

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Appliquée

Thème

**Photodégradation du Bleu de Méthylène par Photocatalyse
en présence de NiO-MgO et NiO-MgO Encapsulé**

Présenté par : ASSOUMANE ILLO ABDOURAHAMANE

Soutenu le 27/06/2024, devant le jury composé par :

Mme Meriem Taleb	<i>Maitre-assistant A</i>	<i>USDBlida1</i>	Présidente
Mme Assia Bessi	<i>Maitre de conférences B</i>	<i>USDBlida1</i>	Examinatrice
Mme Nora Yah	<i>Maitre de conférences B</i>	<i>USDBlida1</i>	Promotrice

2023-2024

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la volonté qu'il m'a donnés durant toutes mes années d'études.

*J'exprime toute ma gratitude et mon estime à ma promotrice Mme **N. Yahi** maitre de conférences **USDBlida1** pour sa rigueur académique, ses encouragements sa disponibilité et surtout sa patience.*

*Un vif remerciement à **Mme Meriem Taleb** d'avoir accepté de présider le jury et à **Mme Assia Bessi** d'examiner ce travail.*

*Nos sincères remerciements et gratitude a **Mr Ait Yahia** (Chef de département chimie) à **l'université Saad Dahleb**, à Mme **Hamza K** responsable de la spécialité CHIMIE Appliquée, au professeur **Bal** à **l'université Saad Dahleb** pour ces encouragements et tous les enseignants de **l'université Saad Dahleb** en général, en particulier ceux du Département de Chimie.*

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail particulièrement le personnel des laboratoires pavillon 5.

Dédicaces

Je dédie

Ce travail :

À mes parents pour leurs patiences

À mes sœurs et mes frères

Ma famille et tous mes amis et connaissances

Liste des figures

Figure 1 : Pollution de l'eau.....	5
Figure 2 : Structure chimique azoïque[17].....	8
Figure 3 : Structure chimique indigoïde [16]......	8
Figure 4 : Structure chimique Anthraquinonique [18]......	9
Figure 5 : Structure chimique de triphénylméthanes [17]......	9
Figure 6 : Mécanisme de la photocatalyse [36]......	17
Figure 7 : Les différents procédés d'encapsulation [58]......	21
Figure 8 : Formation des capsules [60].	22
Figure 9 : Schémas de préparation des nanoparticules par auto-combustion [66]	26
Figure 10 : procédé l'encapsulation [67]......	Erreur ! Signet non défini.
Figure 11 : Capsules humides Capsules sèches (NiO-MgO En) NiO-MgOAT poudre...	33
Figure 12 : DRX du photocatalyseur NiO-MgO *	34
Figure 13 : Micrographies MEB-EDX sélectionnées NiO-MgO.....	35
Figure 14 : Microscopie électronique à balayage du NiO-MgO encapsulé avec une résolution de l'image de 500 μm	35
Figure 15 : Spectre d'analyse EDX de NiO-MgO et NiO-MgO En	37
Figure 16 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	39
Figure 17 : Cinétique d'adsorption pour NiO-MgO En et NiO-MgO non En	40
Figure 18 : Dégradation photocatalytiques du bleu de méthylène sur NiO-MgO non encapsulée	41
Figure 19 : Dégradation photocatalytiques du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé...	42
Figure 20 : Décoloration de la solution de bleu de méthylène par photocatalyse en présence de NiO-MgO encapsulé à pH=6.5, m=0.02g, [8ppm] et T=22C°	43
Figure 21 : Photodégradation du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé.....	44
Figure 22 : Cinétique de dégradation du	46
Figure 23 : Dégradation photocatalytiques du bleu de methylene sur NiO-MgO encapsulé non encapsulé	46
Figure 24 : Application de pseudo premier ordre à la photodégradaation du bleu de méthylène par NiO-MgO encapsulé	47
Figure 25 : Étude de la stabilité photocatalytique NiO-MgO encapsulé pour trois utilisations.	48

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [14].	7
Tableau 2 : Principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.	10
Tableau 3 : Les produits utilisés.	26
Tableau 4 : Composition chimique des éléments de NiO-MgO et NiO-MgO En	38
Tableau 5 : la courbe d'étalonnage	38
Tableau 6 : Variation des taux de dégradation en fonction de la concentration du bleu de méthylène sur NiO-MgO non encapsulé à pH=6.5, Concentration (5 ppm, 8 ppm et 10 ppm) T=22C° au bout de 225minute.	41
Tableau 7 : Variation des taux de dégradation en fonction de la concentration du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé à pH=6.5, Concentration (5ppm,8ppm et 10ppm) T=22 C° au bout de 225minute.	43
Tableau 8 : Variation des Taux de dégradation en fonction de la masse de photodégradation du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé à pH=6.5, C0= 8ppm, m= (0.01 ,0.02 et 0.04g) T=22C°.	44
Tableau 9 : Valeurs maximales d'élimination du Bleu de méthylène par NiOMgO encapsulé et non encapsulé.	45
Tableau 10 : Constante cinétique de pseudo premier ordre de la photodégradation sur NiO-MgO encapsulé.	47

Résumé

Cette étude a pour objectif de préparer des capsules à partir des nanoparticule NiO-MgO et de l'alginate. L'efficacité photo-catalytique du matériau a été évaluée par la dégradation d'un colorant cationique « bleu de méthylène » issu de l'industrie textile sous les rayons solaires. La caractérisation des capsules obtenues a été effectué par différentes analyses à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'étude paramétrique de la concentration initiale suivant les condition (Co=8ppm, m=0.02g pH=6.5 T=25 C) a montré un taux de décoloration plus élevée où l'élimination est de 63.06% avec NiO-MgO encapsulé. En outre l'étude cinétique a montré que le pseudo premier ordre décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux pour le système considéré.

Les tests de réutilisation avec NiO-MgO encapsulé a donné une bonne stabilité photo catalytique dans la décoloration du bleu de méthylène sous les rayons solaires après trois (03) utilisations.

Mots clés : Photocatalyse, Capsules, Alginate de sodium, NiO-MgO , Bleu de méthylène.

Abstract:

This study aims to prepare capsules from a NiO-MgO nanoparticle and alginate. The photocatalytic efficiency of the material was evaluated by the degradation of a cationic dye "methylene blue" from the textile industry under solar rays. The characterization of the capsules obtained was carried out by different analyses, namely, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The parametric study of the initial concentration following the conditions (Co=8ppm, m=0.02g pH=6.5 T=25 C) showed a higher decolorization rate where the elimination is 63.06% with encapsulated NiO-MgO. Furthermore, the kinetic study showed that the pseudo first order satisfactorily describes the experimental results for the system considered.

Reuse tests with encapsulated NiO-MgO gave good photocatalytic stability in the decolorization of methylene blue under solar rays after three (03) uses.

Key words: Photocatalysis, capsules, sodium alginate, NiO-MgOAT, methylene blue.

Arabe :

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير كبسولات من جسيمات النانو NiO-MgO والجينات. تم تقييم كفاءة التحفيز الضوئي للمادة من خلال تحلل الصبغة الكاتيونية "الميثيلين الأزرق" من صناعة النسيج تحت الأشعة الشمسية. تم إجراء توصيف الكبسولات التي تم الحصول عليها من خلال تحليلات مختلفة، وهي حيود الأشعة السينية ((XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM). أظهرت الدراسة البارامترية للتركيز الأولي بعد الظروف (Co=8ppm، m=0.02g pH=6.5 T=25 C) معدل إزالة اللون أعلى حيث يكون الإزالة 63.06% مع NiO-MgO المغلف. علاوة على ذلك، أظهرت الدراسة الحركية أن الترتيب الأول الزائف يصف بشكل مرض النتائج التجريبية للنظام قيد النظر. أعطت اختبارات إعادة الاستخدام باستخدام NiO-MgO المغلف ثباتًا تحفيزيًا جيدًا في إزالة لون أزرق الميثيلين تحت الأشعة الشمسية بعد ثلاثة (03) استخدامات.

Sommaire

<i>Remerciements</i>	i
<i>Dédicaces</i>	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Résumé	v
Sommaire	vi
Listes d'abréviations	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I :	4
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. La pollution	5
I.1. Introduction :	5
I.1.2. Définition :	5
I.1.3. Les principales sources de pollution	5
I.1.4. Les différents types de polluant	6
I.1.5. Polluants organiques	6
I.2. Les colorants	6
I.2.1. Introduction	6
I.2.2. Définition	7
I.2.3. Classification des colorants	7
I.2.3.2. Groupement chromophores	8
I.2.3.2.1. Les colorants azoïques	8
I.2.3.2.2. Les colorants indigoïdes	8
I.2.3.2.3. Les colorants anthraquinoniques	8
I.2.3.2.4. Les colorants triphénylméthanés	9
I.2.4. Domaine d'utilisation et application des colorants [19] :	9
I.2.5. Le bleu de méthylène	10
I.2.5.1. UTILISATIONS DU BLEU DE METHYLENE	10
I.2.6. Toxicité des colorants	11
I.3. Les différentes techniques de dépollution	11
I.3.1. Méthodes biologiques	11
I.3.2. Méthodes physiques	12

I.3.2.1. Procédés membranaires	12
I.3.2.2. L'adsorption	12
I.3.2.2.1. Introduction	12
I.3.2.2.2. Adsorption physique	13
I.3.2.2.3. Adsorption chimique	13
I.3.2.2.4. Cinétique d'adsorption	13
I.3.2.2.5. Facteurs influencent l'équilibre de l'adsorption	14
I.3.2.2.6. Désorption	14
I.3.3. Les techniques d'oxydation avancées (TOAs)	14
I.3.3.1. La photocatalyse	15
I.3.3.2. Procédé photocatalyse	15
I.3.3.3. Principe	16
I.3.3.4. Les semi-conducteur	17
I.3.3.5. Les paramètres influençant la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène	18
I.4. Les sources lumineuses	19
I.4.1. La lumière créée par une lampe	19
I.4.2. La lumière solaire	19
I.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	20
I.5.1. Les avantages de la photocatalyse [52]	20
I.5.2. Les inconvénients de la photocatalyse:	20
I.6. Généralité sur l'encapsulation	20
I.6.1. Définition de l'encapsulation :	21
I.6.2. Procédé d'encapsulation	21
I.6.3. La gélification des gouttes	22
I.6.4. Intérêt de l'encapsulation :	23
CHAPITRE II	24
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	24
II. Introduction :	25
II.1. Préparation des photocatalyseurs	25
II.1.1. La méthode par auto-combustion NiO-MgO	25
II.1.2. Synthèse du photocatalyseur NiO-MgO	26
II.2. Caractérisations des photocatalyseurs	28
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.	28

II.3. Teste photocatalytique	29
II.3.1. Préparation des solutions	29
II.3.2. Les expériences d'adsorption.....	29
II.3.3. Dégradation photocatalytique sous lumière solaire.....	30
II.3.4. Loi de Beer -Lambert	30
CHAPITRE III	32
RÉSULTATS ET DISCUSSION	32
III. Résultat de synthèses des catalyseurs	33
III.1. Résultat de synthèses de NiO-MgO	33
III.2. Caractérisation des photocatalyseurs	33
III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.	35
III.3. Dégradation photocatalytique du colorant.....	38
III.3.1. Tracé de la courbe d'étalonnage	38
III.3.2. Test photocatalytique sur bleu de méthylène NiO-MgO	39
III.3.2.1. Estimation du temps d'adsorption.....	39
III.4. Paramètres influençant la photodégradation du colorant	40
III.4.1. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène.....	40
III.4.1.1. NiO-MgO non encapsulée	41
III.4.1.2. NiO-MgO Encapsulé	42
III.4.2. Effet de la masse de NiO-MgO encapsulé sur la photo-dégradation de bleu de méthylène	43
III.5. Adsorption-photodégradation du bleu de méthylène	45
III.6. Ordre cinétique de la réaction de dégradation du bleu de méthylène	46
III.7. Réutilisation.....	48
CONCLUSION GÉNÉRALE	49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

Listes d'abréviations

AT : Auto-combustion	(°) : Degré
En : Encapsulé	Ni : nickel
ABS : Absorbance	mn : Minute
ppm : Partie Par million	um : Micromètre
NiO : Oxyde de Nickel	ml : Millilitre
nm :Nanomètre	% : Pourcentage
MgO : oxyde de magnésium	ρ_{exp} : Masse volumique expérimentale.
Mg : magnésium	h : Heure
Na : Sodium	C₀ : Concentration initiale du colorant (mg/l).
Ca : calcium	M : Masse molaire
Cl : chlorure	Å : Angström
BM : bleu de méthylène	θ : Angle de Bragg g
BV : le bond de valence	C : Celsius
BC : la band de conduction	m : Mètre
E : énergie	e - : électron
Ev : électron volte	C₆₄H₁₂₄O₂₆ : Tween 80
POA : procédée d'oxydation avancée	Eg : énergie de gap
H+ : les lacunes électroniques	
EDX : Spectroscopie dispersive de Rayon	
MEB : Microscope électronique à balayage	
ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹).	
C₂H₅ NO₂ : Acide Citrique	
Ni(NO₃)₂.H₂O : Nitrate de Nickel	
Mg(NO₃)₂.6H₂O ; Nitrate de Magnésium	
Kapp : concentration en solution du colorant (mg/L)	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, les rejets des déchets industriels urbains dans l'environnement prennent des proportions inquiétantes et affecte dangereusement la condition de vie. Ces substances indésirables déverser dans l'eau sans aucun traitement préalable qui en dégrade sa qualité ; ainsi survient le phénomène de la pollution. En suivant leur cycle dans l'environnement, on les retrouve dans les sols, les eaux et dans l'atmosphère. Ils peuvent se retrouver alors chez l'homme à partir de la chaîne alimentaire ou par exposition. Toutefois ; l'origine de la pollution des eaux se manifeste généralement sous quatre formes principales : Organique, microbiologique, toxique et enfin d'origine minérale. Parmi les formes citer si dessus la pollution organique est la fraction la plus importante, elle peut être considérée comme résultante de diverses activités (urbaines industrielles et rurales). Chacune de ces activités rejette des composés spécifiques biodégradables ou pas [1]. Certains de ces produits comme les colorants qui sont des composés organiques très utilisés dans de nombreuses industries (textiles, papeteries, tanneries, agroalimentaires, pharmaceutiques etc) présents dans tous les milieux environnementaux, menacent la santé publique. Le bleu de méthylène un colorant cationique le plus couramment utilisé dans différents domaines tel que l'art dentaire, l'industrie des colorants pour la teinture du coton, du bois et du papier ect. Par conséquent la plupart des colorants présents dans les eaux engendre des effets graves pour la santé en raison de leur toxicité qui se développe par bioaccumulation dans les organismes [2].

