substitution isomorphe au sein de la feuille, qui résulte du remplacement d'un cation métallique par un cation d'un autre métal de valence inférieure. Elle conduit donc à un déficit de charge en surface de la feuille et compense par la présence de cations compensateurs tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{+2}$  [38].

**La charge variable :**

Elle peut être positive ou négative et se positionne au bord des feuilles. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc d'une charge qui dépend du pH de la solution. Dans les milieux acides, les espèces chargées positivement prédominent, tandis que dans les milieux basiques, les espèces chargées négativement prédominent [38].

**b) Capacité d'échange cationique :**

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité de l'argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend des charges permanentes et des charges variables. En effet, elle mesure le nombre de cations échangeables monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) pour compenser la charge de 100 g d'argile calcinée à pH 7. Elle exprime 100 grammes d'argile en milliéquivalents (meq/100g) [38].

**La CEC interne :**

Les substitutions iso morphiques au niveau des couches tétraédrique et octaédrique du feuillet confèrent au feuillet une charge négative, qui va être compensée par des cations placés dans les espaces interfoliaires, c'est la CEC interne [38].

**La CEC externe :**

La CEC externe est due aux phénomènes de bords. En effet aux bords des feuillets, les valences des ions ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) ne sont pas saturées. Pour les compenser, des groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) se forment et selon le pH de la suspension du minéral argileux, ces groupements peuvent capter ou libérer un proton par réaction acidobasique avec l'eau. Ces protons peuvent ensuite être échangés par d'autres cations [38].

## **2 Chapitre 02 : Synthèse et caractérisation**



Dans ce chapitre, nous allons détailler le processus étape par étape de préparation du photocatalyseur 15% Ni/MgO par la méthode auto-combustion et le traitement de photocatalyseur Chaze. Ensuite, nous présenterons la préparation des colorants (polluants) que nous avons dégradés, ainsi que la préparation des solutions diluées correspondantes. Enfin, nous décrirons les équipements utilisés dans le processus de photocatalyse, ainsi que les méthodes d'analyse employées.

## 2.1 Synthèse de 15% Ni/MgO par la méthode d'auto-combustion :

### 2.1.1 Produits chimiques utilisés :

Le Tableau 2.1 présente les produits utilisés lors de la synthèse du 15% Ni/MgO :

**Tableau 2. 1:** Les produits utilisés pour la synthèse de 15% Ni/MgO

Produit	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de nickel hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	97
Nitrate de magnésium hexahydraté	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
Acide citrique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Panreac	99
Tween 80	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$	Sigma	100

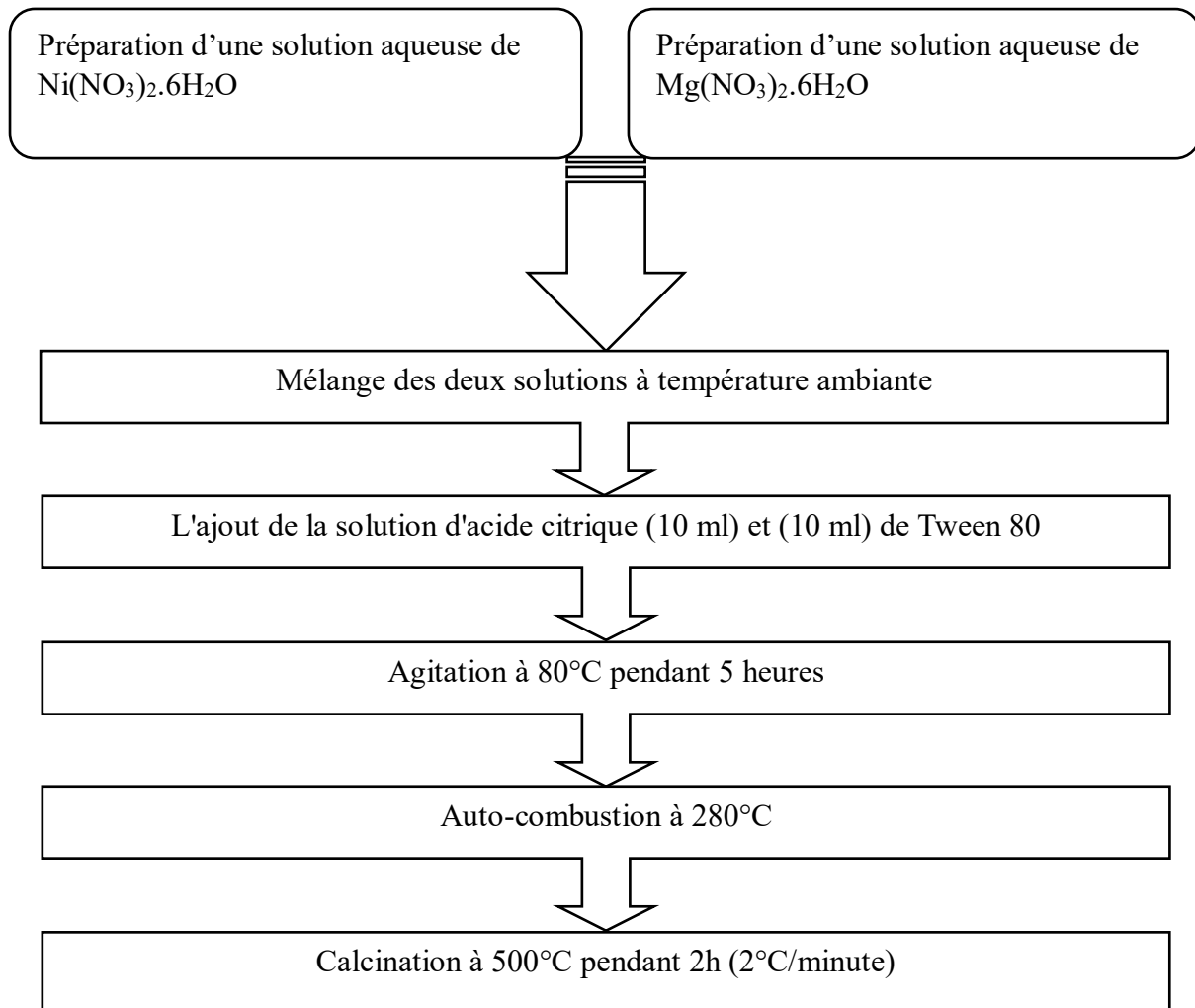
### 2.1.2 Mode opératoire :

Pour obtenir une quantité de 10 g de 15% Ni/MgO :

- Les nitrates de nickel et les nitrates du magnésium sont dissous dans l'eau avec les quantités adéquates.
- Les deux solutions précédentes sont mélangées sous agitation magnétique pendant 10 minutes.
- 10 ml d'acide citrique et 10 ml de Tween 80 sont ajoutés sous agitation magnétique et à une température de 80°C pendant 5 heures jusqu'à la formation d'un gel, la température est ensuite augmentée jusqu'à 280°C pour éliminer la majeure partie du solvant et des nitrates.

- Enfin, une calcination à 500°C est effectuée pendant 5 heures pour obtenir le produit final, une poudre noire.

Les étapes de la synthèse de 15% Ni/MgO est illustré dans la Figure 2.1 et la Figure 2.2.



**Figure 2 . 1:** Schéma de synthèse de 15% Ni/MgO par la méthode d'auto-combustion

1- Préparation d'une solution aqueuse de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :



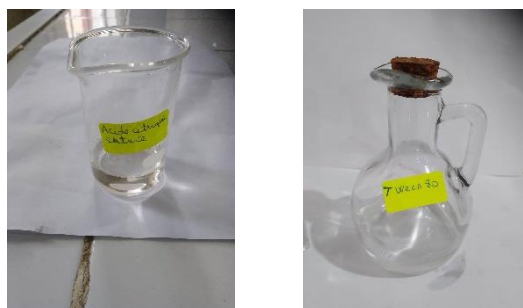
2- Préparation d'une solution aqueuse de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :



3- Mélange des deux solutions à température ambiante :



4- L'ajout de la solution d'acide citrique (10 ml) et (10 ml) de Tween 80 :



5- Agitation à 80°C pendant 5 heures et formation de gel :



6- Auto-combustion à 280°C :



7- Broyage du produit et fait la calcination à 500°C pendant 5h (2°C/minute) :



Figure 2 . 2: Préparation de 15% Ni/MgO

### 2.1.3 Le choix de la méthode d'auto-combustion :

Les principaux avantages de l'auto-combustion sont [39]:

- Un traitement rapide et simple (la formation entraîne un mélange d'oxydes en quelques secondes)
- Des matières premières plutôt bon marché (généralement des sels de nitrate)
- Aucun équipement spécial et une faible consommation d'énergie.
- Il est possible de préparer une énorme diversité de matériaux oxydes, y compris des oxydes métalliques magnétiques.

### 2.2 Préparation de catalyseur naturel (Chaze) :

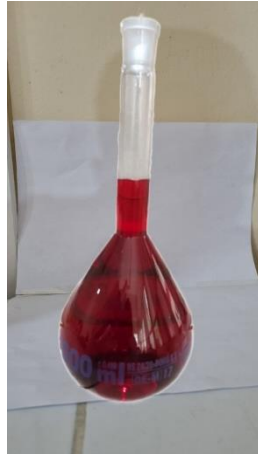
Le Chaze, un catalyseur naturel utilisé dans cette étude, a été obtenu à partir d'une roche apportée de la ville de Cheurfa Azeffoun. Pour sa préparation, la roche a été broyée puis soumise à une calcination à 900°C pendant 5 heures dans un four de type Nabertherm B 180. (Figure 2.3)



Figure 2 . 3: Le four utilisé dans la calcination

### 2.3 Préparation de solution mère (200 ppm) :

La solution mère a été préparée par la dissolution de 200 mg (0.2g) du colorant safranine poudre dans 1L d'eau distillé dans une fiole de 1L avec une agitation d'au moins deux heures (Figure 2.4).



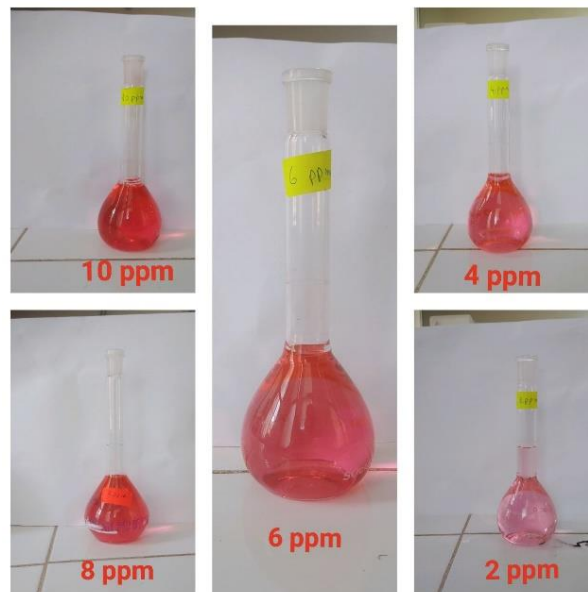
**Figure 2 . 4:** Solution mère de Safranine

#### **2.4 Préparation de solutions dilués :**

Une série des solutions diluées de 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm et 10 ppm Figure 2.5 à partir de la solution mère de 200 ppm ont été préparés. Il faut les préparer en utilisant des fioles de 100 mL, en utilisant la loi de dilution (équation 1-2).

$$\mathbf{C_i \times V_i = C_f \times V_f} \quad (1)$$

$$\mathbf{V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i}} \quad (2)$$



**Figure 2 . 5:** Solutions dilués de Safranine

### 2.5 Test de $\text{pH}_{\text{pzc}}$ :

Une série de solutions de NaCl de 20 ml (0,01 M) ont été préparées et leurs valeurs de pH ( $\text{pH}_0$ ) ont été ajustées dans le domaine de 4,0 à 12,0 en ajoutant du HCl 0,1 M et du NaOH 0,1 M. A chaque solution, 0,01 g de catalyseur naturel ou de 15% Ni/MgO avec une agitation. Les valeurs de pH finales du surnageant ont été déterminées ( $\text{pH}_f$ ) après 24 h. La différence entre les valeurs initiales ( $\text{pH}_0$ ) et finales ( $\text{pH}_f$ ) (axe Y) a été tracée par rapport au  $\text{pH}_0$  initial (axe X). L'intersection de la courbe résultante a donné le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  où  $\Delta\text{pH}$  zéro. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de Chaze est égale à 5.77 Figure 2.6 et celui de 15% Ni/MgO est 9.5.

