

N° d'ordre: 11/2014-M/GM

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



Mémoire

présenté pour l'obtention du diplôme de magister

En: GENIE MECANIQUE

Spécialité: Génie des Surfaces

Par: BOUCHEMAA YASMINE

sujet

ETUDE ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES IONS CHROME
(VI) SUR DES MATERIAUX POREUX

soutenu publiquement, le 27/11/2014, devant le jury composé de:

Mr. M. TALEB AHMED	Maitre de conférence A à l'USTHB	Président
Mr. D. NIBOU	Professeur à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mr. S.CHEGROUCHE	Directeur de recherche au CRND	Examineur
Mr. N. NASRALLAH	Maître de Conférence A à l'USTHB	Examineur
Mr. M. BARKAT	Maître de Recherche B au CRND	Invité

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire des sciences et du génie des matériaux de la faculté de génie mécanique et génie des procédés, sous la direction de Mr. D. NIBOU, professeur à l'USTHB.

J'exprime ma gratitude à monsieur NIBOU DJAMEL, mon encadreur qui n'a pas hésité à me faire confiance, je tiens à le remercier pour sa patience à mon égard durant les étapes de cette thèse, pour ses conseils ainsi que son soutien permanent, je lui suis reconnaissante d'avoir partagé avec moi sa grande expérience.

Je remercie également Mr. M.TALEB AHMED (MCA à USTHB) pour l'honneur qu'il m'a attribué de bien vouloir présider le jury de ma soutenance.

Je remercie aussi Mr S.CHEGROUCHE (directeur de recherche au CRND) et Mr N.NESRALLAH (MCA à USTHB) d'avoir bien voulu siéger dans mon jury et accepter d'examiner mon travail.

Je remercie vivement Mr M.BERKAT (maitre de recherche au CRND) d'avoir accepté mon invitation pour examiner mon modeste travail

Cette thèse qui a un important volet expérimental n'aurait pas pu voir le jour sans un effort technique. J'exprime ma reconnaissance à Monsieur LAAMARA MOURAD (laboratoire valorisation des minerais), Mr RAHO AZZEDDINE (laboratoire solutions solides) et Mr ZANE pour leur aide et conseils.

Je remercie aussi les membres de l'unité 'étude minéralogique' du CRD Boumerders de m'avoir permis d'effectuer mes analyses de caractérisation dans leur laboratoire.

Je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à mon modeste travail, en particulier : Amen, Asma, soumia, zoheir et samir.

J'exprime ma reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation tout le long de mon cursus

Dédicaces

Je tiens à dédier mon travail, ainsi que mon magister,

Aux plus chers des chers, aux meilleurs parents qui soient, par leur sourire,
amour, Bonté, générosité et soutien dans tout ce que J'entreprends

A ma défunte grande mère qui est toujours présente dans mon cœur

A mes deux adorables et chères sœurs, qui ont toujours répondu présentes et
n'ont cessé de m'encourager :

*Amina qui nous surprend sans cesse

*Meriem la preuve de gentillesse

A Ali qui m'a épaulé pendant les plus durs et les plus beaux moments de ma
vie qui a toujours été présent et qui m'a toujours encouragée à sa manière

A ma copine, cousine, complice et sœur KADIDJA

A rosie mon exemple de sagesse et preuve de gentillesse

A mes amis Amen, Myriem, Radmou et Abd el Ali

A mes cousines, cousins et toute ma famille

YASMINE BOUCHEMAA

أكسيد	أكسيد الحديد	غير	طريق ظاهرة	الطبيعي لمغنية	عينة
			الطيف	المجهر	هذه
	عملية	/		الأولية،	تأثير تراكيذ
	/أكسيد الحديد، أكسيد		97 82 43		
تركيز 2	°25	العينة 0.1	:	عليها	الأساسية
					يعادل 50 /
			هي	3	كيميائي

Résumé

Une argile naturelle provenant des gisements de Maghnia (Algérie) a été utilisée afin de préparer des catalyseurs hétérogènes à base de semi conducteur (Fe_2O_3 et CuO) pour l'étude d'adsorption et de la photo réduction du Cr(VI) sur ces matériaux. il s'agit d'une préparation par la méthode d'imprégnation des oxydes semi conducteurs dans les argiles et cela par voie nitrate.