Pour faire face à ce fléau des nombreuses techniques sont disponibles tel que les techniques physiques, chimiques et biologiques. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation l'ozonation et l'adsorption. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation des dérivés [3]. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques plus efficaces et moins coûteuses. Parmi ces techniques, on trouve et les techniques d'oxydation avancées. La photocatalyse hétérogène, une technique d'oxydation avancée, est considérée comme l'une des options les moins coûteuses pour minéraliser les composés organiques dans l'eau contaminée par les colorants [4]. Par conséquent, l'évolution de la nanotechnologie et la science des matériaux ont permis la création de nombreuses nanoparticules innovantes. Les industriels voient dans ces nanoparticules la solution à de nombreux défis environnementaux, car elles ont des propriétés physicochimiques remarquables par rapport aux matériaux

massifs. Les nanoparticules tel que , NiO-MgO fait partis des produits phares de la variété des nanomatériaux grâce à ces propriétés physico-chimique exceptionnel et caractéristique semi-conducteur [5].

À cet effet, l'utilisation reste limitée par une mise en œuvre difficile en raison des petites particules qui se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent une fois introduit. L'encapsulation du photocatalyseur au sein des billes d'alginate permet de pallier ce problème, puisqu'ils ne seront pas dispersés dans l'effluent et pourront être extraits facilement et même réutiliser.

L'objectif de cette étude est l'élimination des polluants organiques, en l'occurrence le bleu de méthylène par la technique photocatalyse en présence des deux catalyseurs ; NiO-MgO préparé par auto-combustion noté NiO-MgO **et** NiO-MgO encapsulé (NiO-MgO En).

Ce travail est structuré en trois parties :

- La première partie est consacrée à la bibliographie dans laquelle sont introduites la pollution, les colorants et les techniques de dépollution.
- La deuxième partie décrit le matériel utilisé, les procédures expérimentales, la synthèse et caractérisation de photocatalyseur.
- La troisième partie comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. La pollution

I.1. Introduction :

L'eau est une ressource précieuse et essentielle à la vie. Elle joue un rôle fondamental dans le développement social. En effet, l'intensification de l'industrie, de l'agriculture et l'urbanisation ont conduit à la pollution de divers types de ressources en eau. Ainsi, malgré son abondance, la pollution menace directement toutes les utilisations de l'eau. À cet effet, l'utilisation des stations d'épuration est le moyen irredoutable pour remédier à ces effluents car le secteur industriel, composé de plusieurs usines, était l'objectif initial ; en raison du fait que ces industries sont responsables d'émissions de polluants qui peuvent entraîner une diminution de la biodiversité [6].

I.1.2. Définition :

La pollution de l'eau se réfère à la présence indésirable de substances nocives, telles que des polluants chimiques, des déchets industriels, des agents pathogènes ou des matières organiques en excès, altérant la qualité de l'eau et pouvant avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine [7].



Figure 1 : Pollution de l'eau

I.1.3. Les principales sources de pollution

Les principales sources de pollution de l'eau sont :

Les eaux usées urbaines : Les eaux résiduaires urbaines proviennent principalement des activités domestiques où les populations génèrent des eaux usées. Ces effluents se composent d'un mélange d'eaux renfermant des déjections humaines [8].

Les déchets agricoles : Lorsque les engrais chimiques et les pesticides sont utilisés en quantités excessives et importantes, ils peuvent engendrer des effets sur l'environnement ; ils peuvent directement contaminer et polluer l'environnement [9].

Les rejets industriels : Au fil des années, de nombreuses installations industrielles ont été créées dans le but de fabriquer des produits innovants répondant aux besoins humains. Les rejets industriels peuvent engendrer des pollutions organiques, chimiques ou physiques, entraînant une altération des niveaux de clarté et d'oxygénation de l'eau. Ces effluents sont également responsables de l'augmentation de certains éléments dans la chaîne alimentaire [10].

I.1.4. Les différents types de polluants

On dénombre plusieurs types de polluants qui sont : polluant chimique ; polluants microbiologiques, polluants organiques, polluants physiques. Dans le cadre de notre étude on s'intéresse uniquement aux polluants organiques.

I.1.5. Polluants organiques

Les polluants organiques représentent la majeure partie des effluents toxiques en introduisant dans l'environnement des substances organiques provenant de diverses sources telles que l'industrie (textile, tanneries, papeterie, les plastiques, agroalimentaires etc...) utilisent de grandes quantités d'eau pour colorer leurs produits cela engendre de grandes quantités d'eaux usées et colorées [11].

I.2. Les colorants

I.2.1. Introduction

Depuis les débuts de l'humanité, les colorants ont été intégrés dans quasiment tous les aspects de notre vie quotidienne. L'homme se servait des pigments des "terres colorées", puis il a découvert ceux issus des fibres végétales et animales. Avant 1956, ces substances provenaient principalement de sources naturelles. Actuellement, on utilise fréquemment des colorants à travers le monde pour teindre une multitude de nos objets (l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de fabrication des pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries). L'industrialisation et le progrès ont conduit à l'émergence de nombreux colorants synthétiques sur le marché, remplaçant complètement leurs homologues naturels [12]. Nous ne réalisons souvent pas que les vêtements que nous portons, confectionnés à partir de fibres textiles colorées par divers procédés de teinture, contribuent à une pollution

croissante et potentiellement dangereuse pour l'homme. Ces colorants synthétiques, représentent une catégorie étendue de composés chimiques. Leur libération dans l'environnement entraîne une pollution et provoque des problèmes écologiques.

I.2.2. Définition

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments (en tant qu'additifs alimentaires), les matières plastiques. Il est définie aussi comme une substance qui présente deux propriétés distinctes et indépendantes : la couleur et la capacité à adhérer à un support, comme un textile. Ces composés organiques ont la capacité d'absorber des radiations lumineuses spécifiques dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) et de réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires, ce qui fait qu'ils sont utilisés dans l'industrie textile [13].

I.2.3. Classification des colorants

La classification des colorants s'effectue selon les groupes chromophores et auxochromes [12].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [14].

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électron

I.2.3.1. Groupement auxochromes

Cette catégorie de colorants inclut les colorants acides ou anioniques, ainsi que les colorants basiques ou cationiques. Elle est basée sur le mode utilisation et d'application de la couleur. Les utilisateurs l'apprécient davantage car ils ont connaissance des informations concernant la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres et la nature de sa fixation. Ce genre de colorant comprend les colorants directs en

cuves, les colorants mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés [15].

I.2.3.2. Groupement chromophores

Les classifications des colorants reposent sur les structures chimiques et sur les méthodes d'application sur divers substrats [16].

I.2.3.2.1. Les colorants azoïques

Un colorant azoïque est un composé chimique qui comporte deux groupes hydrocarbonés reliés par deux atomes d'azote. Les colorants azoïques se distinguent par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) qui relie deux groupements alkyles ou aryles. Les colorants azoïques représentent la majorité des colorants utilisés dans les industries alimentaires. Ils sont très utilisés car ils sont bon marché et plus stables que la plupart des colorants naturels [17].

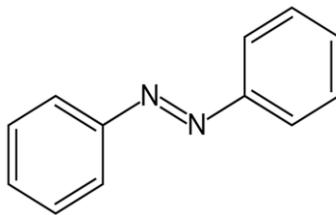


Figure 2 : Structure chimique azoïque[17]

I.2.3.2.2. Les colorants indigoïdes

Adolf van Bayer a réalisé la première synthèse de l'indigo en 1882. Les indigoïdes tirent leur structure de l'indigo, un pigment extrait de l'indigotier. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [16].

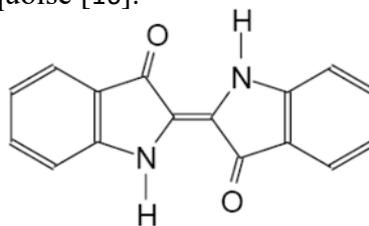


Figure 3 : Structure chimique indigoïde [16].

I.2.3.2.3. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques, considérés commercialement comme les plus significatifs après les colorants azoïques, ont une formule générale dérivée de l'anthracène. Celle-ci indique que le chromophore est un noyau quinone auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amino [18].

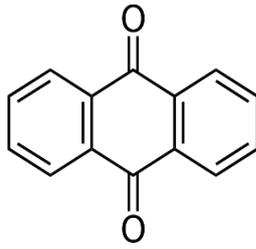


Figure 4 : Structure chimique Anthraquinonique [18].

I.2.3.2.4. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés sont constitués de hydrocarbures avec trois cycles phényle liés à un carbone central. Ces colorants permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leur coloration est intense, ce qui leur a permis de conserver une certaine valeur commerciale malgré qu'actuellement, ces colorants sont moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques [17].

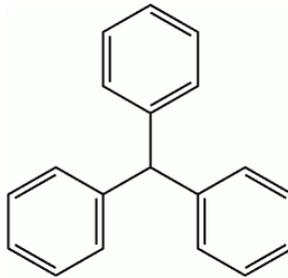


Figure 5 : Structure chimique de triphénylméthanés [17].

I.2.4. Domaine d'utilisation et application des colorants [19] :

Les colorants sont utilisés dans divers secteur tel que :

Dans l'industrie des matières plastiques (pigment)

Dans l'industrie du bâtiment : peinture (pigment), matières de construction, céramiques.

Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du textile à usage médical).

Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)

Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).

Dans l'imprimerie (encres, papier).

Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

Ils sont utilisés dans les domaines alimentaire tels que :

La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.

La liquéfié telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....

La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.

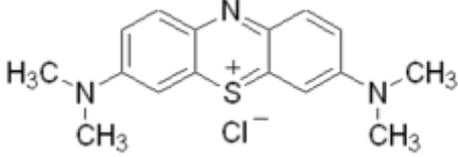
La siroperie et la limonadière.

La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

I.2.5 Le bleu de méthylène

Bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool Le colorant cationique bleu de méthylène est largement employé dans divers secteurs tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants pour la teinture du coton, du bois et du papier [20].

Tableau 2 : Principales propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Dénomination	Bleu de methylene
Formule brute	C16H18N 3ClS
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	319.85
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	40
Point de fusion (°C)	180
Famille Colorant	Basique
λ max (nm)	665
T° ébullition	100 °C
Masse volumique	1.52 g/cm ³ (20 °C)

I.2.5 .1. UTILISATIONS DU BLEU DE METHYLENE

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines :

- Utilisé comme indicateur coloré redox, le bleu de méthylène présente une forme oxydée bleue et une forme réduite incolore, notamment dans l'expérience de la bouteille bleue.
- Il est employé comme colorant histologique, teintant le collagène des tissus en bleu, et peut rester sur la peau pendant plusieurs semaines, justifiant son utilisation comme encre alimentaire pour les viandes.
- Le bleu de méthylène est également utilisé pour évaluer la dureté de l'eau en degrés hydrotimétriques.

- En médecine, il sert de marqueur pour tester la perméabilité de structures telles que les trompes utérines et est utilisé en cas d'urgence pour traiter les blessures graves. Il agit aussi comme antidote à l'ifosfamide lors de chimiothérapie anti-cancéreuse pour prévenir les convulsions liées à la neurotoxicité.
- Il est largement utilisé pour contrer la méthémoglobinémie.
- L'ingestion de bleu de méthylène peut colorer l'urine et les selles.
- Il peut également être utilisé comme antiseptique, notamment en aquariophilie, ou pour le traitement complémentaire des plaies superficielles, bien que son efficacité antimicrobienne réduite l'ait fait progressivement abandonner dans le domaine médical humain.
- Associé à un laser spécifique, il est utilisé dans les traitements dentaires pour soigner et éliminer des poches parodontales [21].

I.2.6. Toxicité des colorants

L'industrie textile joue un rôle crucial dans l'économie mondiale, avec une croissance considérable ces dernière année cela augmente une hausse de la pollution environnementale, principalement due à la libération importante des effluents liquides. Presque 10 à 15% des colorants sont rejetés dans l'environnement constituant ainsi un facteur de risque considérable pour l'environnement et la santé publique [22]. Les colorants azoïques fait partis des efflues les plus toxiques, plusieurs investigations ont démontré l'effet carcinogène pour l'homme à cause de la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique. En 1895, une hausse des cas de cancer de la vessie a été constatée parmi les travailleurs de l'industrie textile en raison de leur exposition prolongée aux colorants azoïques. L'absorption de ces composés peut se faire par voie cutanée, par inhalation de poussière et éventuellement par ingestion. Souvent, ces colorants sont susceptibles de provoquer des irritations cutanées et des affections dermatologiques [23].

I.3. Les différentes techniques de dépollution

I.3.1. Méthodes biologiques

Ces méthodes exploitent l'action de certaines bactéries pour éliminer les substances polluantes des eaux résiduaires. La dégradation des polluants organiques en composés moins toxiques ou la minéralisation de ces molécules ne sera possible que lorsque ces molécules ont un niveau minimal de biodégradabilité et une faible toxicité. Les processus biologiques

varient selon qu'il y ait ou non de l'oxygène (aérobie) ou non (anaérobie). La méthode la plus répandue consiste à utiliser des boues activées. Le coût élevé du traitement de boue et son inefficacité face aux effluents concentrés ou contenant des substances bio-résistantes restreignent ce procédé [24].