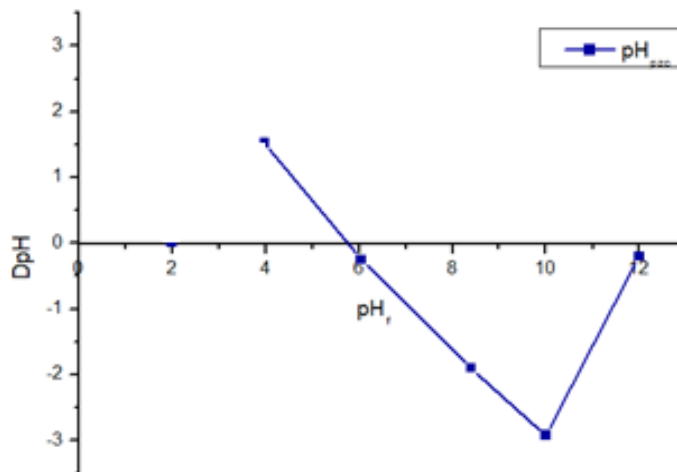


Figure 2 . 6: Le graphe de pH<sub>pzc</sub>

## 2.6 Dispositif expérimental :

Le processus de photo-dégradation se fait dans un réacteur qui est un bécher thermostable en verre de 500 mL avec une lampe visible de tungstène d'intensité de 200W et un agitateur magnétique avec un support. La distance entre la lampe et la solution ne doit pas être supérieure à 5 centimètres (Figure 2.7).



Figure 2 . 7: Montage de l'expérience



## 2.7 Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs :

Les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude sont la Spectroscopie UV-Visible ; la spectroscopie infrarouge (IR) ; Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

### 2.7.1 Spectroscopie UV-Visible :

#### a) La spectroscopie UV VIS :

La spectroscopie UV-VIS est un spectre d'absorption dans lequel un échantillon est irradié avec un rayonnement électromagnétique à différentes longueurs d'onde dans les régions ultraviolettes (UV) et visibles (VIS). Selon la substance, l'échantillon absorbe partiellement la lumière UV ou visible. La lumière résiduelle, c'est-à-dire la lumière transmise, est enregistrée par un détecteur approprié en fonction de la longueur d'onde. Le détecteur génère ensuite le spectre UV-VIS unique de l'échantillon (également appelé spectre d'absorption) (Figure 2.8) [40].

#### b) L'absorbance et la transmission :

Lorsque la lumière frappe un objet, elle est absorbée par l'objet, généralement parce que la longueur d'onde de la lumière absorbée correspond à l'excitation des électrons dans l'objet. La lumière restante est transmise, c'est-à-dire qu'elle traverse l'objet.

Un spectrophotomètre mesure la transmittance (T) (équation 4) en divisant le spectre d'intensité de la lumière transmise à travers un échantillon ( $I_0$ ) par le spectre d'intensité de la lumière transmise à travers un blanc (I) [40].

L'absorbance (A) (équation 3), aussi connue sous le nom de densité optique (DO), est la quantité de lumière absorbée par l'objet et s'exprime comme suit :

$$A = -\log(T) \quad (3)$$

Avec :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

**c) La loi de Beer-Lambert :**

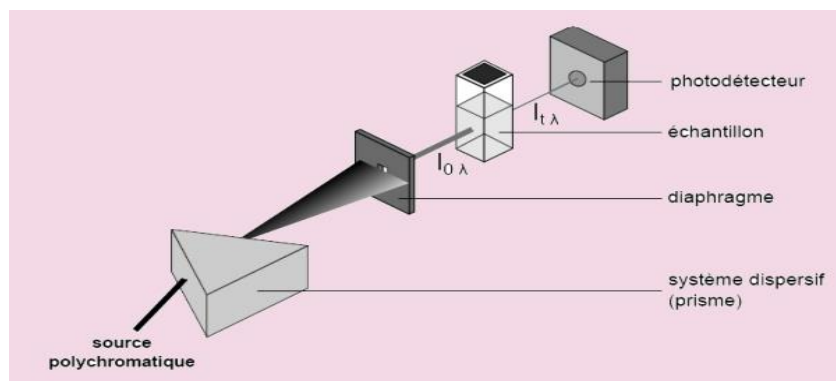
La loi de Beer-Lambert (équation 5) stipule que l'énergie absorbée par une solution est proportionnelle à la longueur du trajet optique et à la concentration. En bref, plus la solution est concentrée, plus elle absorbe de lumière [40].

La loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c \quad (5)$$

Où :  $\epsilon$  = coefficient d'absorption molaire ;  $d$  = longueur du trajet optique et  $c$  = concentration.

Coefficient d'absorption molaire : caractérise les capacités d'une solution à absorber la lumière,  $\epsilon$  a comme unité  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .



**Figure 2 . 8:** Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

Dans notre travail nous avons utilisé un spectrophotomètre de type « Pharmacia Novaspec II » (Figure 2.9).



**Figure 2 . 9:** Photo de spectrophotomètre utilisé

### 2.7.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux « impurétés » associés. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) [41]. (Figure 2.10)

Le processus de diffraction des rayons X par la matière s'explique par la loi de Bragg (équation 3) qui consiste à déterminer les directions dans lesquelles l'interférence des rayons diffusés est constructive (pics de diffraction). Cette loi s'exprime par l'équation suivante [41]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (6)$$

Avec :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

$\theta$  : Angle de diffraction (°)

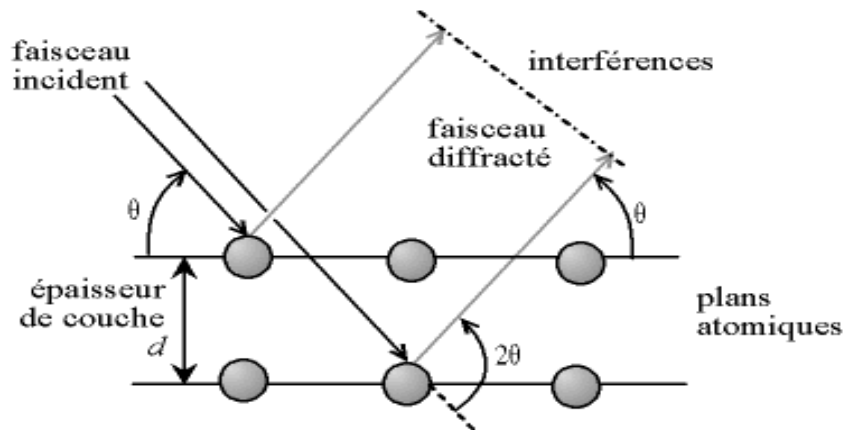


Figure 2 . 10: Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

### 2.7.3 Microscope électronique à Balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument indispensable pour l'exploration du monde microscopique. Ceci grâce à sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'agrandissement très variables et l'étendue de sa profondeur de champ. Son utilisation est courante en chimie, biologie, géologie, médecine, métallurgie ainsi qu'en mécanique [42]. La caractérisation de nos échantillons a été effectuée en utilisant un microscope de type "QUANTA 650" piloté par un ordinateur qui se trouve au niveau du laboratoire de la physique fondamentale et appliquée (FUNDAPL) Université Blida -1 (Figure 2.11).

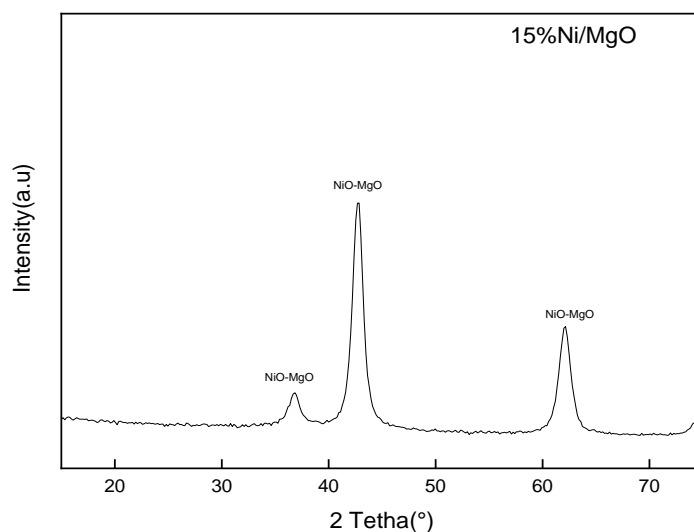


Figure 2 . 11: Microscope MEB utilisé

## 2.8 Caractérisation physico-chimique de 15% Ni/MgO :

### 2.8.1 Analyse de 15% Ni/MgO par DRX :

Dans le but de comprendre les différentes phases du catalyseur 15% Ni/MgO et d'établir la relation entre la structure et la réactivité, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée (Figure 2.12).



**Figure 2 . 12:** Diffractogramme du catalyseur 15%Ni/MgO

Les phases ont été identifiées à l'aide du logiciel HighScore, et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 2.12 ci-dessous. Ces résultats révèlent la formation d'une solution solide NiO-MgO, qui est identifiable par les pics caractéristiques observés à 2theta (37,15°, 43,16°, 61,98°). Les diffractogrammes des phases NiO et MgO sont similaires, présentant des pics caractéristiques proches. La formation de la phase solide NiO-MgO est confirmée par la détermination du paramètre de maille de MgO (Fm-3,  $a = 4,22 \text{ \AA}$  [96-101-1174]), qui est proche de celui de NiO (Fm-3m,  $a = 4,18 \text{ \AA}$  [96-101-0096]). Ces résultats d'identification sont en accord avec l'étude menée par Abdelhamid Djaidja [43] dans son étude sur des matériaux (10%Ni-MgO).

### 2.8.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de catalyseur 15%Ni/MgO

Les images capturées par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent une structure du catalyseur 15% Ni/MgO qui présente une apparence plumeuse. De plus, une porosité est

clairement observable à la surface, avec des pores d'une taille comprise entre 306 et 318 nm. Il convient de noter que la taille des particules varie entre 9 micromètres et 78 micromètres (Figure 2.13).

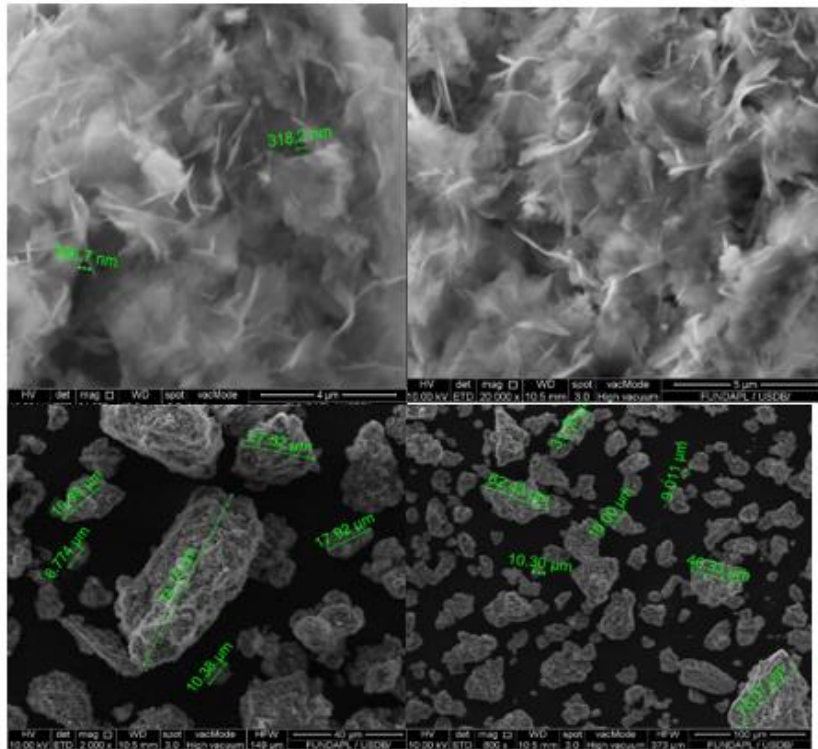


Figure 2 . 13: Cliché MEB du catalyseur 15% Ni/MgO

## 2.9 Caractérisation physico-chimique de catalyseur Chaze :

### 2.9.1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à (EDX) (dispersion d'électron-X) de Chaze :

Les résultats de la microscopie électronique à balayage MEB couplé à l'EDX sont reportés sur la Figure 2.14 et la Figure 2.15 et le Tableau 2.2 ci-dessous.