Ces catalyseurs ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques à savoir, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage et mesure de la surface spécifique par méthode BET. Les compositions chimiques des matériaux préparés ont été déterminées par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).

Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude de l'adsorption des ions du Cr(VI) sur l'argile et de la photo réduction sur les catalyseurs hétérogènes a été réalisée. Les paramètres physiques tels que la concentration initiale en Cr(VI) , la température, le pH de la solution et la dose du catalyseur ont été étudiés.

Des taux de réduction de l'ordre de 43% ,82% et 97% ont été obtenus dans nos expériences en utilisant l'argile activée avec NaCl , argile/ Fe_2O_3 et argile/ CuO respectivement. Les conditions optimales de ces performances sont une concentration en chrome de 50 mg/l , une température de 25°C , une dose de 0.1g de catalyseur/100 ml de solution et un pH de 2. L'étude cinétique de la photo réduction du Chrome(VI) sur les catalyseurs hétérogènes montre que l'équilibre est atteint au bout de 3h elle est du premier ordre rationalisé par le modèle de Langmuir-Hinshelwood

Mots clés : argile, matériaux argileux, les semi conducteurs, catalyseurs hétérogènes, chrome(VI) , adsorption, photo réduction

Abstract

A natural clay from Maghnia (Algeria) was used in order to prepare heterogeneous catalysts containing semiconductors (Fe_2O_3 and CuO) for the study of adsorption and Cr(VI) photo-reduction on these materials. The preparation was made by impregnation of semiconductors oxides by nitrate in clays method.

These catalysts were the subject of characterization by various techniques, X-Ray diffraction, FI-IR spectroscopy, Electronic scan microscopy and BET method for the measurement of the specific surface area. The chemical compositions of prepared materials were determined by Energy dispersive spectroscopy (EDS).

The second part of this work deals with the study of Cr(VI) ions adsorption on clay and the photo-reduction on heterogeneous catalysts. The physical parameters, such as, Cr(VI) initial concentration, temperature, catalyst dose and pH solution were studied.

Reduction rates of 43%, 82% and 97% were obtained in our experiments using activated clay with NaCl , clay/ Fe_2O_3 and clay/ CuO respectively. The optimum conditions giving these performances were for a concentration of 50mg/L of Chrome, temperature of 25°C, catalyst dose of 0,1g/100mL solution and pH 2.

Kinetic study of Cr(VI) photo-reduction on heterogeneous catalysts shows that equilibrium is achieved after 3 hours, it's a first order kinetic rationalized by Langmuir-Hinshelwood Model.

Keywords: *clay, clay minerals, semiconductors, heterogeneous catalysts, chromium (VI), adsorption, photo catalysis*

Liste des figures

Figure I.1 les éléments structuraux

Figure I.2 représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 : 1

Figure I.3 : La famille des argiles phylliteuses

Figure I.4 : les argiles fibreuses : exemple de la palygorskite

Figure I.5 :-Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption

Figure I.6 : Surface spécifique des particules argileuses

Figure I.7 a :-Capacité d'adsorption d'eau par les particules

Figure I.7b :-Localisation de l'eau dans les particules argileuses

Figure II.1 : Les différents équilibres existants en milieux acides sont donnés par les équations suivantes.

Figure III.1 : phénomène d'adsorption

Figure III.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

Figure III.3: Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique

Figure III.4 : Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

Figure III.5: Domaine de rayonnement

Figure IV.2 : Principe de la diffractométrie des RX.

Figure IV.3 : Principe de fonctionnement du diffractomètre.

Figure IV.4 Principe de fonctionnement du MEB.

Figure IV.5 Installation de l'adsorption du chrome.

Figure IV.6. Essai d'adsorption dans le noir

Figure IV.7 : dispositif expérimental utilisé pour la photo réduction du chrome (VI) avec la lumière artificielle.