I.3.2. Méthodes physiques

I.3.2.1. Procédés membranaires

Ces procédés incluent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Dans ces méthodes, l'effluent traverse une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, afin de réduire un perméat purifié et un concentré qui retient les impuretés organiques. La nano filtration et l'osmose inverse sont les deux procédés les plus appropriés pour réduire partiellement la couleur et les petites molécules organiques, mais l'osmose inverse demeure la méthode la plus couramment utilisée [25]. Dans le domaine du traitement des bains de teinture de colorants réactifs, la nano filtration joue un rôle essentiel en tant que filtre moléculaire, tandis que la microfiltration permet de retenir les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran ». Leur utilisation restreinte nécessite des investissements considérables en capitaux, et le retraitement du concentré est même jusqu'à 6 fois plus coûteux que celui de l'effluent originel.

I.3.2.2. L'adsorption

I.3.2.2.1. Introduction

L'augmentation des déchets polluants des eaux, sous diverses formes, a entraîné plusieurs effets néfastes sur la faune, la flore et même sur les êtres humains. À cet effet, les scientifiques se sont focalisés sur le développement de plusieurs techniques visant à réduire ou éliminer les polluants solubles de l'eau.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui s'effectue par la modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un procédé de traitement très efficace pour éliminer divers composés toxiques présents dans l'environnement. Le principe de l'adsorption est basé sur la capacité d'un solide de fixer des molécules d'un gaz ou liquide sur sa surface. Les molécules adsorbées sont les adsorbats et le solide l'adsorbant. La surface de l'adsorbant est composée des surfaces externes et internes. Plus le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant est important, plus sa surface est importante. Actuellement, l'adsorption est devenue une méthode largement utilisée pour

purifier et séparer des substances indésirables [26]. Toutefois, l'adsorption est aussi utilisée pour éliminer les matières colorantes, odorantes, des ions métalliques et la récupération des gaz.

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.3.2.2.2. Adsorption physique

L'adsorption physique, également appelée physisorption est l'adsorption la plus fréquente, la plupart des procédés d'adsorption séparatives sont fondés sur ce principe.

L'adsorption physique est un phénomène réversible, ce qui signifie que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées diminuant la pression ou en augmentant la température. Ce processus se manifeste par l'adsorption de molécules sur plusieurs couches (multicouche), avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [27].

Les interactions entre les molécules du soluté et la surface du solide sont assurées grâce aux forces électrostatiques telles que les dipôles, les liaisons hydrogène ou les forces de Van der Waals [28].

La physisorption se caractérise par sa rapidité et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées.

I.3.2.2.3. Adsorption chimique

L'adsorption chimique, connue sous le nom de chimisorption est un phénomène irréversible, lente et très spécifique, ce qui entraîne la modification des molécules adsorbées. L'adsorption chimique met en jeu des énergies d'attraction très importantes, ce qui conduit à des chaleurs d'adsorption élevées, parfois proches des énergies de liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbé et l'adsorbant [29].

I.3.2.2.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit comment la quantité adsorbée varie en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé. La vitesse d'adsorption d'un soluté dans une solution est influencée par divers facteurs tels que la nature de l'adsorbant, de l'adsorbé et la vitesse d'agitation du milieu.

Son étude a montré que l'adsorption des adsorbats est rapide sur un solide non poreux, et atteignant l'équilibre en quelques minutes. Tandis que l'adsorption sur un solide poreux est significativement plus lente [30].

Les quatre étapes suivantes permettent d'adsorber les molécules de solutés initialement présentes en solution sur des adsorbants poreux en fonction du temps.

- Le transport des solutés de la solution jusqu' à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant « diffusion externe ».
- Le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieure de la particule de l'adsorbant ; - la diffusion des solutés à l'intérieur des pores « diffusion intra-particulaire ».
- La réaction (physique ou chimique) des solutés dans la surface interne de l'adsorbant « réaction de surface » [31].

I.3.2.2.5. Facteurs influencent l'équilibre de l'adsorption

L'équilibre entre un adsorbant et un adsorbat au cours d'une adsorption dépend des facteurs tels que :la surface spécifique, le pH, la température, la porosité, la polarité, et la nature de l'adsorbant [32].

I.3.2.2.6. Désorption

A l'instar de la première étape qui est l'adsorption, la dernière étape est la désorption. Au cours de cette étape la molécule produite quitte la surface du catalyseur vers le milieu ambiant. Le produit peut alors être entrainer par le flux gazeux par exemple pour subir d'autre opérations (comme séparation purification) c'est le cas dans les procédés continus. Il peut aussi rester dans le mélange réactionnel le reste du temps en attendant l'arrêt de la manipulation, c'est le cas du procédé de type batch(discontinus).

I.3.3. Les techniques d'oxydation avancées (TOAs)

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés d'oxydation physico chimique permettant la dégradation des composés organiques, inorganiques en de petites entités inoffensives [33].La radiolyse, la sonolyse, le procédé Fenton ou Photo-Fenton, l'ozonation et la photocatalyse sont les principales techniques d'oxydation avancées (TOAs).Ces techniques serrent en l'utilisation d'une interface oxydante ou des radicaux

(hydroxydes, peroxydes, superoxydes) comme oxydants primaires pour éliminer de molécules organiques en solution

aqueuse ou dans un solvant [34]. Parmi les techniques d'oxydation avancées, la photocatalyse a fait plus l'objet de nombreuses investigations et des applications. En générale, ces techniques d'oxydation avancée s'effectuent à température et pression ambiante.

I.3.3.1. La photocatalyse

La photocatalyse est le processus au cours du quels un catalyseur ou un semi-conducteur est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) tout en générant des agents d'oxydant capables de dégrader des molécules organiques.

La photocatalyse hétérogène nécessite l'implication des photo-réactions qui se produisent à la surface de catalyseur solide. L'activation du photo-catalyseur se déroule en trois étapes :

- L'absorption des photons par le photo-catalyseur ;
- Création de paires électron/trou photo-induites dans le photo-catalyseur ;
- Migration des paires électron/trou vers la surface du photo-catalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant atteindre la surface [35].

I.3.3.2. Procédé photocatalyse

La photocatalyse consiste à activer un semi-conducteur en l'exposant a la lumière, ce qui le pousse à absorber les photons ayant une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite ($E_g < h\nu$). Cette absorption génère des paires électron-trou, où un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction [36].

Le processus de la photocatalyse est le suivant [37] :

- Adsorption à la surface du catalyseur ;
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées) ;
- Réduction des trous-électrons (réaction chimique) ;
- Désorption et diffusion vers le milieu liquide des nouveaux produits de la réaction de dégradation.

I.3.3.3. Principe

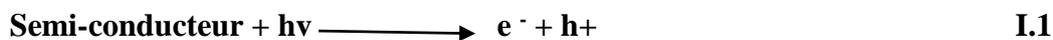
Le mécanisme de dégradation par la photo catalyse se décrit par les étapes suivantes :

Adsorption à l'obscurité :

L'adsorption des réactifs à la surface du photo-catalyseur est de trouver un équilibre entre l'adsorption et la désorption afin de déterminer la quantité adsorbée. Cette étape revêt une grande importance car le processus de dégradation se déroule à la surface du semi-conducteur, ce qui peut avoir un impact sur l'absorbance des photons et/ou modifier les caractéristiques de surface du solide [38].

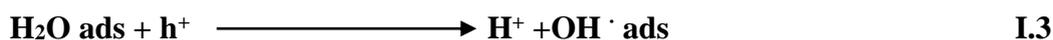
Activation du semi-conducteur :

L'activation d'un semi-conducteur par photocatalyse est basée sur l'absorption d'irradiations naturelles ou artificielles dont l'énergie dépasse ou égale l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Quand les photons excitent le semi-conducteur, un électron est photo-libéré en passant de l'orbitale occupée la plus haute énergie de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie de la bande de conduction (BC). Une paire d'électrons-trou (e^-/h^+) est créée dans le matériau lors de cette transition [39].

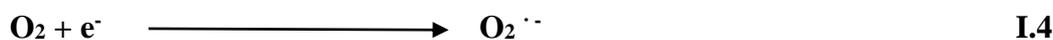


Réactions d'oxydoréductions :

Le trou h^+ peut réagir avec des molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur et produire des radicaux hydroxyles. Le solide acquiert des caractéristiques oxydoréductrices grâce au trou d'oxydation (Figure 2), ce qui provoque des réactions avec les polluants adsorbés sur la surface du photo-catalyseur. Ces organismes adsorbés sont soumis à des réactions d'oxydoréduction qui entraînent la formation de différents radicaux [38].



A leur tour l'électron présent dans la bande de conduction peut réagir avec le O_2 adsorbé sur la surface du photocatalyseur pour former le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot -}$) selon la réaction suivante [40] :



Cette réaction dépend de la concentration en oxygène dissous et empêche la recombinaison e^-/h^+ qui est un facteur limitant de la réaction photocatalytique [38].

En fin, le polluant « P » (molécules organiques) peut ainsi déclencher la dégradation oxydante, qui peut conduire à une minéralisation complète [41,42].



Le facteur limitant l'efficacité du traitement par la photocatalyse hétérogène est la recombinaison électron / trou [42].

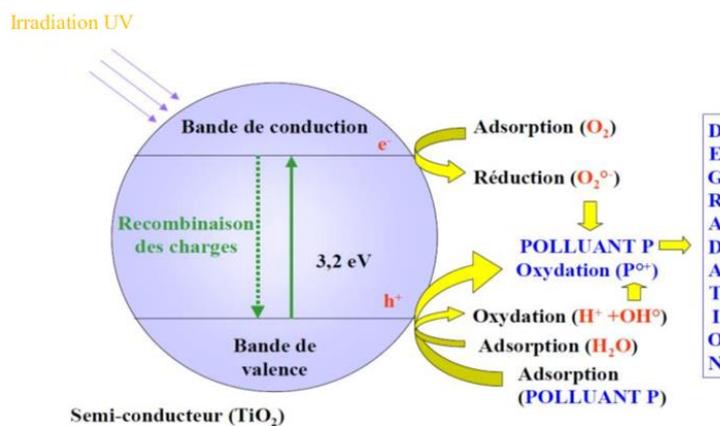


Figure 6 : Mécanisme de la photocatalyse [36]

I.3.3.4. Les semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont largement présents dans notre vie quotidienne et jouent un rôle essentiel. Généralement ils sont des solides cristallins dont la conductivité électrique diffère en fonction des paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant la surface de ces matériaux. Aujourd'hui, ils représentent des solutions potentielles aux défis environnementaux tels que le changement climatique, la pollution de l'air et de l'eau. Les semi-conducteurs de la photocatalyse hétérogène sont divisés en deux groupes, les oxydes métalliques tels que : TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , ...etc., et des calcogènes CdS , CdSe , CdTe , ZnS , ZnSe , PbS et HgS . Le choix du photocatalyseur dépend de sa résistance à la corrosion photochimique, de sa stabilité, de sa non-toxicité et de la largeur de sa bande interdite,

idéalement entre 2,2 et 3,8 eV. Cependant, cette largeur de bande interdite nécessite la lumière du soleil ou des rayons ultraviolets [43].

I.3.3.5. Les paramètres influençant la vitesse de réaction en photocatalyse hétérogène

L'efficacité d'un photocatalyseur hétérogène dépend de divers paramètres tel que : [44].

- **La masse du catalyseur**

Dans le domaine des faibles concentrations, la vitesse de dégradation photocatalytique est directement liée à la quantité de photocatalyseur. Toutefois, dès une certaine valeur, la vitesse de réaction devient autonome par rapport à la masse du photocatalyseur.

- **La longueur d'onde**

La vitesse de réaction est en fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite [45].

- **Le pH**

Le pH joue un rôle essentiel dans la vitesse de réaction photocatalytique et peut influencer le taux de radical hydroxyle présent à la surface du photocatalyseur. Dans ces conditions, le pH a un impact considérable sur la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés.

- **La concentration initiale du polluant**

La concentration optimale dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. Elle correspond à la quantité optimale du photocatalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour les concentrations les plus élevées du photocatalyseur, la quantité de sites actifs augmente, mais la pénétration de la lumière diminue en raison de l'effet d'écran qui masque une partie de la surface photosensible [46].

- **Influence de l'intensité lumineuse**

J.M. Herrmann et al [47] ont montré qu'il existe une relation entre la vitesse de la réaction de dégradation photo-catalytique et l'intensité lumineuse reçue par le catalyseur [48]. Cette relation est définie par l'équation suivante : $r = KI^n$ Où r : est la vitesse de la réaction ; I : l'intensité lumineuse ; K : la constante de la réaction I^n : l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité. Plusieurs auteurs [47] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du

processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = KI^{0,5}$), puis varie en fonction de $I^{0,5}$ ($v = K I^{0,5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = I^{0,0}$) [49].

- **Influence de la température**

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20°C et 80°C, à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitant, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température. La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température [50].

I.4. Les sources lumineuses

Les principales sources lumineuses qui sont largement utilisées dans la photocatalyse [51] :

- La lumière créée par une lampe (artificielle) ;
- La lumière solaire (naturelle).

I.4.1. La lumière créée par une lampe

La source de la lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation :

I.4.2. La lumière solaire

Elle représente une source d'énergie renouvelable et gratuite. Le procédé photocatalytique se basant sur l'utilisation de cette source d'énergie est beaucoup plus économique que celui utilisant la lumière artificielle émise par les lampes. Le soleil est un champ de radiations lumineuses qui s'étendent de 300 à 1100nm correspondant à des intensités radiales variables dont le maximum se situe entre la région 450 et 480nm. Les

rayons solaires se divisent en trois, les rayons infrarouges, les rayons visibles et les rayons ultra-violet qui présentent 5% de rayons solaires.

I.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

I.5.1. Les avantages de la photocatalyse [52]

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Possibilité d'exécution à température ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Régénération du catalyseur assurant la durabilité du procédé.
- Dégradation efficace des composés organiques.

I.5.2. Les inconvénients de la photocatalyse:

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique [53].