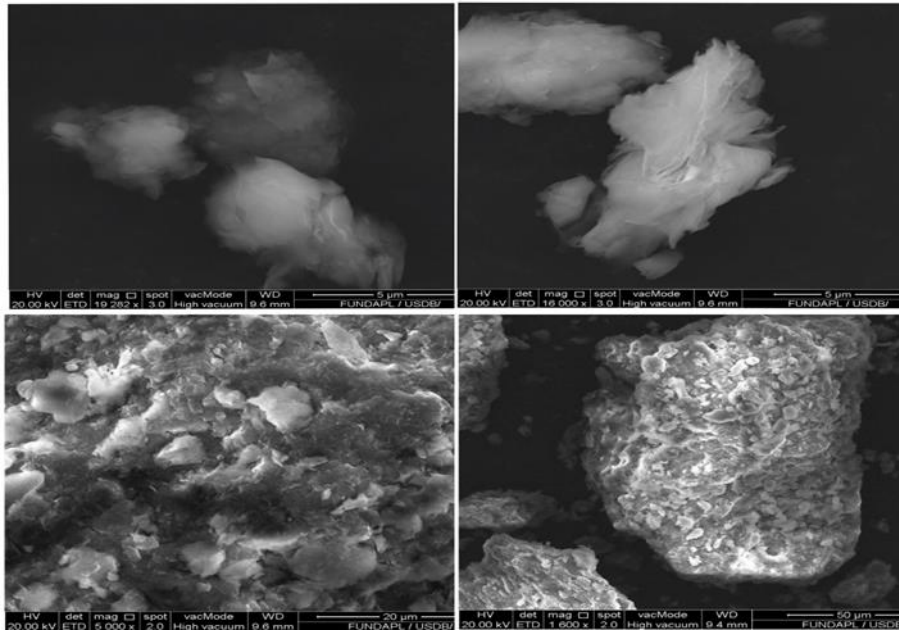


Figure 2 . 14: Cliché MEB du catalyseur Chaze

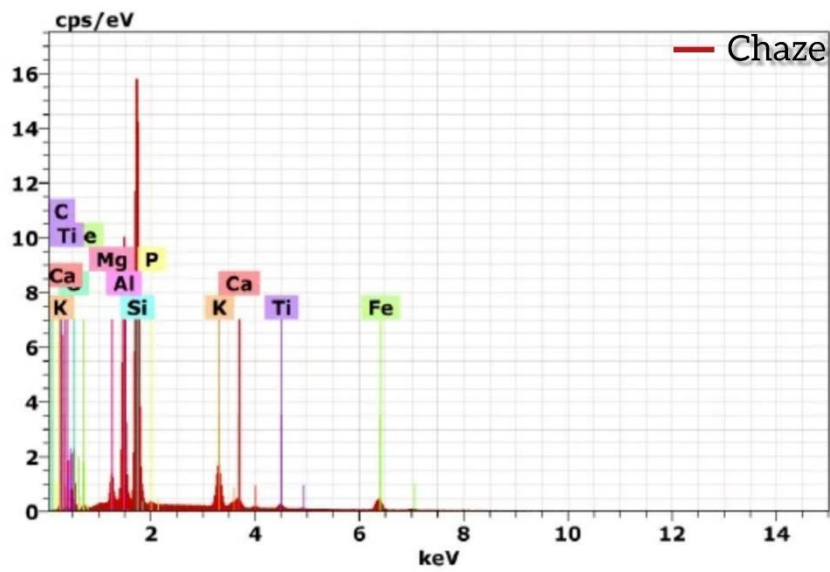


Figure 2 . 15: Spectre de dispersion en énergie (EDX) de catalyseur Chaze

**Tableau 2. 2:** La composition chimique du matériau Chaze donnée par analyse (EDX)

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)	
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
silicium	K-series	114542	23.42	38.55	35.15	3.00
aluminium	K-series	65995	12.02	19.78	18.77	1.75
potassium	K-series	15838	4.63	7.62	4.99	0.52
oxygène	K-series	10693	9.63	15.84	25.37	4.08
magnésium	K-series	6070	1.22	2.01	2.11	0.28
fer	K-series	5461	5.65	9.30	4.26	0.64
calcium	K-series	3333	1.20	1.98	1.26	0.21
titane	K-series	1381	0.70	1.16	0.62	0.16
phosphore	K-series	1056	0.28	0.46	0.38	0.12
carbone	K-series	607	2.02	3.32	7.08	1.66
Total:			60.75	100.00	100.00	

En observant directement les clichés MEB de la Figure 2.13, on constate une structure présentant une apparence cotonneuse et une morphologie irrégulière, accompagnées d'une distribution de taille des particules non uniforme. Cependant, une analyse EDX révèle une composition chimique comprenant les éléments suivants : Silicium (38,55%), Aluminium (19,78%), Fer (7,62%), Potassium (7,62%), Magnésium (2,01%), Oxygène (15,84%), Calcium (1,98%), Titane (1,16%) et Carbone (3,32%).

## 2.10 Caractérisation physico-chimique de catalyseur Chaze calciné :

### 2.10.1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à EDX (dispersion d'électron-X) de Chaze calciné :

Le catalyseur chaze calciné à 900°C caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'apprécier la morphologie des particules et la porosité à la surface. L'observation directe des clichés MEB, du catalyseur Chaze calciné Figure 2.16, montre que la plupart des particules se présentent sous forme irrégulière et une porosité bien visible à la surface.



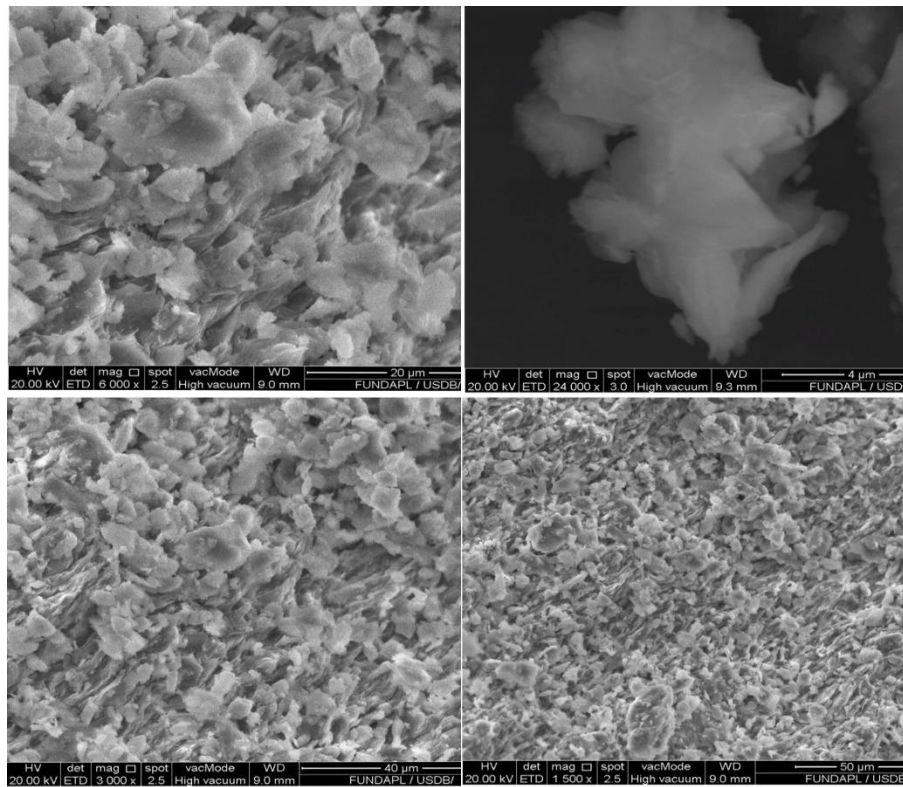


Figure 2 . 16: Cliché MEB du catalyseur Chaze calciné

Les résultats d'analyse EDX de l'échantillon chaze calciné sont portés sur la Figure 2.17 et Tableau 2.3.

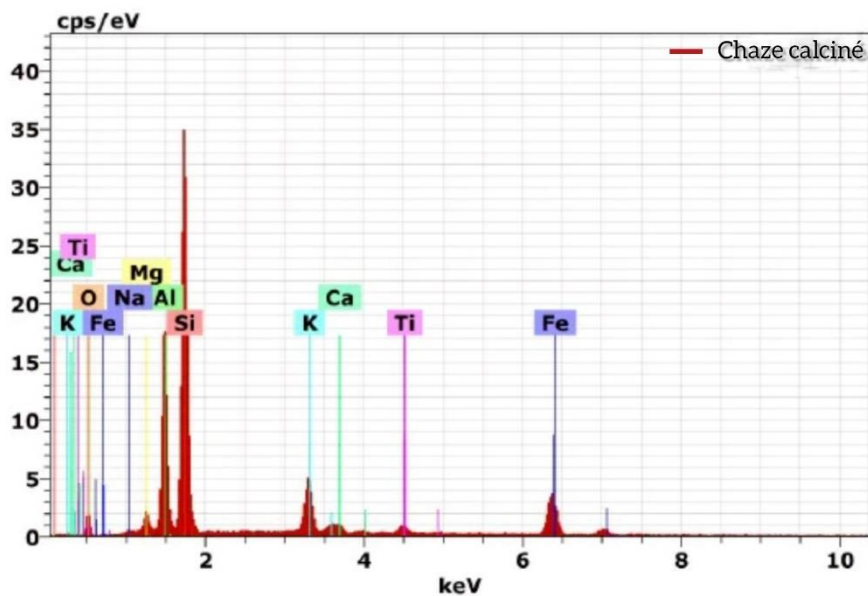


Figure 2 . 17: Spectre de dispersion en énergie (EDX) de catalyseur Chaze calciné

**Tableau 2. 3:** La composition chimique du matériau Chaze calciné donnée par analyse (EDX)

Element	Series	Net un.	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
silicium	K-series	22799	23.46	43.71	42.07	3.28
aluminium	K-series	10678	9.84	18.33	18.37	1.62
fer	K-series	3924	5.74	10.70	5.18	0.60
potassium	K-series	4236	4.13	7.69	5.32	0.52
magnésium	K-series	810	1.00	1.86	2.07	0.31
oxygène	K-series	782	8.00	14.91	25.19	5.91
calcium	K-series	588	0.66	1.23	0.83	0.18
titane	K-series	637	0.78	1.45	0.82	0.20
sodium	K-series	35	0.07	0.13	0.16	0.12
Total:			53.67	100.00	100.00	

Grace à l'analyse EDX, la composition du photocatalyseur Chaze calciné a été déterminée, révélant la présence des minéraux suivants avec leurs pourcentages respectifs : Silicium (43.71%), Aluminium (18.33) %, Fer (10.70%), Potassium (7.69%), Magnésium (1.86%), Oxygène (14.91%), Calcium (1.23%), Titane (1.45%) et Sodium (0.13%). On remarque l'absence de carbone due à la calcination.