Figure V.1 : spectre de diffraction des RX des phases de l'argile brute

Figure V.2 : spectre de diffraction des RX des phases de l'argile activée

Figure V.3 : superposition des deux spectres argile brute et argile purifié sodé

Figure V.4 : Micrographie électronique à balayage de l'argile brute

Figure V. 5: Spectre d'énergie dispersive de l'argile brute

Figure V.6 : Micrographie électronique à balayage de l'argile purifiée sodée

Figure V. 7 : Spectre d'énergie de l'argile brute

Figure V.8 : spectre infrarouge de l'argile brute

Figure V.9 : spectre infrarouge de l'argile sodique

Figure V.10 : spectre DRX de l'échantillon Fe_2O_3 /argile

Figure V.11 : superposition des deux spectres (argile brute/ Fe_2O_3 /argile)

Figure V.12: spectre DRX de l'échantillon CuO /argile

Liste des figures

- Figure V.13: superposition des deux spectre DRX argile brute et CuO/argile
- Figure V.14: Micrographie électronique à balayage de l'échantillon Fe₂O₃/Argile
- Figure V.15: spectre EDS de l'échantillon Fe₂O₃/argile
- Figure V.16 : Micrographie électronique à balayage de l'échantillon CuO/Argile
- Figure V.17 : spectre EDS de l'échantillon CuO/argile
- Figure V.18: spectre infra rouge de l'échantillon Fe₂O₃/argile
- Figure V.19 : spectre infra rouge de l'échantillon CuO/argile
- Figure VI.1 : Courbe d'étalonnage des cations de chrome (VI)
- Figure VI.2: taux d'adsorption de Cr⁶⁺ en fonction du pH
- Figure VI.3 : taux d'adsorption de Cr⁶⁺ en fonction de la masse d'adsorbant
- Figure VI.4 : taux d'adsorption de Cr⁶⁺ en fonction de concentration initiale
- Figure VI.5: Variation du taux d'adsorption du Cr⁶⁺ sur l'argile en fonction du temps
- Figure VI.6 : taux d'adsorption en fonction de la température
- Figure VI.7 : diagramme de prédominance des espèces du Cr
- Figure VI.8 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction du pH,(temps de contact 5h, T= 25°C, masse mg/ml , solution 100ml)
- Figure VI.9 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la masse du catalyseur
- Figure VI.10 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale
- Figure VI.11 : évolution du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes concentrations
- Figure VI.12 : variation du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction de la température
- Figure VI.13: cinétique de la photo réduction du Cr(VI) sur le catalyseur Fe₂O₃/argile
- Figure VI.14: variation de 1/Kapp en fonction de C0 selon le modèle de Langmuir Hinshelwood
- Figure VI.15 : variation du ln Kd en fonction de /T
- Figure VI.16 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction du pH
- Figure VI.17 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la masse du catalyseur
- Figure VI.18 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale
- Figure VI.19 : évolution du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes concentrations
- Figure VI.20 : variation du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction de la température
- Figure VI.21 : cinétique de la photo réduction du Cr(VI) sur le catalyseur CuO/argile

Liste des figures

Figure VI.22 : variation de $1/K_{app}$ en fonction de C_0 selon le modèle de Langmuir Hinshelwood

Figure VI.23 : variation du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Figure VI.24 : comparaison de l'adsorption et de la photo réduction du Cr(VI) sur semi conducteur et matériaux hétérogènes

Liste des tableaux

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

Tableau I.2: Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC) de quelques Minéraux argileux.

Tableau II.1 : Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie.

Tableau II.2 : Identification/caractérisation.

Tableau IV1. Réactifs et masses utilisées.