I.6. Généralité sur l'encapsulation

C'est en 1931 que Bungenburg de Jong et Kaas ont découverts la coacervation qui est un phénomène physique qui permet de réaliser des systèmes colloïdaux, ce processus est basé sur l'utilisation d'une enveloppe de gélatine, c'est ce qui a permis d'effectuer les premières essais d'encapsulation. Des lors, l'industrie pharmaceutique a développé plusieurs autres matériaux de revêtement et beaucoup d'autres méthodes d'encapsulation. Aujourd'hui, les applications de l'encapsulation sont nombreuses et touchent des domaines tels que les industries chimiques, agro-alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, nutraceutiques, l'agriculture, les textiles ou encore la peinture.

On peut effectuer l'encapsulation en utilisant différents procédés tel que l'émulsification, la coacervation, la complexation moléculaire/inclusion, la précipitation d'anti-solvant, la méthode d'émulsifications-évaporation de solvant, la méthode de fluide supercritique, le séchage par pulvérisation, l'électro pulvérisation et lyophilisation [54].

I.6.1. Définition de l'encapsulation :

L'encapsulation peut être définie comme un processus qui permet de créer une barrière (une matrice ou un revêtement) sur un composant actif qui inhibe les interactions chimiques, et qui protège contre les effets des facteurs environnementaux. L'encapsulation peut être définie comme une technique qui consiste à piéger ou enrober une substance ou un mélange de substances spécifiques à l'aide de matériaux adaptés. Les substances à encapsuler peuvent être liquides, solides ou gazeuses [55, 56].

I.6.2. Procédé d'encapsulation

Il existe de nombreuses procédés d'encapsulation tel que : Les procédés mécaniques, chimique ; physico-chimiques [57]. Parmi c'est procédé on s'intéresse au procédé mécanique sont basés sur le séchage ou la solidification de gouttelettes contenant tous les constituants de la future particule. Dans ce cadre, nous avons choisie plus précisément la technique gélification des goutte car elle est moins couteuse et évite les résidus du solvant dans les microsphères.

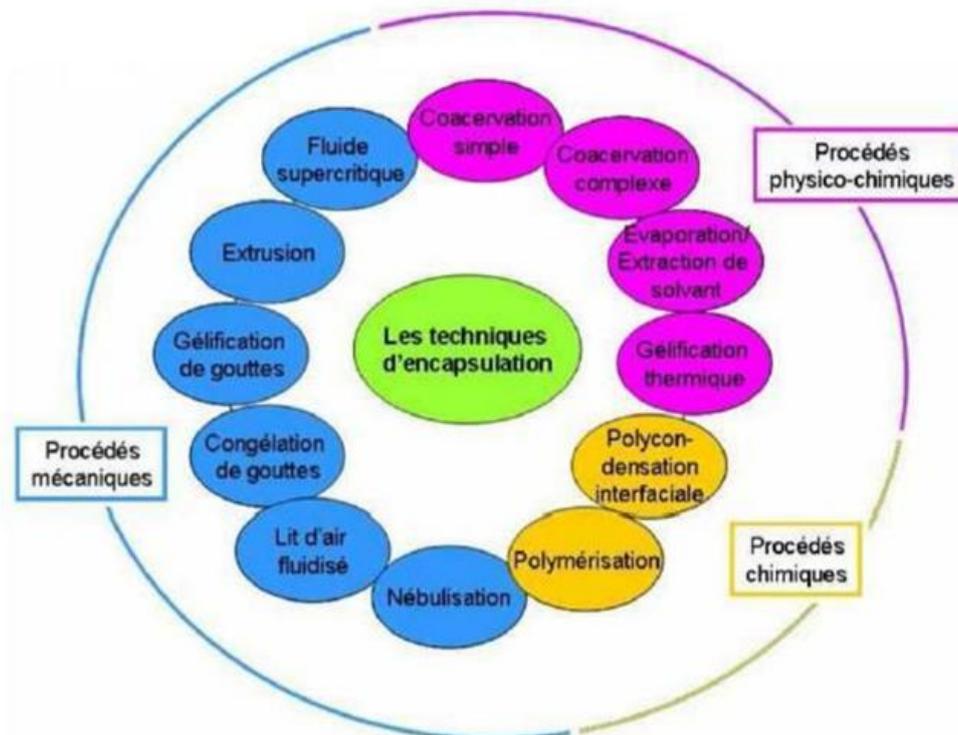


Figure 7 : Les différents procédés d'encapsulation [58].

I.6.3. La gélification des gouttes

La gélification des gouttes consiste à créer une solution, une dispersion ou une émulsion de matière active dans une solution aqueuse de polymères qui peuvent former des gels sous l'influence d'une action extérieure, physique ou chimique [59].

Son principe se décrit comme suit :

Préparations d'une solution de polymère de type gel, exemple d alginate dans solution aqueuse (l'eau) sous agitation, en suite en mettant en suspension l'ingrédient actifs dans le mélange. Une fois que la solution est bien homogène on fait l'extrusion à travers un appareil de précision, produisant des micro gouttelettes (opération mécanique), puis tomber dans un bain de durcissement qui est lentement agité. Le bain de durcissement contient généralement une solution de chlorure de calcium ainsi la formation des microsphères.



Figure 8 : Formation des capsules [60].

I.6.4. Intérêt de l'encapsulation :

L'encapsulation a pour but d'assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation. Elle permet de masquer une odeur ou un goût ou encore d'améliorer la présentation d'un produit. L'encapsulation a un intérêt pour la modification des caractéristiques physiques du produit original afin de :

- Faciliter la manipulation.
- Aider à séparer les composants du mélange qui réagirait autrement entre eux.
- Fournir une concentration adéquate et une dispersion uniforme d'un agent actif [61].

L'encapsulation peut être considéré comme un moyen qui permet de piéger un ou plusieurs produits au sein un matériau en vue de son immobilisation, sa protection, contrôle de sa libération, sa structuration et sa fonctionnalisation [62]. Dans le cadre de notre études l'intérêt de l'encapsulation est de récupérer tous ces nanoparticules en raison de leur dispersion dans les effluents lors du traitement. Ainsi en utilisant des capsules pour extraire ces nanoparticules des milieux à dépolluer et éviter la formation de déchets secondaires.

CHAPITRE II
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II. Introduction :

Dans cette section, nous présenterons la méthode de synthèse du catalyseur, ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour les essais d'adsorption et la photocatalyse solaire, afin d'évaluer la capacité de dégradation à différentes concentrations. Nous détaillerons également les techniques analytiques utilisées pour identifier et caractériser les photocatalyseurs, telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX. Cette étude examinera l'effet de divers facteurs, tels que la masse de l'adsorbant et la concentration, sur le pouvoir dépolluant du matériau utilisé, afin d'optimiser les conditions opératoires.

II.1. Préparation des photocatalyseurs

Deux types de photocatalyseur préparés NiO-MgO et NiO-MgO encapsulé (NiO-MgO En) en utilisant les nitrates de nickel et les nitrates de magnésium. La méthode optée pour la synthèse de NiO-MgO est la méthode auto-combustion.

II.1.1. La méthode par auto-combustion NiO-MgO

L'auto-combustion fait partis de l'une des méthodes la plus répandue et efficace [63]. Cette méthode repose sur les propriétés explosives de certain composé chimique tel que l'urée, le nitrate d'ammonium, la glycine ou un surfactant [64]. La synthèse de photocatalyseur par cette méthode est basée sur la réaction de combustion entre un combustible (acide citrique) et un comburant (nitrates et l'oxygène de l'air).

L'auto-combustion présente plusieurs avantages [65]

- Meilleur contrôle de la stœchiométrie
- Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.
- Possibilité d'obtention d'oxydes multi-composant monophasés et de grande surface spécifique.

Le tableau ci-dessous représente tous les réactifs utilisés pour nos synthèses.

Tableau 3 : Les produits utilisés

Produits	Formule	Fournisseur
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Nitrate de Magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Acide Citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Panreac
Tween 80	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$	Sigma

II.1.2. Synthèse du photocatalyseur NiO-MgO

Dans le cadre de cette étude le catalyseur NiO-MgO élaboré par la méthode d'auto-combustion qui est un procédé de synthèse en solution et qui permet la formation d'une nouvelle phase solide. Ce procédé consiste à dissoudre séparément les nitrates de nickel et les nitrate de magnésium dans 20 ml d'eau distillée. Après agitation à une vitesse de (200 tr/min), 10 ml d'une solution saturée d'acide citrique et 10 ml du tensioactif (Tween 80) ont été progressivement ajoutés au mélange. Ensuite, cette solution maintenue sous agitation pendant 5 heures jusqu'à formation de gel. Le gel formé chauffé brusquement à 280 °C afin d'initier l'auto-inflammation du tensioactif. Le gel atteint l'ébullition, puis s'est enflammé spontanément et formé une poudre noire, comme le montre la figure 9. La poudre NiO-MgO obtenue est calciné à 500 °C pendant 2 heures. Les étapes de la synthèse sont données sur les figures 9.

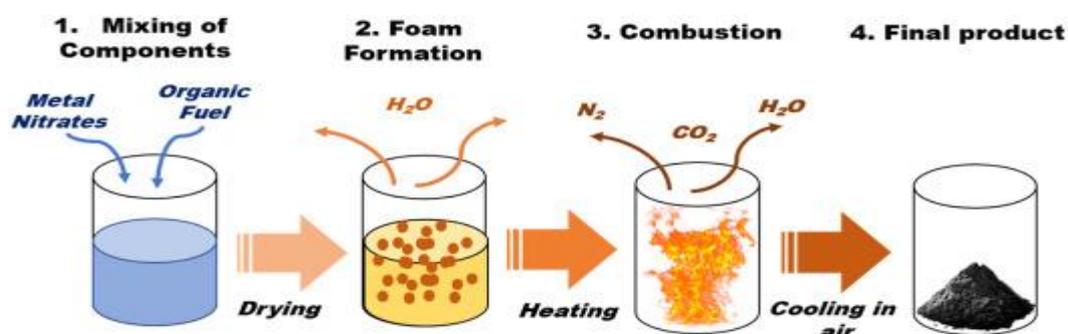


Figure 9 : Schémas de préparation des nanoparticules par auto-combustion [66] .

II.1.3. Préparation de NiO-MgO encapsulé

La préparation des capsules de NiO-MgO et d'alginate de sodium a été réalisée par extrusion selon la procédure suivante. Tout d'abord, une solution homogène d'alginate de sodium est préparée en dissolvant 4 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée sous agitation pendant 24 heures. Ensuite, 0,2 g de poudre de NiO-MgO est ajouté progressivement à cette solution. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures supplémentaires jusqu'à homogénéisation complète.

Pour former les billes composites, cette suspension homogène est versée goutte à goutte, à l'aide d'une seringue, dans 100 ml d'une solution contenant 4 g de chlorure de calcium. La concentration en ions Cl^- sur les billes étant élevée, plusieurs séries de lavages à l'eau distillée sont nécessaires pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans les billes. Le test de négativité est contrôlé par AgNO_3 . Enfin, les capsules obtenues sont séchées à l'air libre [67].

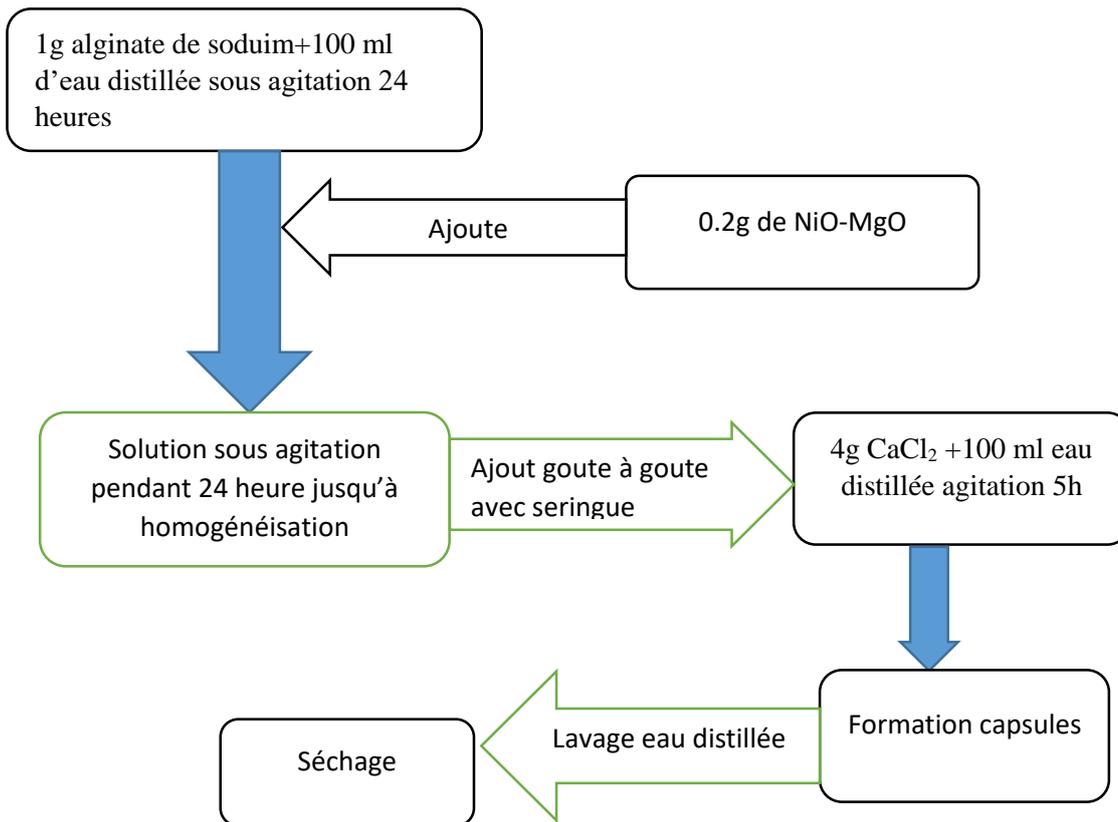


Figure 10 : procédé l'encapsulation [67]

II.2. Caractérisations des photocatalyseurs

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser le catalyseur NiO-MgO préparé. La structure cristalline de NiO-MgO a été évaluée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Discover (Billerica, MA, USA), avec incident Cuka (40 kV et 30 mA). Une microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée pour obtenir un aperçu de la morphologie du catalyseur à l'aide d'un appareil Thermo Fisher Quanta 650 SEM (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA), avec une tension d'accélération de 10 kV.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X permet d'analyser de manière qualitative et quantitative les matériaux cristallins, qu'ils soient sous forme de poudre ou de solide. Cette méthode est plus couramment utilisée pour caractériser les solides. Cependant la loi de Bragg permet d'obtenir la structure cristalline ou amorphe des échantillons, ainsi que la pureté et la distance entre les lamelles.