### **3 Chapitre 03 : Résultats et discussions**

### 3.1 Photo-dégradation du colorant safranine :

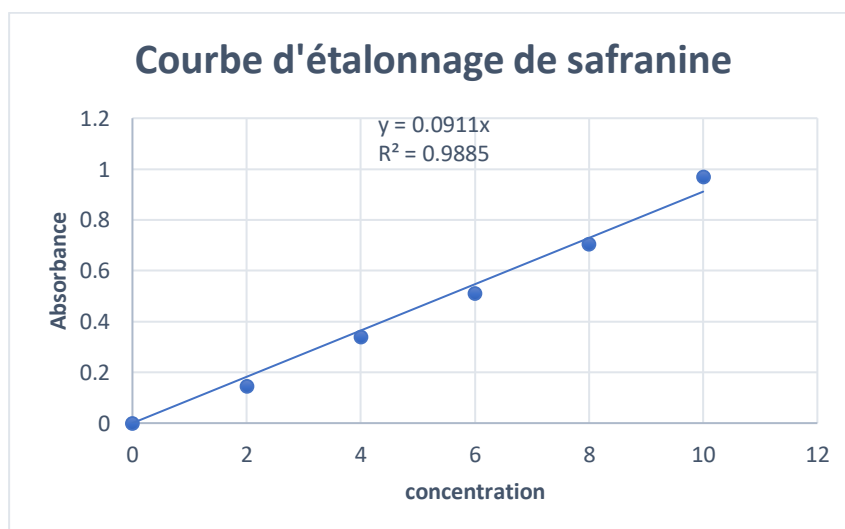
Le but de ce chapitre est d'explorer l'utilisation des matériaux caractérisés dans le chapitre 2 (15%Ni/MgO, Chaze et Chaze calciné) pour des applications de purification de l'eau, que ce soit par photocatalyse ou adsorption.

#### 3.1.1 Courbe d'étalonnage de colorant safranine :

Pour déterminer (tracer) la courbe d'étalonnage Figure 3.1 il faut déterminer les valeurs d'absorbance de solutions diluées de safranine Tableau 3.1 par analyse UV- Visible. La longueur d'onde maximale d'adsorption polluant est de 519 nm).

**Tableau 3. 1:** Valeurs d'étalonnage de la safranine

Concentration (ppm)	Absorbance
2	0.145
4	0.339
6	0.510
8	0.705
10	0.970



**Figure 3 . 1:** Courbe d'étalonnage de safranine

#### 3.1.2 Photo-dégradation de safranine par photo-catalyseur synthétique 15% Ni/MgO :

Dans le but de déterminer les conditions optimales de dégradation de la safranine en présence de 15% Ni/MgO, nous avons entrepris une étude visant à évaluer l'impact de différents paramètres sur cette réaction.

### a) Photo-dégradation de safranine :

Avant d'entamer le processus de dégradation photocatalytique des polluants en solution, une étape préliminaire d'adsorption se produit, entraînant une diminution de la concentration du colorant dans la solution. Ce processus est influencé par la combinaison spécifique du catalyseur et du polluant en solution. Avant chaque test, le catalyseur et la solution à dégrader sont soumis à une agitation constante à l'abri de la lumière pendant une heure. Ensuite, la réaction de photocatalyse débute.

Afin de s'assurer que la dégradation n'est pas uniquement due aux rayons solaires mais bien à la présence du photocatalyseur, un test de photolyse est réalisé où le polluant est exposé aux rayons solaires sans l'ajout du catalyseur. La dégradation de colorant safranine est réalisée dans les conditions suivantes :

Concentration initiale de safranine = 5 ppm ; Volume de solution = 200 ml ; masse de 15% Ni/MgO = 20 mg ; Température = 25°C ; pH= 6.5.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 3.2 et la Figure 3.2.

Le calcul du pourcentage de dégradation est donné par la formule ci-dessous :

$$\text{Le pourcentage de dégradation \%} = \frac{(C_{t0} - C_t)}{C_{t0}} \times 100$$

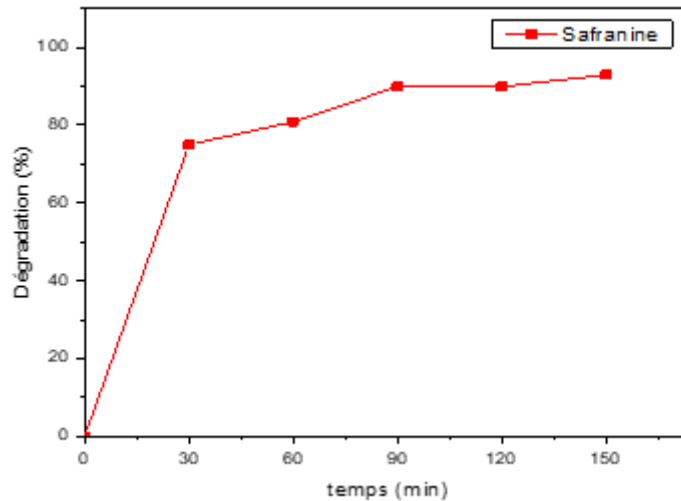
$C_{t0}$  : concentration de la safranine après 1h d'adsorption

$C_t$  : concentration de la safranine à l'instant t.

Le % d'adsorption de la safranine après 1h sous agitation et à l'abri de la lumière est de 20%.

**Tableau 3. 2:** Pourcentage de dégradation de safranine (C= 5 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH = 6.5) avec 15% Ni/MgO (m= 20 mg) dans le soleil.

Temps en minutes	Pourcentage de dégradation de safranine
0	0%
30	75%
60	81%
90	90%
120	90%
150	93%



**Figure 3 . 2:** Pourcentage de dégradation de safranine ( $C= 5$  ppm ;  $V= 200$  ml ;  $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH} = 6.5$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m= 20$  mg) dans le soleil.

D'après les données présentées dans le Tableau 3.2 et la Figure 3.2, on observe une dégradation rapide de la safranine, avec une diminution de 75% après 30 minutes d'exposition au soleil, et des réductions de 90% et 93% après respectivement 1 heure 30 minutes et 2 heures 30 minutes. Cette activité est attribuée à la présence de la phase solide NiO-MgO, qui possède des propriétés de semi-conducteur [44]. Cette phase est formée par l'hétérojonction entre les deux phases NiO et MgO, et elle est responsable de la photodégradation de la safranine [45]. De plus, la bonne porosité à la surface confirmée par analyse MEB (page) peut également jouer un rôle dans la dégradation de la safranine.

#### **b) Effet de la concentration initiale de safranine :**

Afin d'optimiser la concentration initiale du colorant safranine dans le processus de photodégradation, nous avons mené des expériences en faisant varier les concentrations initiales du colorant à 5, 8 et 10 ppm, tout en maintenant la masse du catalyseur à 20 mg sous forme de poudre. Les figures et le Tableau 3.3 présentent l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du temps pour les différentes concentrations. La dégradation du colorant safranine a été réalisée en respectant les conditions suivantes : (Volume de la solution : 200 ml, Température :  $25^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} : 6.5$ )

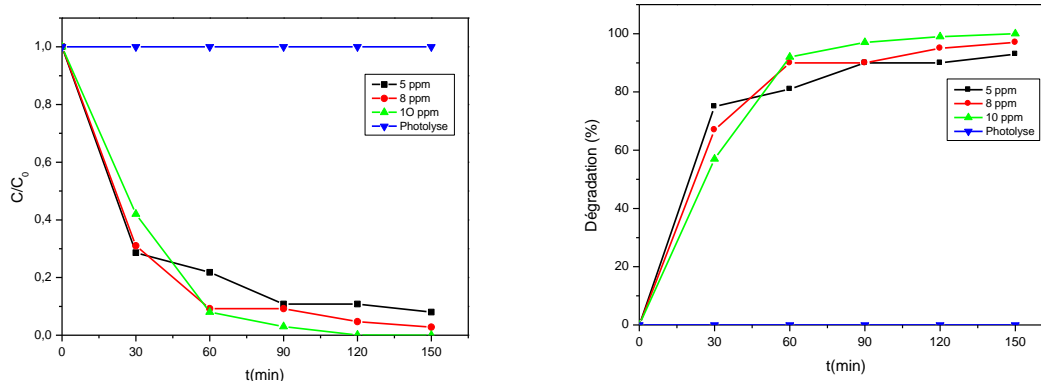
**Tableau 3. 3:** Pourcentage de dégradation de la safranine (C= 10/8/5 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH=6.5) en utilisant 15% Ni/MgO (m= 20m g) dans le soleil

Temps en minutes	Pourcentage de dégradation avec une concentration de <b>10 ppm</b>	Pourcentage de dégradation avec une concentration de <b>8 ppm</b>	Pourcentage de dégradation avec une concentration de <b>5 ppm</b>
0	0%	0%	0%
30	57%	67%	75%
60	92%	90%	81%
90	97%	90%	90%
120	99%	95%	90%
150	<b>100%</b>	97%	93%

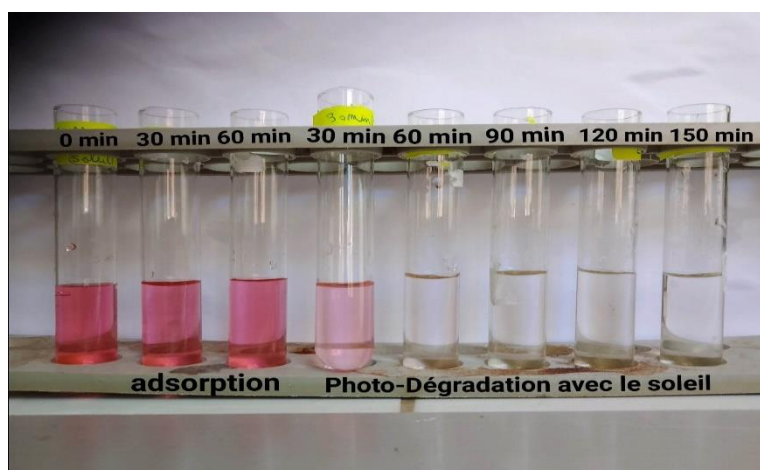
Interprétation :

Les résultats présentés dans le Tableau 3.3 et la Figure 3.3 démontrent que la dégradation de la safranine est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Une dégradation de 100% a été observée après 2 heures de réaction avec une concentration de 10 ppm, tandis que des dégradations de 97% et 93% ont été obtenues avec des concentrations de 8 et 5 ppm respectivement. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la concentration augmente la densité du colorant, ce qui améliore l'adsorption des molécules de safranine et a un impact direct sur sa dégradation.

La Figure 3.4 confirme nos résultats en montrant une décoloration complète de la solution après 2 heures d'exposition aux rayons solaires.