Pour caractériser les échantillons par diffraction des rayons X, les catalyseurs sont séchés à température ambiante puis broyée dans un mortier. Les échantillons broyés sont placés au centre d'un détecteur de localisation. Le porte-échantillon est soumis à un faisceau des rayon X pour être diffractes par les plans réticulaires des phases cristallines présent.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg en déterminant les directions où les interférences des rayons diffusés constructives (pics de diffractions).

La loi de Bragg : $\lambda = 2.d.\sin\theta$

Où: λ : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

θ : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d: est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

II.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.

L'analyse par microscopie électronique à balayage est une technique baser sur le principe des interactions électrons-matière, ce dispositif utilise un faisceau d'électrons qui bombarde l'échantillon à caractériser, les interactions électrons-matières dégagent différents signaux qui

sont détectés puis traités pour construire une image en fonction de l'intensité du courant électrique appliqué.

Ces caractéristiques jouent un rôle crucial dans l'étude du processus d'adsorption et des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat [68].

II.3. Teste phothocatalytique

II.3.1. Préparation des solutions

Une solution mère du bleu de méthylène de concentration 100 ppm a été préparée dans de l'eau distillée avec une agitation vigoureuse pour garantir une homogénéisation optimale et conservée à l'abri de la lumière. Ensuite, des solutions filles de 10 ppm, 8 ppm, 4 ppm et 2 ppm ont été obtenues par dilution et utilisées pour les essais. Ces solutions ont été analysées par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) de 665 nm pour le bleu de méthylène à un pH=6,5 afin de mesurer la variation de l'absorbance en fonction des concentrations des solutions aqueuses. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4, et les valeurs obtenues ont permis d'établir la courbe d'étalonnage montrant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène, représentées dans la figure 16.

II.3.2. Les expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption de colorant ont été effectuées en batch selon le mode opératoire suivant :

- Une masse fixe du matériau est mise dans un volume connu de solution avec une concentration initiale bien déterminée.
- Les solutions préparées sont conservées à l'abri de la lumière sous agitation constante pendant toute la durée du contact choisi, à une température réglée. Les tests s'effectuent dans l'obscurité totale.
- La séparation solide-liquide est effectuée par filtration à l'aide d'un filtre Millipore. Ensuite, la solution est analysée pour déterminer la concentration résiduelle du colorant.
- L'absorbance de la solution est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de l'échantillon, soit 665

nm pour le bleu de méthylène. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration résiduelle.

II.3.3. Dégradation photocatalytique sous lumière solaire

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 11h et 14h30. Le protocole expérimental consiste à introduire dans un bécher, un volume de 100 ml d'une solution fraîchement préparée du colorant à différentes concentrations, à température ambiante et à pH 6.5, avec une quantité adéquate 20mg du catalyseur **NiO-MgO** encapsules ou non capsule (fixer le rapport solide/liquide). L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique pendant 1heure (phénomène d'adsorption) dont son intérêt est d'établir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et d'évaluer l'affinité de substrat envers le semi-conducteur, ensuite les solutions sont directement exposées au soleil. Dans tous les essais, des prélèvements à un intervalle de temps régulier sont effectués pour mesurer les absorbances à λ max égale à 665nm.

Le test de photolyse a été effectuée afin de vérifier l'effet de catalyseur. Pour cela, dans un bécher, une solution de 100 ml du bleu de méthylène est exposée directement aux rayons solaires sans catalyseur en prenant des prélèvements à des temps choisis.

Le taux d'élimination ou de dégradation du colorant déterminé est noté D et exprimé en pourcentage (%), il est défini par :

$$D = 100 * (C_0 - C_t) / C_0$$

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).

C_t : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

II.3.4. Loi de Beer -Lambert

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 200 et 800 nm, désignée par l'UV – visible.

La détermination de l'absorbance du Bleu de méthylène est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en se basant sur la loi de Beer -Lambert :

$$A = \log (I_0 / I) = \log T = \epsilon . l . C$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique (sans unité).

$I_0 / I = T$: la transmission.

ε : Coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

C : La concentration du soluté (mol/L). L : épaisseur de la cellule optique (cm). Dans cette étude, l'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous nous penchons sur l'interprétation des résultats expérimentaux de notre étude afin de mieux identifier les propriétés texturales, morphologiques et physico-chimiques des échantillons. La caractérisation des catalyseurs a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse (EDX). Ensuite, nous avons évalué l'efficacité de ces catalyseurs dans la dégradation du bleu de méthylène, ce qui a permis de mettre en lumière les performances de ces catalyseurs.

III. Résultat de synthèses des catalyseurs

III.1. Résultat de synthèses de NiO-MgO

La figure ci-dessous présente deux photos illustrant les capsules de NiO-MgO encapsulées par alginate de sodium, l'une montrant les capsules à l'état humide et l'autre à l'état sec. En complément, une image de la poudre très fine de NiO-MgO non encapsulé, obtenue après calcination à 500°C, est également montrée comme résultat de la synthèse.



Figure 10 : Capsules humides Capsules sèches (NiO-MgO En) NiO-MgOAT poudre

III.2. Caractérisation des photocatalyseurs

La figure 11 illustre que l'encapsulation du NiO-MgO dans l'alginate se caractérise par une distribution uniforme et homogène leurs diamètre est d'environ de 4 mm pour les capsules humides. Les capsules prennent une taille plus petite suite au processus de séchage à l'air libre.

III.2.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur le catalyseur NiO-MgO préparé par la méthode d'auto-combustion après calcination à une température de 500 °C pendant 2 heures. Les résultats de l'analyse DRX, présentés sur la figure 9, montrent des pics nets et bien définis à des valeurs 2θ d'environ 37,12°, 43,25° et 62,55°, avec le pic à 43,25° étant le plus intense. Tous ces pics ont pu être indexés à une structure cubique à faces centrées. La formation de la phase solide NiO-MgO a été confirmée par la détermination du paramètre de réseau du MgO (carte JCPDS n° 96-101-1174), proche de celle du NiO (carte JCPDS n° 96-101-0096). La taille des cristallites du catalyseur synthétisé, déterminée par la relation de Debye-Scherrer, est de 8 nm pour NiO-MgO, en harmonie avec des travaux similaires rapportés par Mohammad Jafarbegloo et al [69]. Pour le photocatalyseur NiO-MgO non encapsulé, il a été observé que les pics de diffraction sont légèrement décalés vers la droite à 37, 82°, 43.92° et 63, 43°. Ce décalage peut être attribué à des contraintes internes dans la structure cristalline, des effets de taille des cristallites ou une possible formation de solutions solides entre NiO et MgO, suggérant une interaction significative entre les oxydes de nickel et de magnésium. En revanche, le catalyseur NiO-MgO encapsulé par alginate de sodium présente des pics de diffraction moins intenses et plus larges, indiquant une certaine amorphisation et désordre dans la structure cristalline due à l'encapsulation.

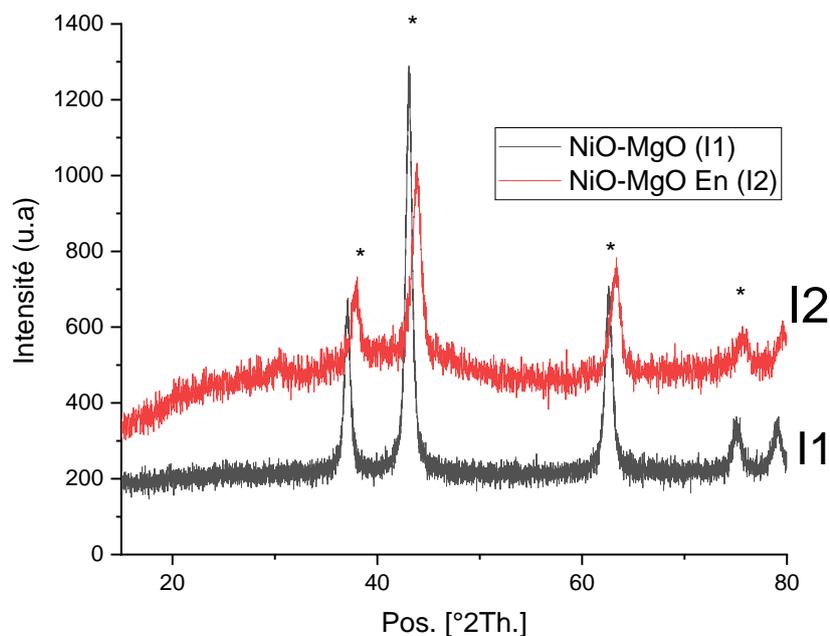


Figure 11 : DRX du photocatalyseur NiO-MgO *

III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.

Les catalyseurs préparés caractérisés par analyse MEB, permet de mieux comprendre l'évolution de la morphologie de nos photocatalyseurs.

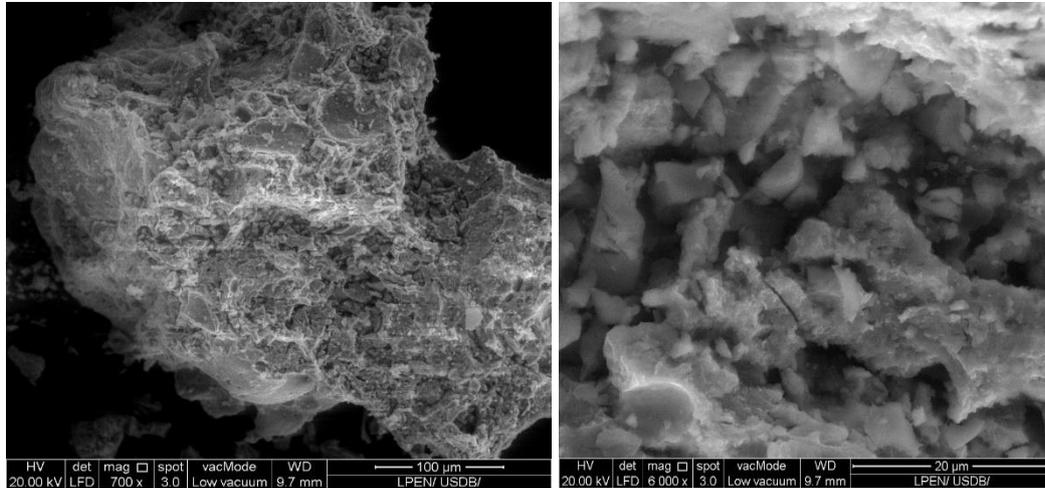


Figure 12 : Micrographies MEB-EDX sélectionnées NiO-MgO

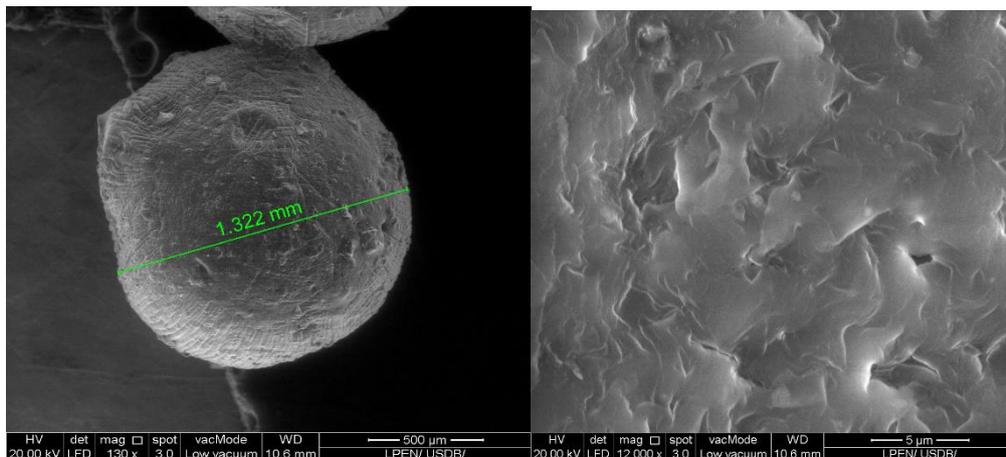


Figure 13 : Microscopie électronique à balayage du NiO-MgO encapsulé avec une résolution de l'image de 500 µm

Les résultats présentés sur les figure 13 montrent une structure irrégulière de différentes tailles. Cependant la figure 14 révèle la forme cristallites des catalyseurs NiO-MgO encapsulé est quasi-sphérique, avec un diamètre d'environ 1.322 mm pour les capsules sèches, présentant une structure irrégulière et rugueuse liée à la présence de NiO-MgO de taille nanométrique dans les capsules. L'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée pour caractériser la composition élémentaire de deux catalyseurs : NiO-MgO et

NiO-MgO encapsulé par alginate de sodium (Figure 15). Pour le catalyseur NiO-MgO, la composition massique obtenue est de 1,52% d'oxygène, 74,05% de nickel et 24,43% de magnésium. Ces résultats indiquent une forte présence de nickel et de magnésium, ce qui est attendu pour un catalyseur composé de NiO et de MgO. La faible proportion d'oxygène peut être due à la méthode de préparation ou à la surface exposée au faisceau EDX.

Pour le catalyseur encapsulé par alginate de sodium, la composition massique obtenue est de 5,73% de nickel, 1,36% de magnésium, 26,02% de calcium et 46,44% de carbone. L'encapsulation par alginate de sodium modifie significativement la composition élémentaire. La forte teneur en carbone est due à la matrice d'alginate de sodium, tandis que la présence de calcium provient de la structure du gel d'alginate. La réduction des pourcentages de nickel et de magnésium indique que ces éléments sont encapsulés et moins exposés à la surface par rapport au catalyseur non encapsulé.

En conclusion, l'analyse EDX démontre clairement les différences de composition élémentaire entre les deux catalyseurs. Le NiO-MgO non encapsulé montre une composition massique principalement dominée par le nickel et le magnésium, alors que l'encapsulation par alginate de sodium introduit des éléments supplémentaires (carbone et calcium) et réduit l'exposition des éléments actifs du catalyseur. Cette encapsulation peut avoir des implications significatives sur les propriétés catalytiques, la stabilité et la performance globale des catalyseurs dans les applications prévues.

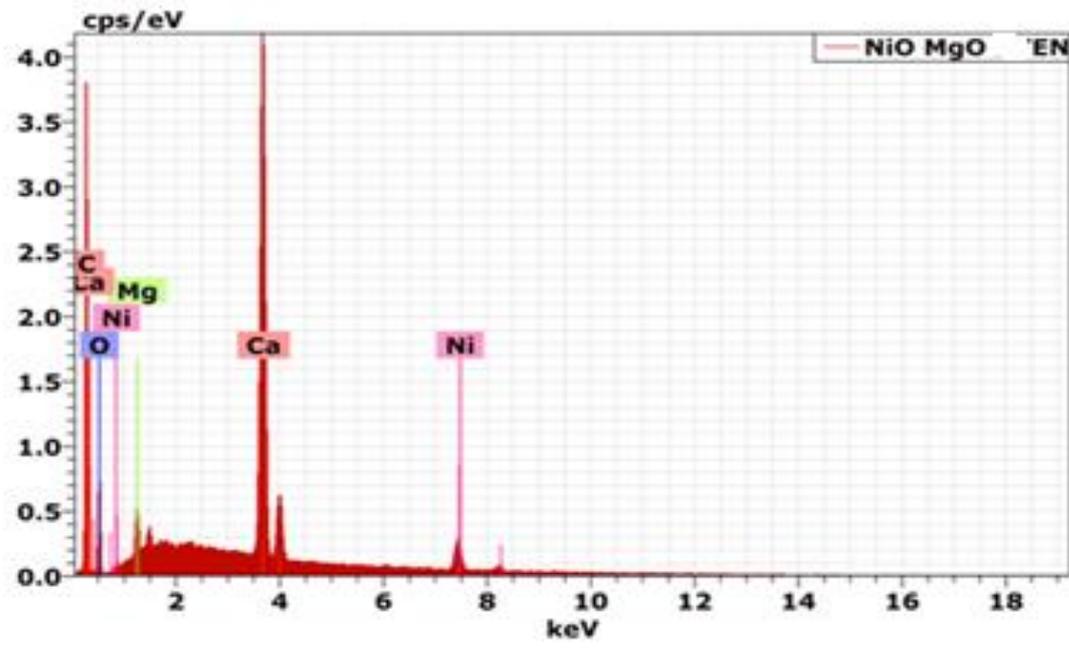
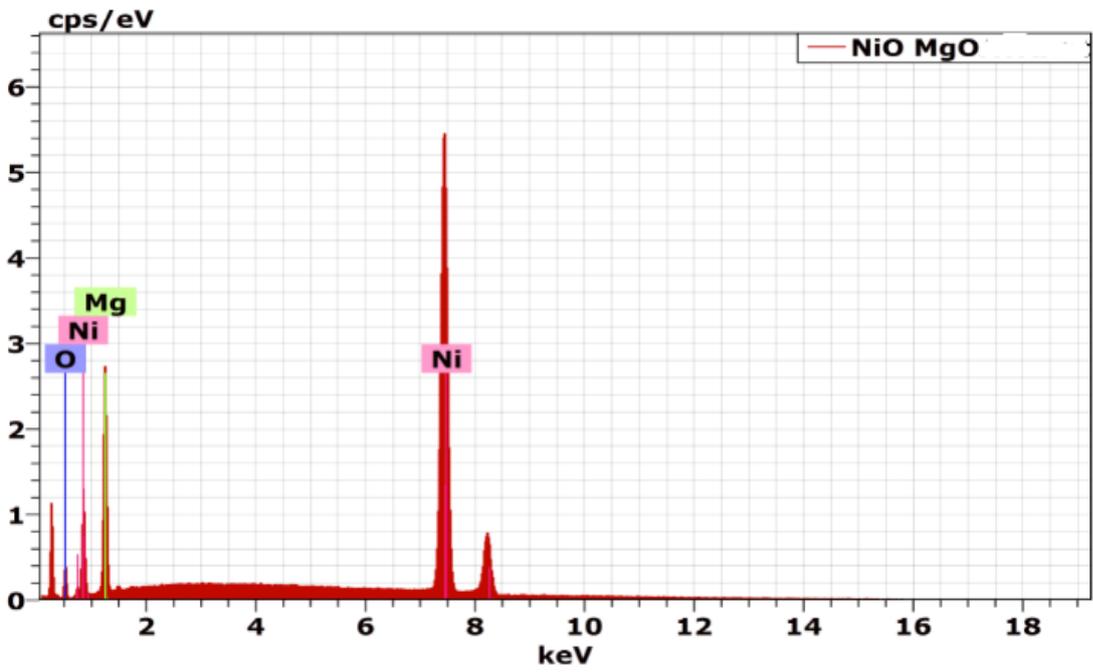


Figure 14 : Spectre d'analyse EDX de NiO-MgO et NiO-MgO En

Tableau 4 : Composition chimique des éléments de NiO-MgO et NiO-MgO En

NiO-MgO	% massique	NiO-MgO En	% massique
Oxygène (K)	1,52	Oxygène (K)	20,45
Nickel (K)	74,05	Nickel (K)	5,73
Magnésiums (K)	24,43	Magnésiums (K)	1,36
		Calcium (K)	26,02
		Carbone (K)	46,44
Total	100	total	100

III.3. Dégradation photocatalytique du colorant

Pour évaluer les caractéristiques photo-catalytiques de notre matériau dans la dégradation du Bleu de méthylène par rayon solaire, nous avons réalisé une série de tests visant à optimiser les conditions opératoires optimales en étudiant quelques paramètres tels que la concentration, et la masse du photocatalyseur.

III.3.1. Tracé de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage illustré sur le (tableau 5 et figure 16) montre bien une bonne linéarité avec un coefficient de régression R^2 proche de l'unité ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée

Tableau 5 : la courbe d'étalonnage

Concentration/ppm	2	4	8	10
Absorbance	0.261	0.601	1.287	1.601

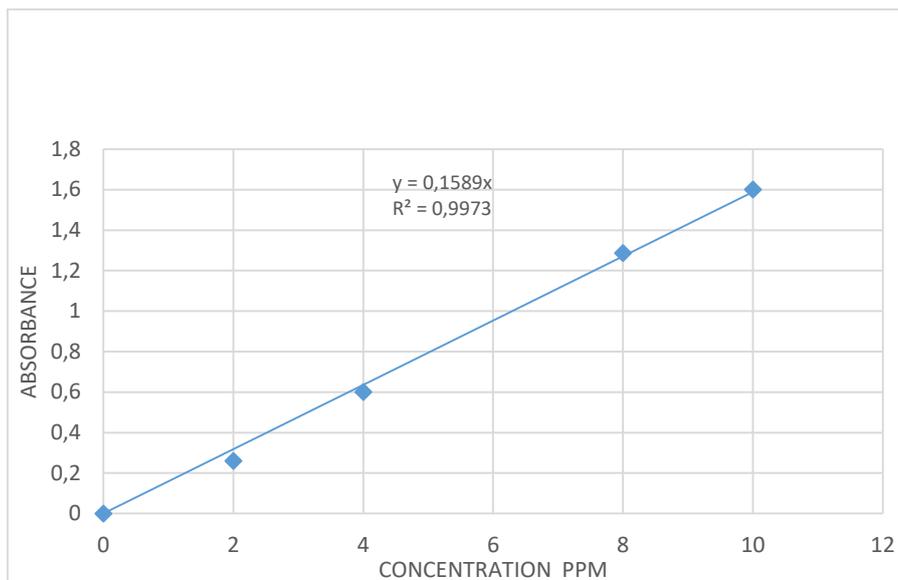


Figure 15 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

III.3.2. Test photocatalytique sur bleu de méthylène NiO-MgO

III.3.2.1. Estimation du temps d'adsorption

Une étape préliminaire cruciale avant la photocatalyse a consisté à déterminer le temps d'adsorption optimal. Cette étape a permis d'évaluer le comportement d'adsorption des composés sur la surface des catalyseurs utilisés. En ajustant le temps d'adsorption, il devient possible d'optimiser l'efficacité de la réaction photocatalytique ultérieure. Dans cette étude, la masse du photocatalyseur a été fixée à 0,02 g pour le NiO-MgO encapsulé et non encapsulé, à une concentration de 8 ppm et à un pH de 6,5.

Le test d'adsorption a révélé que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre était d'une heure, et que le NiO-MgO encapsulé et non encapsulé adsorbent des quantités presque similaires. Le pourcentage d'adsorption à l'équilibre était d'environ 10,90 % pour le NiO-MgO encapsulé et 10,69 % pour le NiO-MgO non encapsulé. La figure 17 illustre la cinétique d'adsorption.

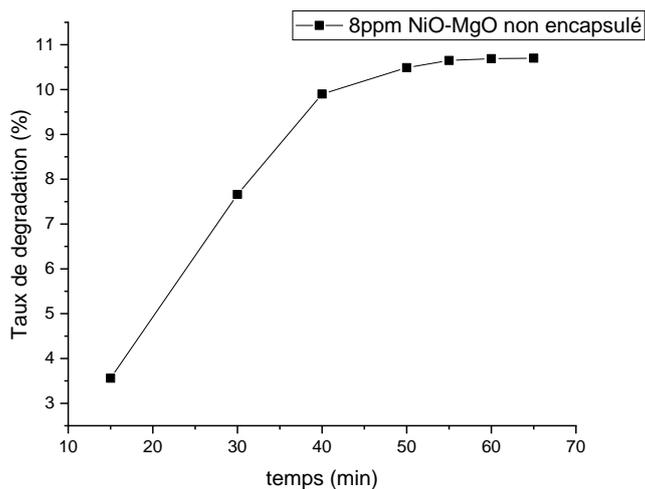
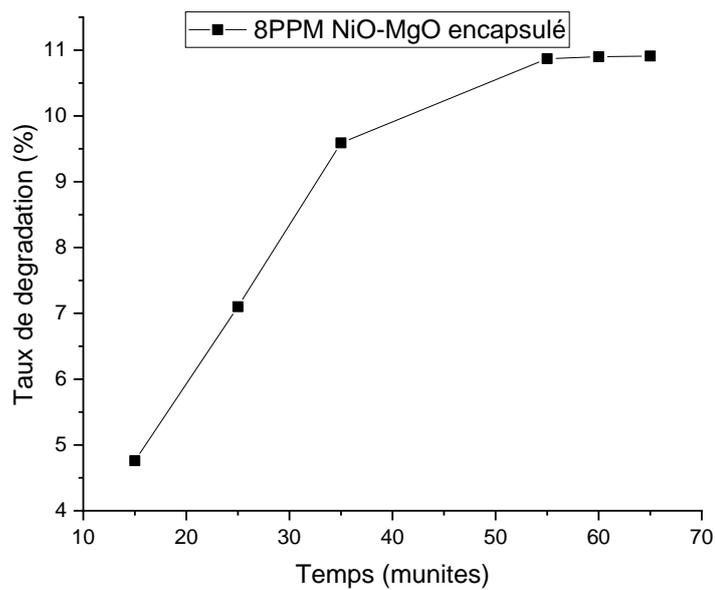


Figure 16 : Cinétique d'adsorption pour NiO-MgO En et NiO-MgO non En

III.4. Paramètres influençant la photodégradation du colorant

III.4.1. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

L'étude visant à examiner la variation de l'efficacité de la photocatalyse du bleu de méthylène en fonction de sa concentration initiale a été menée en variant les concentrations de 5 ppm, 8 ppm et 10 ppm, en utilisant une masse de 0,02 g de NiO-MgO encapsulé et non encapsulé.

Cette étude a également permis de déterminer le taux de dégradation du bleu de méthylène après 225 minutes.

III.4.1.1. NiO-MgO non encapsulée

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du polluant sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (BM), nous avons fait varier la concentration initiale de BM à 5 ppm, 8 ppm et 10 ppm, avec un pH de 6,5 et une masse de semi-conducteur de 0,02 g. La variation de l'efficacité de la dégradation photocatalytique en fonction du temps par les photocatalyseurs NiO-MgO est illustrée dans la figure 18 et tableau 6.

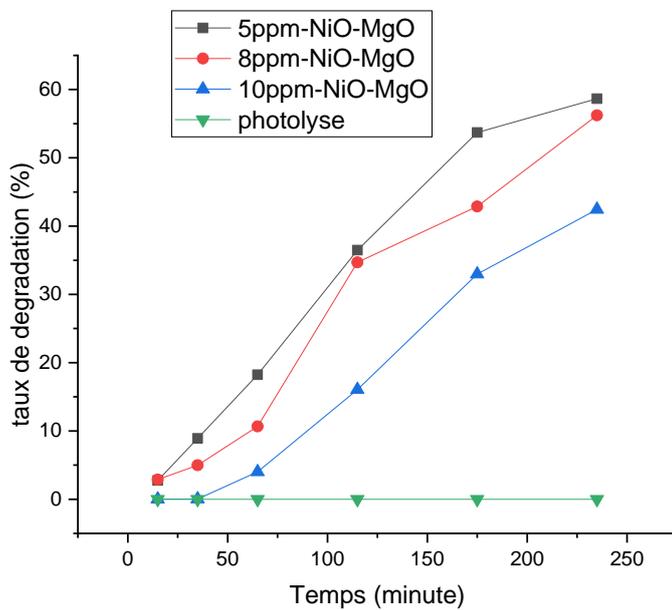


Figure 17 : Dégradation photocatalytiques du bleu de méthylène sur NiO-MgO non encapsulée

Tableau 6 : Variation des taux de dégradation en fonction de la concentration du bleu de méthylène sur NiO-MgO non encapsulé à pH=6.5, Concentration (5 ppm, 8 ppm et 10 ppm) T=22C° au bout de 225minute.