**Figure 3 . 3:** Rapport  $C/C_0$  et taux de dégradation de safranine ( $c= 10/8/5$  ppm ;  $V= 200$  ml ;  $T^\circ= 25^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=6.5$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m= 20$  mg) dans le soleil



**Figure 3 . 4:** Dégradation de safranine ( $c= 10$  ppm ;  $V= 200$  ml ;  $T^\circ= 25^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH}=6.5$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m= 20$  mg) dans le soleil

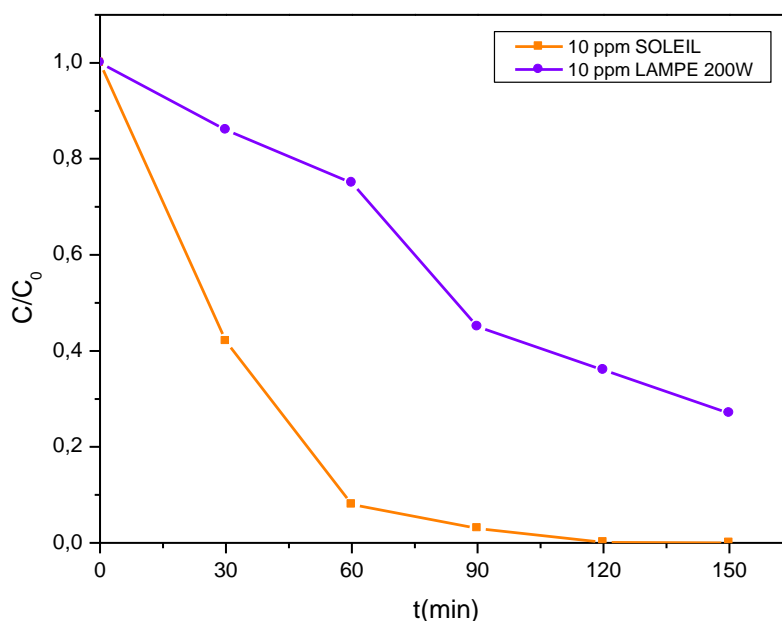
**c) Effet de la source de la lumière :**

Pour évaluer l'effet de la source lumineuse sur la photo-dégradation de la solution de safranine, nous avons réalisé des expériences en exposant la solution à des rayons solaires ainsi qu'à des rayons visibles provenant d'une lampe d'une intensité de 200W. La masse du catalyseur utilisé sous forme de poudre a été fixée à 20 mg. La Figure 3.5 et le Tableau 3.4 présentent l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du temps pour les différentes sources lumineuses.



**Tableau 3. 4 :** Le taux de dégradation de la safranine (C= 10 ppm ; V= 200 ml ; T°=25°C ; pH=6.5) en utilisant 15% Ni/MgO (m= 20 mg) sous l'exposition au soleil et lampe de 200W

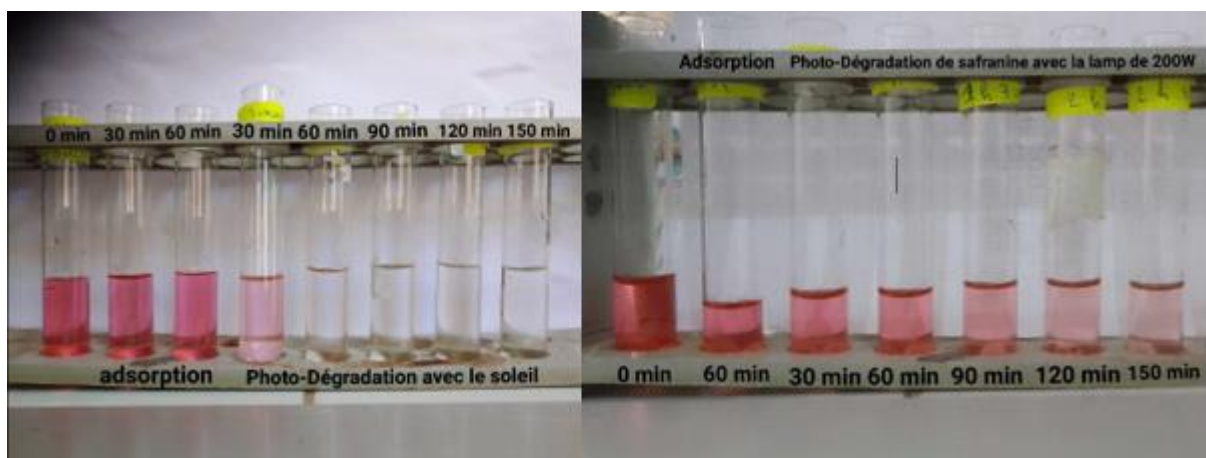
Temps en minutes	Pourcentage de dégradation avec les rayons solaires (27 avril 2023)	Pourcentage de dégradation avec la lampe d'intensité de 200W
0	0%	0%
30	57%	14%
60	92%	25%
90	97%	55%
120	99%	64%
150	<b>100%</b>	73%



**Figure 3 . 5:** Rapport C/C0 de photo-dégradation de safranine (C= 10 ppm / V= 200 ml / pH= 6.5 / T°= 25°C) avec 15% Ni/MgO (m=20mg) sous l'exposition au soleil et lampe de 200W

Selon les résultats présentés dans le Tableau 3.4 et la Figure 3.5, il est observé que la dégradation de la safranine atteint 73% avec une lampe visible d'une intensité de 200 W, tandis qu'une dégradation complète est obtenue avec les rayons solaires. Cette observation peut s'expliquer par la contribution des rayons ultraviolets (UV) présents dans les rayons solaires à la dégradation du colorant. Il est important de noter que le soleil contient environ 5% de rayons UV, ce qui peut expliquer l'efficacité supérieure de la dégradation sous l'exposition directe aux rayons solaires.

La Figure 3.6 confirme nos résultats en montrant une décoloration complète de la solution exposée aux rayons solaires après 2 heures.



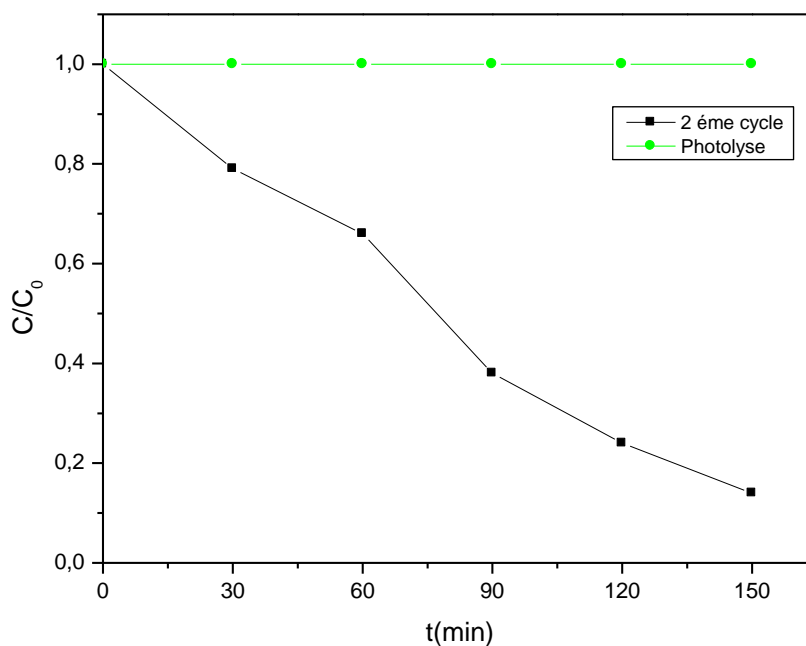
**Figure 3 . 6:** Dégradation de safranine ( $C= 10 \text{ ppm}$  /  $V= 200 \text{ ml}$  /  $\text{pH}= 6.5$  /  $T^{\circ}= 25^{\circ}\text{C}$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m=20\text{mg}$ ) sous l'exposition au soleil et lampe de 200W

#### **d) Etude de la régénérable du catalyseur Ni/MgO (2ème cycle) :**

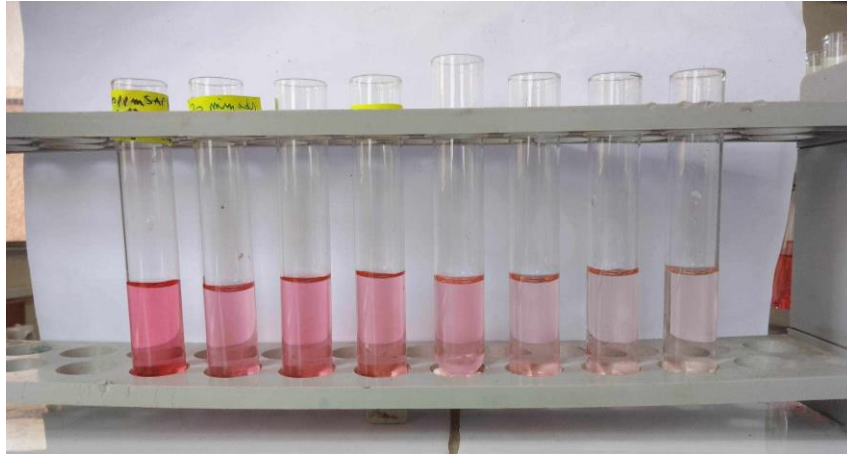
Pour étudier la régénérabilité du catalyseur Ni/MgO, nous avons récupéré le photocatalyseur par centrifugation après 2 heures de réaction. Ensuite, le catalyseur a été soigneusement lavé et soumis à un nouveau test de photodégradation de la safranine en maintenant les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.5 et les Figure 3.7 et Figure 3.8. L'observation des résultats démontre que le photocatalyseur a conservé les mêmes propriétés photo-catalytiques et a maintenu ses propriétés physico-chimiques d'origine.

**Tableau 3. 5:** Taux de dégradation de safranine ( $C = 10 \text{ ppm}$  ;  $V = 200 \text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 6.5$  ;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m = 20 \text{ mg}$ ) après la première utilisation (exposée au soleil)

Temps en minutes	Taux de dégradation avec 15% Ni/MgO (2 -ème cycle)
0	0%
30	21%
60	34%
90	63%
120	76%
150	85%



**Figure 3 . 7:** Rapport  $C/C_0$  de dégradation de safranine ( $C = 10 \text{ ppm}$  ;  $V = 200 \text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 6.5$  ;  $T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m = 20 \text{ mg}$ ) après la première utilisation exposée au soleil



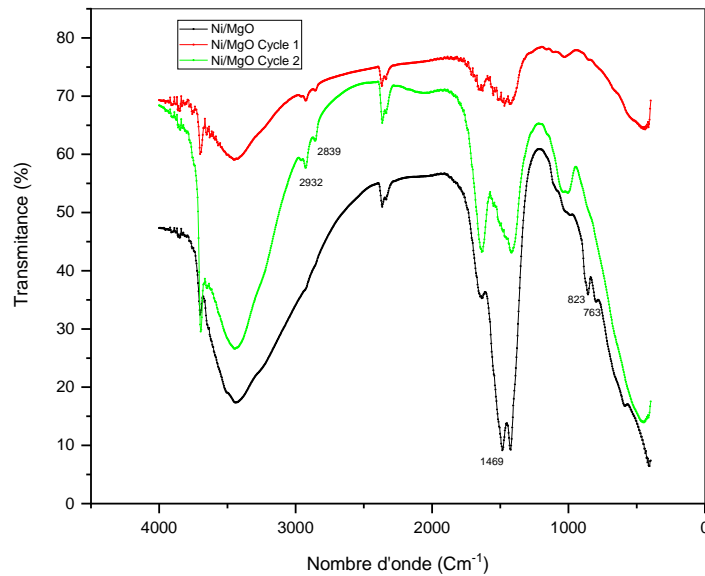
**Figure 3 . 8:** Photo- dégradation de safranine ( $C= 10 \text{ ppm}$  ;  $V= 200 \text{ mL}$  ;  $\text{pH}= 6.5$  ;  $T^\circ= 25^\circ\text{C}$ ) avec 15% Ni/MgO ( $m=20 \text{ mg}$ ) après la première utilisation exposée au soleil

**e) Caractérisation de 15% Ni/MgO par analyse IR :**

Les spectres de photocatalyse de notre échantillon ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 3.9 présente la caractérisation du photocatalyseur Ni/MgO par analyse IR, avant et après la première et la deuxième utilisation dans le processus de dégradation de la safranine, dans le but de déterminer le type d'adsorption et d'identifier les différentes fonctions chimiques qui se trouvent à la surface de ces solides.

Les résultats de la Figure 3.9 montrent une disparition des pics à  $823$ ,  $763$  et  $1469 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de nouveaux pics à  $2932$  et  $2839 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, on observe un léger décalage des pics. Ces résultats permettent de conclure que l'adsorption du colorant safranine sur le photocatalyseur 15%Ni/MgO est une adsorption chimique avec interaction.



**Figure 3 . 9:** Spectre Infrarouge de 15% Ni/MgO

Sur le spectre on peut voir les bandes suivantes :

Une bande vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $3700\text{ cm}^{-1}$  représente la vibration d'élongation de la liaison hydrogène intramoléculaire (OH) existant entre les molécules d'eau adsorbées.

On remarque une bande vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  juste dans les spectres de cycle 1 et cycle 2 représenté la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C} = \text{CH}$ .

( $1430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ )  $\rightarrow$  4 bandes d'élongation variable  $\text{C} = \text{C}$  Aromatique.

Une bande vers  $420\text{ cm}^{-1}$  vibration d'élongation de la liaison  $\text{M} - \text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ou  $\text{Mg}$ ).

On remarque une bande vers  $1050\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de cycle 2  $\rightarrow$  vibration d'élongation de la liaison  $\text{C} - \text{N}$ .

### 3.1.3 Elimination de safranine par adsorption avec différents paramètres :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la dégradation de la safranine par le photocatalyseur naturel nommé Chaze.

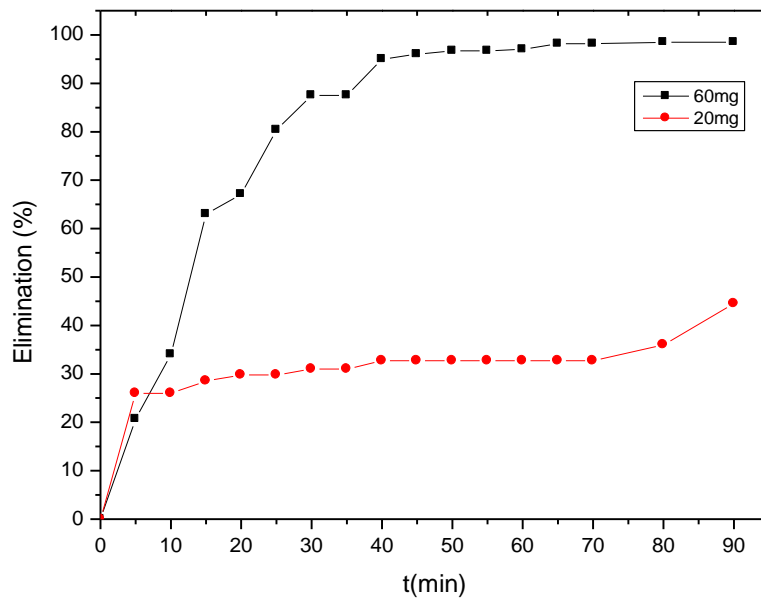
#### a) L'effet de la masse de Chaze :

L'étude de l'effet du dosage de l'adsorbant permet de comprendre son efficacité et la capacité d'adsorption des colorants au dosage minimum, de manière à déterminer la

capacité d'adsorption des colorants d'un point de vue économique. Plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus le pourcentage d'élimination de colorant a tendance à augmenter. Cela est dû au fait que le nombre de sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant augmente en fonction de sa masse [46]. (Tableau 3.6)

**Tableau 3. 6:** Taux d'adsorption de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 ml ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 20 mg et 60 mg)

Temps (minutes)	Taux d'élimination de safranine avec <b>20 mg</b> de Chaze	Taux d'élimination de safranine avec <b>60 mg</b> de Chaze
0	0	0%
5	26	20.7%
10	26	34%
15	28.5	63%
20	29.8	67.1%
25	29.8	80.4%
30	31	87.5%
35	31	87.5%
40	32.7	95%
45	32.7	96%
50	32.7	96.7%
55	32.7	96.7%
60	32.7	97%
65	32.7	98.2%
70	32.7	98.2%
80	36	98.5%
90	44.5	<b>98.5%</b>



**Figure 3 . 10:** Pourcentage d’adsorption de safranine (C= 10 ppm ; V= 200 ml ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 20 mg et 60 mg)



**Figure 3 . 11:** Adsorption de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 ml ; pH= 6.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 20 mg et 60 mg)

Selon la Figure 3.10 et le Tableau 3.6, il est observé que le taux d’élimination du

colorant (%) augmente en fonction de la quantité de catalyseur naturel utilisée, atteignant une décoloration totale à 98.5% pour une masse de 60mg de catalyseur naturel. La quantité de safranine éliminée a été observée à augmenter proportionnellement à la dose croissante de catalyseur naturel utilisé, en raison de l'accroissement de la surface d'adsorption disponible. En effet, une plus grande dose de l'adsorbant se traduit également par une augmentation du nombre de sites d'adsorption actifs disponibles.

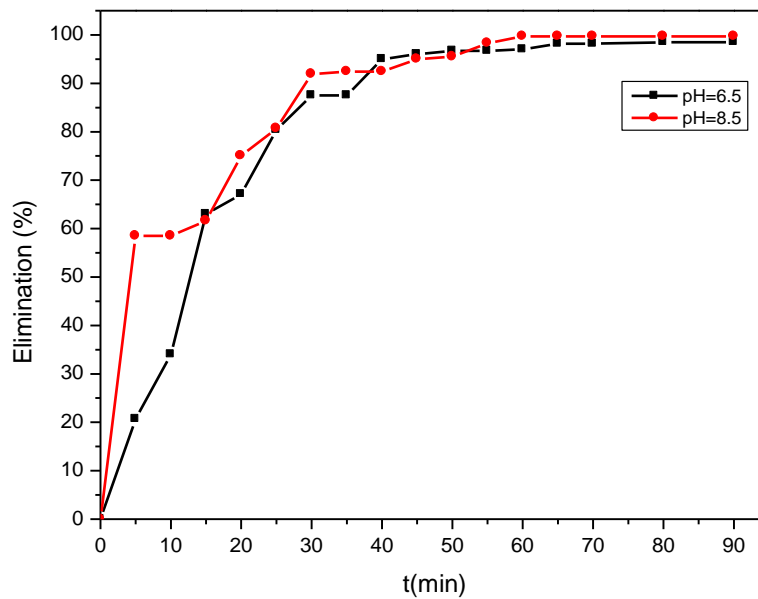
#### b) L'effet de pH de milieu réactionnel :

Dans cette étude, nous avons voulu étudier l'effet du pH car c'est l'un des paramètres les plus importants influant sur l'adsorption des polluants organiques. Alors nous avons lancé deux essais : basique à 8.5 et neutre à 6.5 pour montrer l'importance du pH dans l'adsorption de safranine. Nous avons fixé la concentration initiale de safranine à 10 ppm et la masse du catalyseur naturel à 60 mg.

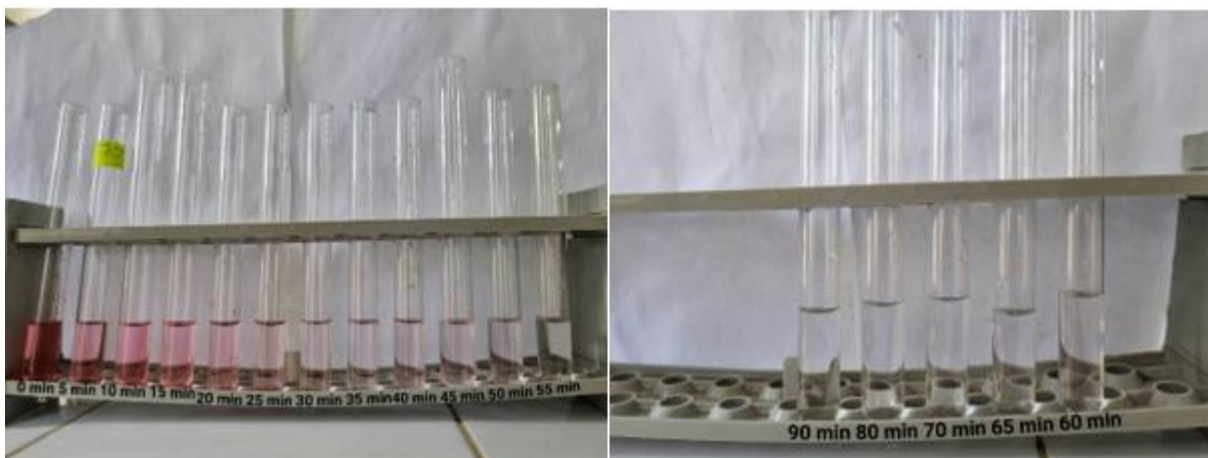
**Tableau 3. 7:** Taux d'adsorption de safranine (C = 10 ppm ; V= 200 mL ; pH= 6.5 et 8.5 ; T°= 25°C) avec Chaze (m= 60 mg)

Temps (minutes)	Taux d'élimination de safranine a pH= 6.5	Taux d'élimination de safranine a pH= 8.5
0	0%	0%
5	20.7%	58.5%
10	34%	58.5%
15	63%	61.6%
20	67.1%	75%
25	80.4%	80.7%
30	87.5%	91.9%
35	87.5%	92.4%
40	95%	92.4%
45	96%	95%
50	96.7%	95.5%
55	96.7%	98.3%
60	97%	99.7%
65	98.2%	99.7%
70	98.2%	99.7%
80	98.5%	99.7%
90	98.5%	99.7%





**Figure 3 . 12:** Pourcentage d'adsorption de safranine ( $C= 10$  ppm ;  $V= 200$  mL ; pH= 6.5 et 8.5 ;  $T^{\circ}= 25^{\circ}\text{C}$ ) avec Chaze ( $m= 60$  mg)

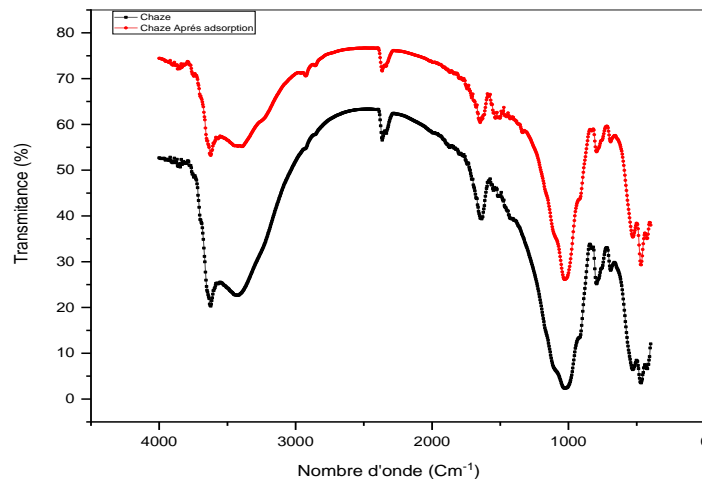


**Figure 3 . 13:** Adsorption de safranine ( $c= 10$  ppm ;  $V= 200$  mL ; pH= 6.5 et 8.5 ;  $T^{\circ}= 25^{\circ}\text{C}$ ) avec Chaze ( $m= 60$  mg)

La Figure 3.12 et le Tableau 3.7 montrent que l'adsorption est plus rapide et efficace à pH basique. L'adsorption est plus rapide à pH égal à 8.5. Dans le domaine  $\text{pH} > 5.77$ , notre solide Chaze est chargé négativement et la safranine est un colorant cationique, chargé positivement, Cela provoque des forces d'attraction entre l'adsorbant et le colorant.

**c) Caractérisation de Chaze par IR :**

Les résultats de la caractérisation du photocatalyseur Chaze avant et après photocatalyse sont présentés sur la Figure 3.14. L'analyse comparative des deux spectres ne révèle pas l'apparition de nouveaux pics ou la disparition de pics existants. Cependant, on observe un léger décalage des pics, ce qui indique que l'adsorption du colorant est de nature physique.



**Figure 3 . 14: : Spectre IR de Chaze**

La Figure 3.14 présente les spectres infrarouges de catalyseur naturel avant et après l'adsorption présente des bandes d'adsorption qui apparaissent dans la région  $3700\text{ cm}^{-1}$  à  $3620\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles structuraux caractéristiques de la kaolinite [47].