Co	5ppm	8 ppm	10 ppm
Taux de dégradation %	58.67	56.23	42.44

Selon ces résultats, on observe une diminution du taux de dégradation lorsque la concentration initiale du polluant augmente, ce qui est logique, car les radicaux libres présents dans la solution ne sont pas adéquats pour le processus de photo dégradation lorsque le polluant est présent à des concentrations élevées. C'est-à-dire que lorsque la concentration du polluant est élevée, la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue, ainsi que l'intensité de la lumière solaire qui pénètre la solution est absorbée par les molécules du polluant plutôt que par le catalyseur. Ainsi, la formation des radicaux hydroxyles $\text{OH}\bullet$ sont réduite, ce qui entraîne une diminution de la dégradation du polluant [70]. Par ailleurs, l'expérience de photolyse a montré qu'une décoloration négligeable du BM est observée, ce qui indique que le colorant tout seul ne suffit pas pour la dégradation à la lumière, donc on doit introduire le catalyseur adéquat pour la dégradation.

III.4.1.2. NiO-MgO Encapsulé

Les résultats de l'influence de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sont donnés sur les figures 19 et tableau 7.

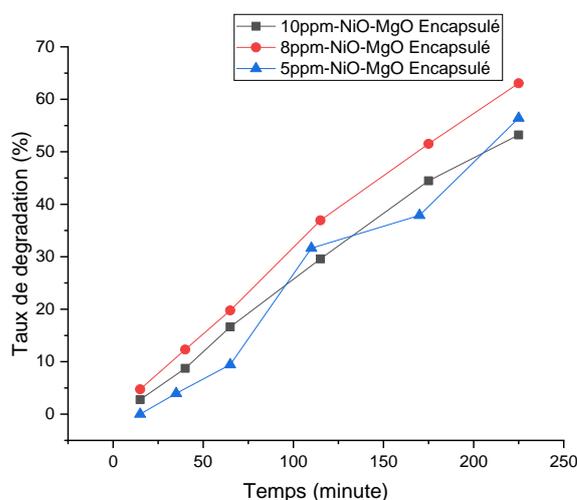


Figure 18 : Dégradation photocatalytiques du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé

Les résultats (figure 15 et tableau) montrent un taux de dégradation est d'environ 53,21 % pour 10 ppm et 63,06 % pour 8 ppm. Cependant, pour une concentration de 5 ppm, le taux de dégradation obtenu est de 58,41 %, ce qui est inférieur à celui obtenu pour 8 ppm. Cela peut être dû à la légèreté des molécules de colorant qui ne se fixent pas facilement sur le catalyseur.

Selon les résultats du tableau, le taux de dégradation après 225 minutes pour le NiO-MgO encapsulé et le NiO-MgO non encapsulé est presque identique pour une faible concentration à 5ppm. En revanche, il est supérieur pour les concentrations de 8 ppm et 10 ppm, probablement grâce à l'alginate qui intervient dans la dégradation à des concentrations supérieures [71].

D'après les résultats analytiques, la solution à 8 ppm présente le meilleur taux de dégradation du bleu de méthylène sous les rayons solaires, avec une masse de 0,02 g de catalyseur NiO-MgO et NiO-MgO encapsulé. Par conséquent, cette concentration sera maintenue pour le reste de l'étude.

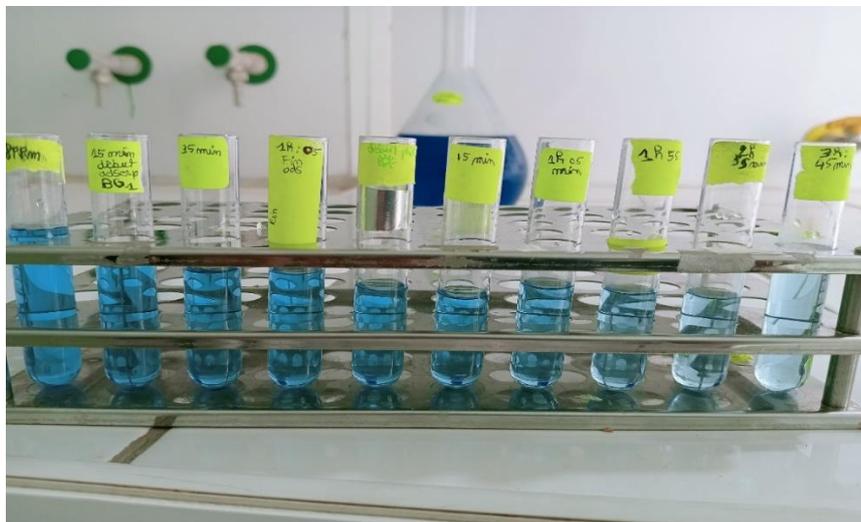


Figure 19 : Décoloration de la solution de bleu de méthylène par photocatalyse en présence de NiO-MgO encapsulé à pH=6.5, m=0.02g, [8ppm] et T=22C°.

Tableau 7 : Variation des taux de dégradation en fonction de la concentration du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé à pH=6.5, Concentration (5ppm,8ppm et 10ppm) T=22 C° au bout de 225minute.

Co	5ppm	8ppm	10ppm
Taux de dégradations %	58.41	63.06	53.21

III.4.2. Effet de la masse de NiO-MgO encapsulé sur la photo-dégradation de bleu de méthylène

L'influence de la masse du photocatalyseur a été étudiée par une série d'expériences en faisant varier la masse du photocatalyseur de 0,01 g, 0,02 g et 0,04 g dans une solution

aqueuse contenant 8 ppm du bleu de méthylène et à un pH de 6,5. L'effet de la masse du photocatalyseur sur le profil de dégradation photocatalytique est illustré à la figure 21. Les résultats du tableau 8 montrent que les taux d'élimination du bleu de méthylène augmentent avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur : 52,45 % pour 0,01 g, 63,06 % pour 0,02 g, puis diminuent légèrement pour une masse de 0,04 g avec un taux d'élimination 60,68 %.

En augmentant la masse du photocatalyseur NiO-MgO encapsulé, la capacité du matériau à recevoir des photons pour former des paires électron/trou augmente, ce qui améliore le taux de photodégradation. Cependant, au-delà de la masse optimale, les particules solides bloquent la pénétration des photons, réduisant ainsi la formation des radicaux OH• [72]. Des études similaires ont montré que la surface effective du photocatalyseur et l'absorption de la lumière sont les principaux facteurs influençant le taux de dégradation lorsque la charge du photocatalyseur est inférieure à la valeur optimale [73].

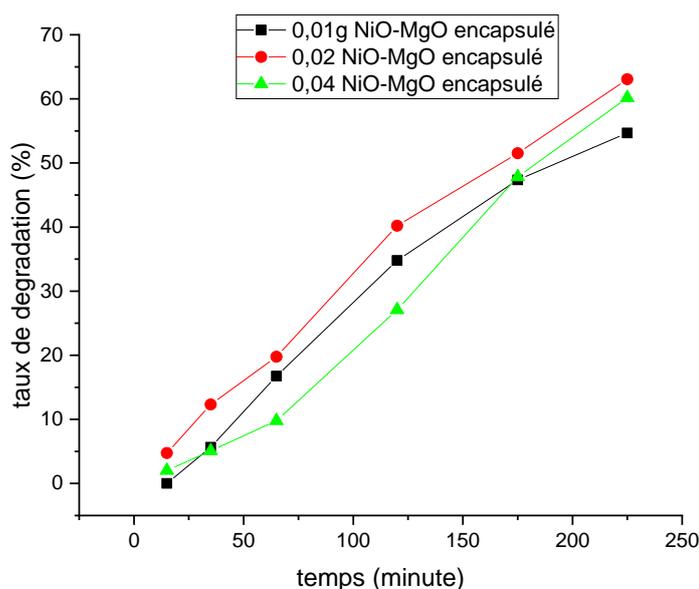


Figure 20 : Photodégradation du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé

Tableau 8 : Variation des Taux de dégradation en fonction de la masse de photodégradation du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé à pH=6,5, C0= 8ppm, m= (0.01 ,0.02 et 0.04g) T=22C°.

Masse (g)	0.01	0.02	0.04
Taux de dégradation %	54.67	63.06	60.17

III.5. Adsorption-photodégradation du bleu de méthylène

Les tests de photodégradation sous éclairage de la lumière solaire du bleu de méthylène à 8 ppm a été effectué en utilisant 0.02 g de NiOMgO encapsulé et non encapsulé .La dégradation cinétique a été étudiée le temps pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption a été fixé à 60 min, et il a été constaté que NiO-MgO encapsulé et non encapsulé adsorbent des quantités presque similaires avec le pourcentage adsorption à l'équilibre d'environ 10.90 % NiOMgO encapsulé et 10.69% NiOMgO non encapsulé la figure 22. Cependant, pour la photodégradation l'allure des courbes présentent sont caractérisées par une capacité d'adsorption lente durant 60 minutes. Toutefois, la photodégradation du bleu de méthylène sur **NiO-MgO** encapsulé est plus efficace durant le processus où nous avons enregistré un taux d'élimination de 63.06% après 225 min tel qu'il est montré dans le tableau 9. Quant à **NiO-MgO** non encapsuler durant 225 minutes 54.23% du polluant a été éliminé comme l'indique le tableau 9. Les molécules de colorants semblent avoir plus d'affinité pour les sites du matériau **NiO-MgO** encapsuler et 63.06% du colorant est éliminé.

Tableau 9 : Valeurs maximales d'élimination du Bleu de méthylène par NiOMgO encapsulé et non encapsulé.

Masse catalyseur :0.02g	NiO-MgO encapsuler	NiO-MgO non encapsuler
Taux d'élimination (%)	63.06	54.23

Les résultats obtenus représente le taux d'élimination du bleu de méthylène sur le NiO-MgO encapsulé et non encapsulé en fonction du temps à une température de 22°C et un pH=6.5. On peut constater que la photodégradation croît progressivement avec le temps jusqu' à atteindre un taux de dégradation 63.06% à t=225min. La figure 23 montre l'allure de la dégradation.

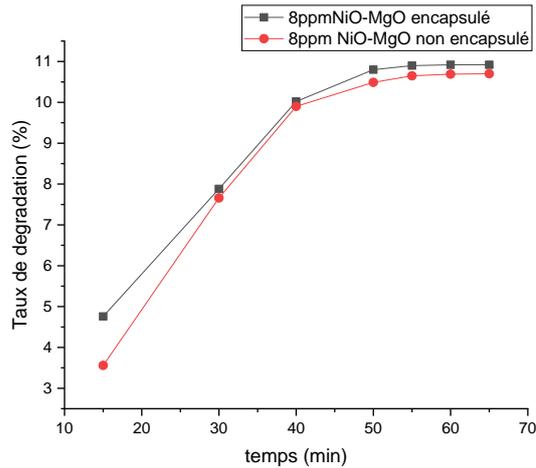


Figure 21 : Cinétique de dégradation du

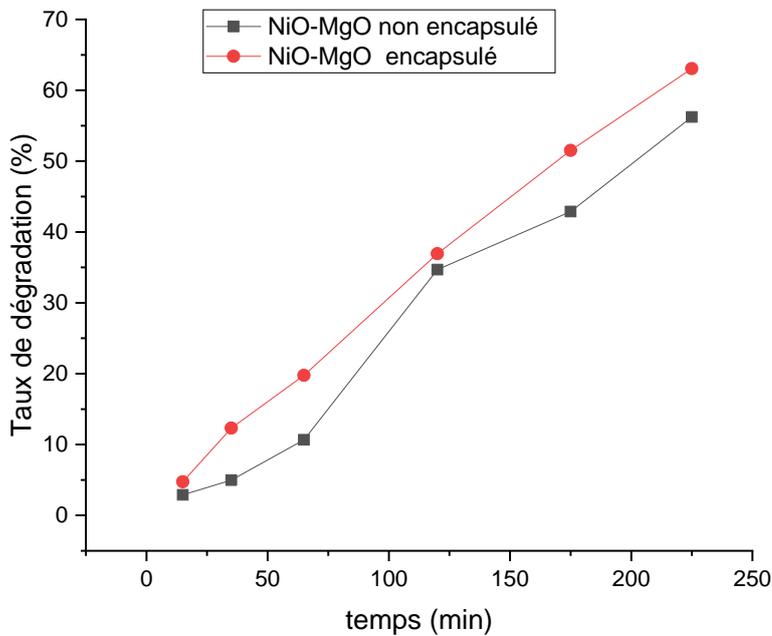


Figure 22 : Dégradation photocatalytiques du bleu de méthylène sur NiO-MgO encapsulé et non encapsulé

III.6. Ordre cinétique de la réaction de dégradation du bleu de méthylène

L'objectif principal de l'étude cinétique est de trouver le meilleur catalyseur qui présente la photodégradation la plus rapide. Comme le montre la figure suivante, le processus de photodégradation suit une cinétique d'ordre pseudo-premier selon l'équation de vitesse suivante. L'étude cinétique de la photodégradation de bleu de méthylène est effectuée dans les

conditions suivants : T=25°C à C= 8ppm, masse de photocatalyseur NiO-MgO encapsulée est de 0.02 g.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \times t$$

- kapp: reaction rate constant (min-1);
- C: concentration de colorant à l' instant t (mg L-1);
- C₀: concentration du colorant à t = 0 min (mg L-1).
- t : Temps d'irradiation (min).