La bande qui apparaît vers  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspond respectivement aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau adsorbée.

Selon la littérature, la bande IR identifiée vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la bande de vibration d'élongation Si-O-Si [48].

Une bande de déformation de Al-Mg-OH vers  $800\text{ cm}^{-1}$  [49].

### 3.1.4 Dégradation de safranine par Chaze calciné :

Dans cette section, notre objectif était d'étudier la dégradation de la safranine, car l'adsorption seule déplace simplement le polluant. La photodégradation de la safranine a été réalisée en utilisant le photocatalyseur Chaze calciné à 900°C, dans les conditions opératoires suivantes (concentration initiale de 10 ppm, volume de réaction de 200 mL, pH de 6,5, température de 25°C et masse de catalyseur de 20 mg). Les résultats obtenus sont présentés dans les figures et les tableaux.

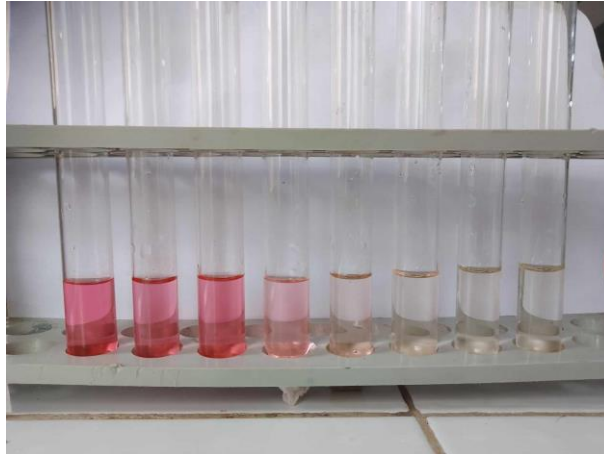
#### a) L'effet de pH :

Nous avons mené une étude pour examiner l'effet du pH sur la dégradation de la safranine en présence du photocatalyseur Chaze. Nous avons travaillé avec un pH de 6,5 et un pH de 10. Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 3.8.

**Tableau 3. 8:** Le taux de dégradation de la safranine (C = 10 ppm, V = 200 ml, T° = 25°C, pH = 6.5/8.5) en présence du photocatalyseur Chaze calciné (m = 20mg) sous l'exposition au soleil.

Temps (min)	Pourcentage de dégradation à pH= 6,5	Pourcentage de dégradation à pH= 8.5
0	0%	0%
30	9%	85%
60	30 %	89%
90	40%	95%
120	52%	95%

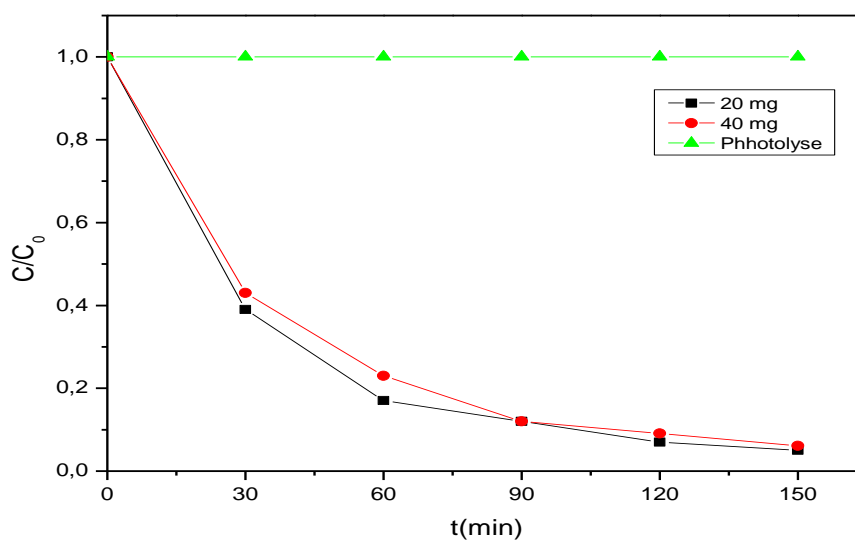
Les données présentées dans la Figure 3.15 et le Tableau 3.8 démontrent que la dégradation de la safranine est plus efficace à un pH de 8.5, avec une élimination de 95% du polluant, comparée à 52% à un pH de 6,5. Cette amélioration peut s'expliquer par une meilleure adsorption du colorant cationique. Notons que le photocatalyseur Chaze porte une charge négative à un pH de 8.5, ce qui renforce les forces d'attraction entre le colorant et le photocatalyseur. Cette dégradation importante peut être attribuée à la formation d'oxyde ayant des propriétés photo catalytiques comme TiO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>.



**Figure 3 . 15:** Photo-dégradation de la safranine ( $C = 10$  ppm,  $V = 200$  ml,  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8.5$ ) en présence du photocatalyseur Chaze calciné ( $m = 20\text{mg}$ ) sous l'exposition au soleil.

**b) L'effet de la masse de photocatalyseur :**

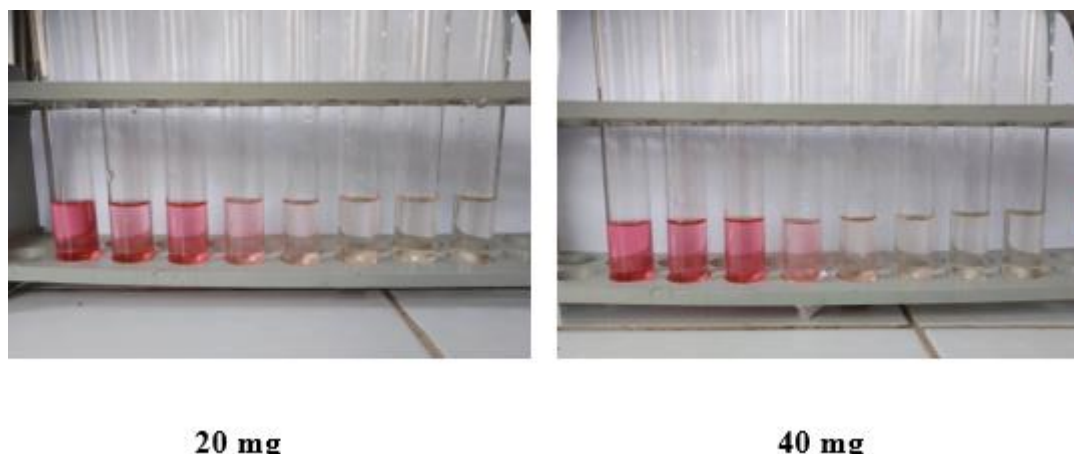
Nous avons examiné l'effet de la masse du photocatalyseur sur la vitesse et le taux de dégradation de notre polluant. Pour ce faire, nous avons comparé les résultats obtenus avec une quantité de 20 mg et une quantité de 40 mg Figure 3.16 et Figure 3.17 et Tableau 3.9. Les résultats indiquent que les taux de dégradation sont pratiquement identiques, ce qui suggère que la masse de 20 mg est suffisante pour la dégradation de la safranine dans nos conditions expérimentales. Par conséquent, nous maintiendrons cette quantité de photocatalyseur pour la suite de l'étude.



**Figure 3. 16:** Rapport  $C/C_0$  de photo-dégradation de safranine ( $C = 10 \text{ ppm} / V = 200 \text{ ml} / \text{pH} = 8.5 / T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ) avec Chaze calciné ( $m = 20 \text{ mg}$  et  $m = 40 \text{ mg}$ ) sous les rayons solaires

**Tableau 3. 9:** Pourcentage de photo-dégradation de safranine ( $C = 10 \text{ ppm} / V = 200 \text{ ml} / \text{pH} = 8.5 / T^\circ = 25^\circ\text{C}$ ) avec Chaze calciné ( $m = 20 \text{ mg}$  et  $m = 40 \text{ mg}$ ) sous les rayons solaires

Temps en minutes	Pourcentage de dégradation avec une masse d'argile de 20 mg	Pourcentage de dégradation avec une masse d'argile de 40 mg
0	0%	0%
30	61%	56%
60	83%	77%
90	88%	88%
120	92%	91%
150	95%	94%



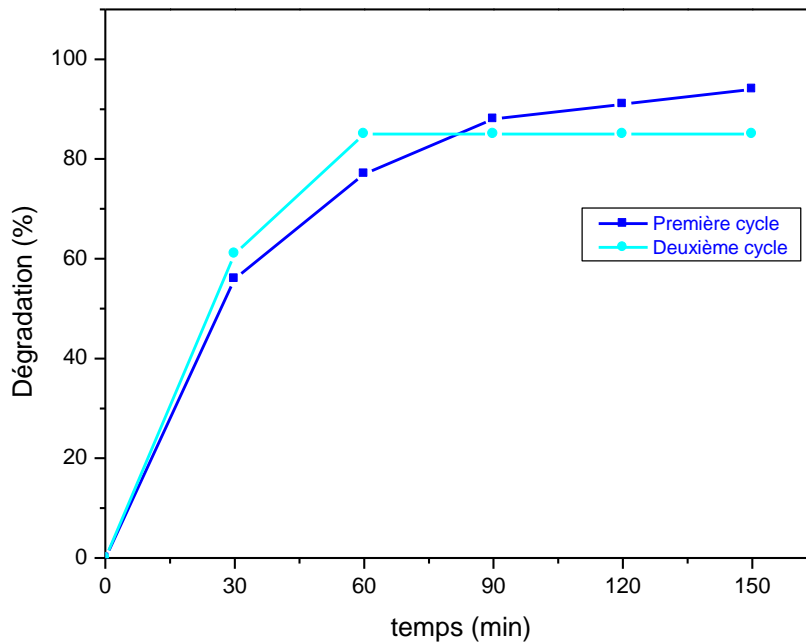
**Figure 3 . 17:** Photo-dégradation de safranine ( $C= 10$  ppm /  $V= 200$  ml /  $pH= 8.5$  /  $T^{\circ}= 25^{\circ}C$ ) avec Chaze calciné ( $m=20$ mg et  $m= 40$  mg) sous les rayons solaires

### c) Etude de la régénérabilité de photocatalyseur Chaze calciné :

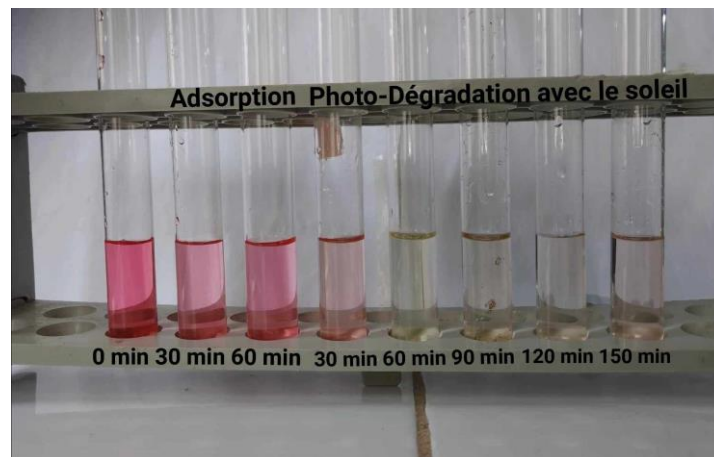
Les résultats de l'étude sur la réutilisation de notre photocatalyseur sont présentés dans la Figure 3.18 et Figure 3.19 et le Tableau 3.10. Nous observons une légère diminution du taux de dégradation lors de la deuxième utilisation, d'environ 10%. Cette diminution pourrait être attribuée à la différence d'intensité des rayons solaires, car les deux tests ont été réalisés lors de deux jours différents.

**Tableau 3. 10:** Taux de dégradation de colorant safranine par les rayons solaires avec chaze calciné dans les conditions suivantes :  $C =10$  ppm ;  $V= 200$  ml ;  $T^{\circ}= 25^{\circ}C$  ;  $pH= 8.5$  ;  $m= 20$  mg après la première utilisation.

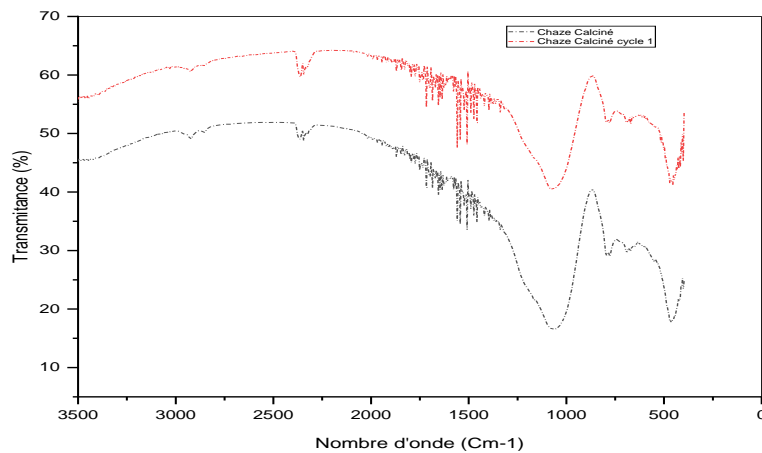
Temps (minutes)	Pourcentage de dégradation après le première cycle	Pourcentage de dégradation après le deuxième cycle
0	0%	0%
30	56%	61%
60	77%	85%
90	88%	85%
120	91%	85%
150	94%	85%



**Figure 3 . 18:** Taux de dégradation de colorant safranine par les rayons solaires avec chaze calciné dans les conditions suivantes : C =10 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH= 8.5; m= 20 mg après la première utilisation.



**Figure 3 . 19:** Dégradation de colorant safranine par les rayons solaires avec chaze calciné dans les conditions suivantes : C =10 ppm ; V= 200 ml ; T°= 25°C ; pH= 8.5 ; m= 20 mg après la première utilisation.

**d) Caractérisation de photocatalyseur Chaze par analyse infrarouge après utilisation :****Figure 3 . 20:** Spectre IR de Chaze calciné

La Figure 3.20 présente les spectres infrarouges du chaze calciné avant et après l'adsorption. Les résultats des analyses infrarouges du chaze calciné avant et après l'adsorption (voir figure ci-dessus) présentent un spectre très similaire, avec de légères décalage des pics, ce qui confirme que l'adsorption du polluant est de nature physique.

D'après la littérature, la bande IR identifiée autour de 1060  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement du lien Si-O-Si, tandis que la bande de déformation autour de 470  $\text{cm}^{-1}$  représente les liens Si-O, Si-O-Fe et Si-O-Al, qui confèrent au chaze calciné une bonne activité photocatalytique [48].

Bande de déformation vers 470  $\text{cm}^{-1}$  représente l'anion de silicate  $\text{SO}_4^-$  [46].

Bande de déformation vers 470  $\text{cm}^{-1}$  représente Si-O et Si-O-Fe et Si-O-Al [46].



### 3.2 Conclusions :

Dans cette étude, nous avons testé deux catalyseurs dans la réaction de dégradation de la safranine en présence de la lumière solaire visible. Le premier catalyseur (15%Ni/MgO) a été synthétisé par la méthode de l'autocombustion et calciné à 500°C, tandis que le deuxième catalyseur est le résultat de la calcination d'une roche naturelle. Les catalyseurs ont été testés dans la photodégradation de la safranine par exposition au soleil, et les résultats obtenus sont les suivants :

La dégradation photocatalytique de la safranine en présence du photocatalyseur 15% Ni/MgO synthétisé par autocombustion est totale dans les conditions opératoires (C=10 ppm ; V=200 mL ; pH=6,5 ; T°=25°C ; m=20 mg) après 2 heures de réaction, grâce à la bonne porosité de ce catalyseur confirmée par une analyse MEB, ainsi qu'à la présence de la phase solide NiO-MgO (DRX) qui lui confère les propriétés d'un semi-conducteur.

La dégradation photocatalytique de la safranine en présence du photocatalyseur Chaze calciné est de 95% dans les conditions opératoires (C=10 ppm ; V=200 mL ; pH=8.5 ; T°=25°C ; m=20 mg) après 2 heures et 30 minutes de réaction. Ce résultat est attribué à la présence d'éléments chimiques qui confèrent des propriétés photocatalytiques, tels que Ti, Si, Mg... (analyse EDX). Ces éléments forment des oxydes après la calcination.

L'élimination de la safranine par adsorption sur le Chaze est de 98,5% dans les conditions opératoires (C=10 ppm ; V=200 mL ; pH=6,5 ; T°=25°C ; m=60 mg) après une heure et 30 minutes de réaction.

## Références bibliographique:

1. Slama, H.B., et al., *Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods*. Applied Sciences, 2021. **11**(14): p. 6255.
2. Pereira, L. and M. Alves, *Dyes—environmental impact and remediation*. Environmental protection strategies for sustainable development, 2012: p. 111-162.
3. Moradi, Z., S.Z. Jahromi, and M. Ghaedi, *Chapter 9 - Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis*, in *Interface Science and Technology*, M. Ghaedi, Editor 2021, Elsevier. p. 557-623.
4. Daniel FUES, C., Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 21 décembre 2022. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.
5. *Les colorants*. PHYSIQUE ET CHIMIE; Available from: <https://webphysique.fr/colorant/>.
6. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.
7. Nawel, K., *Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances*, in *Département de génie des procédés2012*, Université abdelhamid ibn badis mostaganem. p. 117.
8. Imène, F., « CONTRIBUTION A L'ÉLIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE, EN MILIEU HYDRIQUE : BLEU DE METHYLENE (BM), SUR DES MATERIAUX ARGILEUX MODIFIES », in *FACULTE DES SCIENCES EXACTES2016*, UNIVERSITE DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBES. p. 153.
9. *Phtalocyanine*. 2010; Available from: <http://www.chimie-analytique.wikibis.com/phtalocyanine.php>.
10. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, 2008, l'Université Paris-Est. p. 175.
11. Imane, L., *Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels*, in *Departement de chimie2021*, Université abou-bekr belkaid tlemcen. p. 151.
12. Scharff, J.-P. and R. Perrin, *Chimie industrielle*. Masson ed1995. 1160
13. Berradi, M., et al., *Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs*. Heliyon, 2019. **5**(11): p. e02711.
14. *Colorant naturel : définition*. Available from: <https://www.aquaportail.com/definition-3149-colorant-naturel.html>.
15. Ben Mansour, H. and L. Latrach Tlemcani, *Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires ?* Phytothérapie, 2009. **7**(4): p. 202-210.
16. Andersen, E.M.E., et al., *Oxidation-reduction and photophysical properties of isomeric forms of Safranin*. PLOS ONE, 2022. **17**(6): p. e0265105.
17. BAHIA, B., *CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DE QUELQUES POLLUANTS MINÉRAUX ET ORGANIQUES PAR ADSORPTION ET PHOTOCATALYSE* in *DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES*, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM. p. 197.
18. Benkaddour, B., *Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie)*, 2018, Université de Perpignan; Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem ....
19. KHAYRA, S.e.T., *Étude de l'efficacité d'épuration des eaux usées domestiques de l'oued de Bechar par l'utilisation du sable et les graines de Moringa oleifera Lam*, in *DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE2021*, UNIVERSITÉ ABOU-- BEKR BELKAID--TLEMEN. p. 129.
20. Bhagat, S.K., et al., *Comprehensive review on machine learning methodologies for*

- modeling dye removal processes in wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2023. **385**: p. 135522.
21. Katheresan, V., J. Kansedo, and S.Y. Lau, *Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(4): p. 4676-4697.
  22. Ameta, R., et al., *Chapter 6 - Photocatalysis*, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S.C. Ameta and R. Ameta, Editors. 2018, Academic Press. p. 135-175.
  23. Lacombe, S., et al., *La photocatalyse pour l'élimination des polluants*. Actualité chimique, 2007. **308**: p. 79.
  24. Akbari, A., et al., *Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments*. Inorganic Chemistry Communications, 2020. **115**: p. 107867.
  25. Kiwaan, H.A., et al., *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide*. Journal of Molecular Structure, 2020. **1200**: p. 127115.
  26. Khan, I., et al., *Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(5): p. 104364.
  27. *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*. 2011; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/la-photocatalyse-depollution-de-leau-ou-de-lair-et-materiaux-autonettoyants-6472/>.
  28. Degrave, R., *Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène: application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique*, 2015, INSA de Toulouse.
  29. *Adsorption : qu'est-ce que c'est ?* ; Available from: <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468/>.
  30. Kecili, R. and C.M. Hussain, *Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials*, in *Nanomaterials in Chromatography*, C.M. Hussain, Editor 2018, Elsevier. p. 89-115.
  31. Yang, H., et al., *Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO<sub>2</sub>/NiO nanomaterials*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**(1): p. 98-102.
  32. Chakrabarty, S. and K. Chatterjee, *Synthesis and Characterization of Nano-Dimensional Nickelous Oxide (NiO) Semiconductor*. J. Phys. Sci., 2009. **13**.
  33. Fuku, X., et al., *An electrochemically active green synthesized polycrystalline NiO/MgO catalyst: Use in photo-catalytic applications*. Materials Research Bulletin, 2018. **97**: p. 457-465.
  34. Nourozi, B., et al., *The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGA-mBJ*. Results in Physics, 2019. **12**: p. 2038-2043.
  35. Rey, V., *Propriétés et utilisations de l'argile verte*. Actualités Pharmaceutiques, 2017. **56**(565): p. 45-47.
  36. Valentin, J.L., et al., *Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite*. Applied Clay Science, 2007. **36**(4): p. 245-255.
  37. Varela, C.F., M.C. Pazos, and M.D. Alba, *Organophilization of acid and thermal treated sepiolite for its application in BTEX adsorption from aqueous solutions*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **40**: p. 101949.
  38. BAKHTIAR, A., *Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse*, 2022, L'UNIVERSITÉ DE LILLE ET L'UNIVERSITÉ USTO MB. p. 117.
  39. Stojanovic, B.D., A.S. Dzunuzovic, and N.I. Ilic, *17 - Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides*, in *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, B.D. Stojanovic, Editor 2018, Elsevier. p. 333-359.
  40. *Spectroscopie Comprendre l'essentiel sur la spectroscopie UV et ses applications*. Available from: [https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/Application\\_Browse\\_Laboratory\\_Analytcs/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html](https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytcs/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html).

41. Bentahar, Y., *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*, 2016, Comue Université Côte d'Azur (2015 - 2019) Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc).
42. BRIK, A., *ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE CONVERSION DE LONGUEUR D'ONDES A BASE DE MATERIAUX DOPES TERRES RARES EN VUE D'APPLICATION ENERGETIQUES*, in *Département de Chimie2021*, UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1. p. 131.
43. DJAIDJA, A., *Production d'hydrogene par reformage du methane en présence de systèmes catalytiques à base de Nickel, Magnesium et Aluminium* 2006, Université des sciences et de la technologie « Houari Boumediene »,.
44. Singh, S.D., et al., *Determination of band offsets at strained NiO and MgO heterojunction for MgO as an interlayer in heterojunction light emitting diode applications*. *Applied Surface Science*, 2016. **389**: p. 835-839.
45. Khan, M.M., D. Pradhan, and Y. Sohn, *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*. Vol. 101. 2017: Springer.
46. Soumia, Z., *Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie* in *Département des Sciences de la Matière2016*, Université 8 mai 1945 de Guelma.
47. Fatiha, M., *Adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen.*, 2017, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen UABT.
48. Borrajo, J., et al., *Influence of the Network Modifier Content on the Bioactivity of Silicate Glasses*. *Key Engineering Materials*, 2004. **254-256**: p. 23-26.
49. Wu, Z., et al., *Thermal Migration Behavior of Na+, Cu<sup>2+</sup> and Li+ in Montmorillonite*. *Minerals*, 2022. **12**: p. 477.