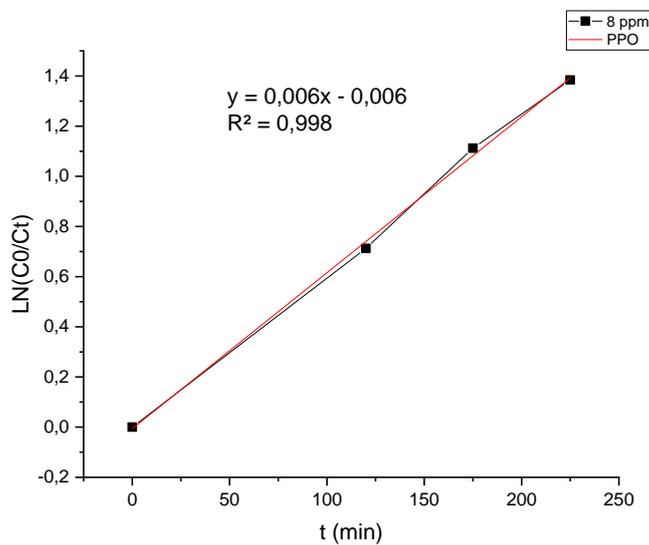


Figure 23 : Application de pseudo premier ordre à la photodégradation du bleu de méthylène par NiO-MgO

Tableau 10 : Constante cinétique de pseudo premier ordre de la photodégradation sur NiO-MgO encapsulé.

Co	Kapp	Cst	R ²
8ppm	0.006	0.006	0.998

Les résultats du tableau 9 indiquent que la dégradation obéit au pseudo - modèle cinétique de premier ordre. Toutefois, la représentation graphique ln(C₀/C_t) en fonction du temps présente des courbes linéaires avec un coefficient de corrélation R² proche de 1.

III.7. Réutilisation

L'étude de la réutilisation du NiO-MgO vise à garantir que le catalyseur conserve son activité photocatalytique sur plusieurs cycles d'utilisation. Des expériences de réutilisation du matériau dans la photodégradation du bleu de méthylène ont été menées en utilisant une masse de 0,02 g de NiO-MgO dans une solution de concentration initiale de 8 ppm, en suivant les mêmes conditions que précédemment décrites. Après la première utilisation, le photocatalyseur est séparé, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis replacé dans une nouvelle solution en suivant les mêmes étapes de travail. Le matériau a été réutilisé trois fois pendant 225 minutes. Le graphique 25 représente l'efficacité photocatalytique après les trois utilisations.

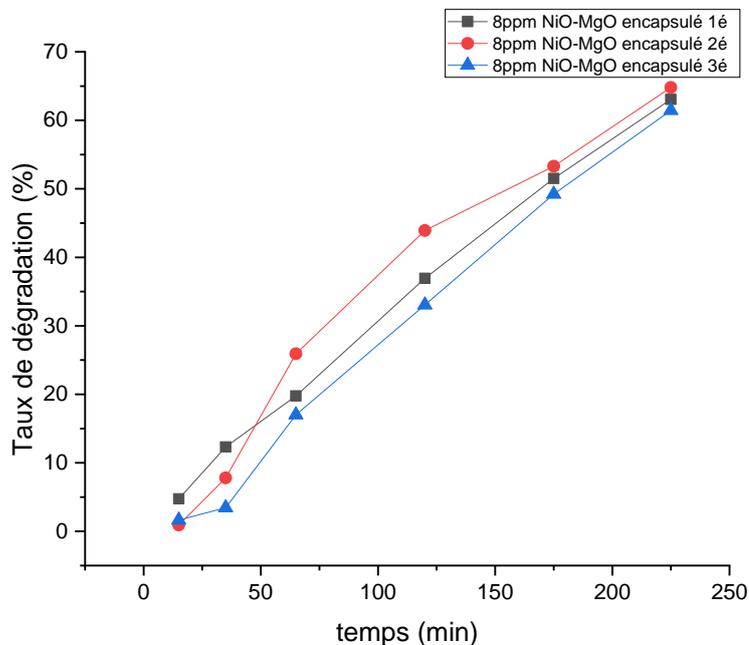


Figure 24 : Étude de la stabilité photocatalytique NiO-MgO encapsulé pour trois utilisations.

Les résultats obtenus représentent une allure identique et que le matériau garde son efficacité photocatalytique après les trois utilisations successives. Le photo-catalyseur NiO-MgO encapsulée possède une bonne stabilité et une bonne efficacité photocatalytique capable d'oxyder les polluants organiques, ce qui est grâce à la conservation totale de toute la masse de NiO-MgO dans les capsules.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'environnement dont objectif est de dégrader un colorant industriel qui s'avère toxique par un procédé photocatalytique solaire à base d'un nouveau nanoparticule **NiO-MgO** encapsulés et non encapsulés. En effet, ce procédé s'avère être une technique simple à mis en œuvre, économique (utilisant l'énergie solaire) et capable d'éliminer et dégrader les polluants réfractaires. Pendant notre étude, nous avons d'abord réalisé une caractérisation des photocatalyseurs étudiés afin d'obtenir des informations sur leurs morphologies, leurs compositions chimiques et leurs structures, diverses méthodes ont été employées, telles que la diffraction des rayons X, et la microscopie électronique (MEB) couplé à l'analyse EDX. Ces analyses confirment l'encapsulation de NiO-MgO dans des billes de l'alginate. Les billes formées par l'encapsulation du **NiO-MgO** par l'alginate de sodium permet de pallier un inconvénient majeur lié à leur utilisation. En effet, la récupération de ces matériaux chargés en polluant s'avère difficile du fait de leur dispersion dans les effluents lors du traitement. L'extraction des matériaux sous forme des capsules des milieux à dépolluer permet de récupérer l'intégralité des matériaux et évite la formation des déchets secondaires. Les analyses démontrent que la synthèse des photocatalyseurs a été réalisée de manière efficace. Cependant, la photodégradation du bleu de méthylène a été étudiée en fonction des différents paramètres opérationnelles : effet de la concentration et de la masse du catalyseur. Une étude de l'effet de la masse de photocatalyseur sur la photodégradation nous a permis de conclure que le pourcentage de dégradation est directement proportionnel à la masse du photocatalyseur. Par ailleurs étude de la concentration nous a montré que la photodégradation a $C_0= 8\text{ppm}$, $\text{pH}=6.5$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0,02$ g NiO-MgO encapsulés a donné un meilleur taux d'élimination. L'étude cinétique de photodégradation décrit le pseudo-premier ordre. En outre les tests effectués pour la réutilisation on donner des résultats satisfaisant qui prouve l'efficacité et la stabilité du catalyseur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Les eaux usées dans les agglomérations urbaines et rurales le traitement Cyril Gomella et Henri Guerree 1983.
- [2] The Environmental Pollution Panel President's Science Advisory Committee (1965).
- [3] Robinson T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [4] Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J. & Pillai, S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Appl. Catal. B Environ.* 244, 1021–1064 (2019).
- [5] YAHI, N., et al., Photocatalytic degradation of safranin o dye under visible light using nio-mgo catalyts. *cellulose chemistry & technology*, 2024. **58**.
- [6] Martínez-Huitle, C.A. and E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **87**(3-4): p. 105-145.
- [7] [Cours pollution de l'environnement L3.page 21.Dr.Tebani Mohamed] .
- [8] Gromaire,M,C (2000).La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire –Caracteristique .*La Nouvelle Blanche*,(2),66-70.
- [9] Benoit,M,Deffontaine J.P.,Gras,F.,Bienaimé,E.,Riela-Cosserat,R.(1997).Agriculture et qualite de l'eau .Une approche interdisciplinaire de la pollution par le nitrates d'un bassin d'alimentation .*Cahier agriculture* ,6 (2),97-105
- [10] Hazourli,S.,Boudiba ,L., Ziati ,M(2007) caractérisation de la pollution des eaux résiduaire de la zone industriel
- [11] J .P.Bechac.Boutin-B.Merlier-P.Nuer, traitement des eaux usées 2ème édition (nouveau 1tirage) PARIS 1987.
- [12] S. Dalhaton, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejet industriels : cas des savonneries. Thèse de doctorat. 2014. Université de Grenoble, Français.
- [13] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios,V. Tsiridis. Photocatalyticdecolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 85-94.
- [14]. E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios,V. Tsiridis. Photocatalyticdecolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 85.
- [15] C. Raghavacharya, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review. *Chemical Engineering World* 32, 1997, 53-54.

- [16] . H. Desoille, J. Scherrer , R.Truhauter. Précis de médecine du travail. 5 ème Ed. Masson, 1987, 838-845.
- [17] Nawel, K., dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances, in department de genie des procedeS2012, Universite Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. p. 117.
- [18] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, d., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Journal of Water Science, 24(3), 209–238.
- [19] ILD Moutinho , LC Bertges , RVC Assis.
- [20] (Uddin et al., 2009).
- [21] J.Belegald , (1987). Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques; P.5.
- [22] Morais, L., et al., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. Water Research, 1999. **33**(4): p. 979-988.
- [23] H. Desoille, J. Scherrer , R.Truhauter. Précis de médecine du travail. 5 èmeEd. Masson, 1987, 838-845.
- [24] M. Daunis, R. Champredonde, E. Blesbois (2008), Etude du fonctionnement d'un pilote expérimental Système de boues activées (Rapport de stage), Eau Sol Environnement, Université Paul Sabatier Toulouse III.
- [25] A. Kalfaoui, Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques par adsorption sur matériaux naturels. Thèse de Doctorat. 2012. Université de Constantine, Algérie.
- [26] Hussain, S., et al., Removal of tartrazine from water by adsorption with electrochemical regeneration. Chemical Engineering Communications, 2015. **202**(10): p. 1280-1288.
- [27] (Tomlin,C. D. S., 1997; La franque ,J. P.,1993).
- [28] (Khan, S.U., 1980 ; Senesi,N. et Chen.Y., 1989).
- [29] (Young, R.N. et al ., 1993 ; Weber,W. J.et al .,1980).
- [30] G.Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas SétifAlgérie
- [31] R. Chand , G. Meenakshi , (2005). B Activated Carbone Adsorption, Published in 2005 by CRC Press Taylor & Francis Group,P. 487
- [32] D.Sandrine, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l'université d'Orléans, 2010
- [33] Litter Marta I., Appl. Catal., B: Environ 1999, 99-114.
- [34] Piscopo Antoine, Thèse de doctorat, Université de Metz 2002.

- [35] CHERGUI-BOUAFIA S., 2011. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie&Environnement..
- [36] A. Ibhaddon et P. Fitzpatrick, « Heterogeneous Phtocatalysis: Recent Advances and Applications », *Catalysts* , vol. 3, n°1, p. 189-218, mars 2013
- [37] H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par Références bibliographiques plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France
- [38] N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickerin
- [39] A. Mills, S. Le Hente. Au over view of semi-conducteur photo-catalysis. *J. Photobiol, A. Chem*, 1997, 1-3
- [40] C. Joseph, G. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sono-chemistry*, 2009, 583-589.
- [41] C. Minero, D.Vione. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries. *Appl. Catal. B. Environ*, 2
- [42] C. Minero, D.Vione. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries. *Appl. Catal. B. Environ*, 2006, 25
- [43] Hagfeldt Anders, Graetzel Michael, *Chem. Rev.* 1995, 95 (1), 49-68
- [44] H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France.
- [45] H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France.
- [46] C. Yu, K. Yang, Y. Xie, Q. Fan, J.C. Yu, Q. Shu, C. Wang, Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability, *Nanoscale*. 5 (2013) 2142–2151.
- [47] J.M. Herrmann. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53: 115-129.
- [48] Ollis, Terzian, Serpone, Ollis D.F., Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, *Journal of Catalysis*, 128 (1991) 352-365.
- [49] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, (1995) 95, 69-96.

- [50] H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France.
- [51] Lair, A.; Ferronato, C.; Chovelon, J.M.; Herrmann, J.M. (2008) Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 193: 193–203.
- [52] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon, France, 2012
- [53] B. Boutra, Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2019.
- [54] Ezhilarasi, 2013 #16} Techniques de nanoencapsulation des composants bioactifs alimentaires : une revue.
- [55] {Lezehari, 2010 #17}. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions.
- [56] {Lezehari, 2010 #17} Argiles piliers encapsulées dans des alginates : élimination d'un biocide neutre/anionique (pentachlorophénol) et d'un colorant cationique (safranine) à partir de solutions aqueuses.
- [57] {Bile, 2015 #18} Microencapsulation d'agent antimicrobien pour le développement de conditionnements primaires fonctionnalisés.
- [58] Chirani ,S., « Elaboration microscopique chargées d'amoxicilline et de theraphyline a partir de polymere biodégradable : etude cinétique de leur libération », Thèse de doctorat, Dillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2018. Consulté le: 10 juin 2022. [En ligne]. Disponible sur: http://rdoc.univbsba.dz/bitstream/123456789/2356/1/D_Chimie_CHIRANI_Soumia.pdf .
- [59] (Richard et Benoit, 2000). Microencapsulation de particules protéiques dans des lipides à l'aide d'un nouveau procédé fluide supercritique.
- [60] https://www.researchgate.net/figure/Oil-encapsulation-by-simple-A-and-coextrusion-B-dripping-techniques_fig2_321220671.
- [61] Desai, KGH., Park, HJ (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technol* 23: 1361–94.
- [62] Richard, J., Benoit, JP (2000). Microencapsulation. *Tech. Ing. J* 2210: 1–20.
- [63] V. R. Bhagwat, A. V. Humbe, S. D. More, et K. M. Jadhav, Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 248, n° 2, p. 114388, 2019.

[64] V. Ramasamy, V. Mohana, et G. Suresh, Study of Ni:CeO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of methylene blue by sun light irradiation», Indian J. Phys.. vol. 92, n° 12, p. 1601-1612, 2018.

[65] Z. Akram, Elaboration of MgAl₂O₄ spinel from synthesized nanopowders, Doctoral thesis, Ferhat

Abbas University - Sétif 1, 2019.

[66] Li Z, Zhou W, Su X, Luo F, Zhu D, Lui P (2008) Preparation et caractérisation de carbure de silicium dopé à l'aluminium par combustion. J Am Ceram Soc 91 : 2607-2610.

[67] Benhouria et al., 2015 .

[68] 2016) (Thakur et al

[69] {Jafarbegloo, 2015 #22}.

[70] So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K. (2002) Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. Chemosphere. 46: 905–912.

[71] Aichour, A., Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate: application à l'élimination des colorants du milieu aqueux. 2019.

[72] H. Wang, C. Xie, W. Zhang, S. Cai, Z. Yang, Y. Gui, Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 645–652.

[73] N. San, A. Hatipoğlu, G. Koçtürk, Z. Çınar, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 146 (2002) 189–197.