Tableau V.1 : angle de diffraction et distances inter-réticulaire des phases argileuses

Tableau V.2 : angle de diffraction et distance inter-réticulaire des impuretés

Tableau V.3 : la composition chimique de l'argile brute

Tableau V.4: composition chimique de l'argile purifiée sodé

Tableau V.5: angle de diffraction et distances inter-réticulaire des phases argileuses du système Fe_2O_3 / argile

Tableau V.6 : angle de diffraction et distance inter-réticulaire des impuretés

Tableau V.7: angle de diffraction et distances inter-réticulaire des phases argileuses du système CuO / argile

Tableau V.8 : composition chimique de l'échantillon Fe_2O_3 /argile

Tableau V.9: composition chimique de l'échantillon CuO /argile

Tableau VI .1: paramètres cinétiques de la photo réduction du Cr(VI) sur le système Fe_2O_3 /argile

Tableau VI.2 : paramètres thermodynamique du catalyseur Argile/ Fe_2O_3

Tableau VI.3: paramètres cinétiques de la photo réduction du Cr(VI) sur le système CuO /argile

Tableau VI.4 : paramètres thermodynamique du catalyseur Argile/ CuO

Liste des abréviations

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

CuO : L'oxyde de cuivre.

Fe₂O₃:L'oxyde de fer.

DRX : Diffraction rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

IR : Infrarouge.

g : Gramme.

UV : Ultra-violet.

T : L'angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

λ : Longueur d'onde (m)

ASTM : American Society For Testing and Materials.

FTIR : Fourier à transformée infrarouge.

EDS : Energie Dispersive Spectoscopie.

I : Intensité

θ: Theta

C_0 : Concentration initiale

C_e : Concentration à l'équilibre.

C_i : Concentration initiale (mg/l).

C_e : Concentration d'équilibre (mg/l).

S/L: Rapport solide/ liquide (g/ml).

t : temps de contact (min).

Q_e : la capacité d'adsorption. (mg/g)

ΔG^0 : Energie libre Standard (KJ.mol⁻¹)

ΔH^0 : Enthalpie Standard (KJ.mol⁻¹)

ΔS^0 : Entropie Standard(J.K⁻¹.mol⁻¹)

r: vitesse initiale apparente (donc mesurée) de la réaction de photocatalyse (en m.s⁻¹).

BV: Bande de valence.

B C: Bande de conduction.

BI: Bande interdite.

CE: contre électrode.

E_a : Energie d'activation intrinsèque. (j).

E_f : Niveau de fermi.

(e^-, t^+) : paire électron, trous.

e^-_{BC} : électron dans la bande de conduction.

h : photon de lumière (j).

K : constante de boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{jk}^{-1}$).

K_s : constante d'équilibre d'adsorption de langmuire .

K_r : constante de la vitesse de réaction.

K_{app} : constante cinétique apparente.

l : longueur de pénétration de la lumière(m).

L_D : longueur de diffusion(m).

T : température (k)

e : charge élémentaire

N_e : densité des électrons.

N_t : densité des trous.

N_c : densité effectives des électrons dans la bande de conduction.

N_v : densité effectives des trous dans la bande de valence.

E_n : énergie d'activation d'un semi-conducteur type n.

E_p : énergie d'activation d'un semi-conducteur type p.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

PARTIE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur les matériaux argileux

I. Généralités sur les matériaux argileux.....	1
I.1.Introduction.....	4
I.2 Structure des argiles	5
I.3 classification des argiles	6
I.3.1 les argiles phylliteuses	7
1) Minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO)	7
2) Minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT)	7
3) Minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO)	7
I.3.2 Les minéraux argileux inters stratifiés.....	7
I.3.3 les argiles fibreuses.....	8
a) Kaolinite.....	8
b) Smectites.....	8
c) Illite.....	9
I.4 la surface argileuse.....	10
I.4.1 définition.....	10
I.4.2 Forme et surface spécifique.....	10
I.4.3 Degré d'hydratation.....	11
I.4.4 charge des surfaces argileuses	12
I.5 Propriétés des argiles.....	12
I.5.1 capacité d'échange cationique (CEC)	13
I.5.2 Gonflement	13
I.5.3 rétention des métaux par les argiles.....	13
I.6 Réactivité de la surface des argiles.....	14
I.6.1 Les sites à la surface des argiles.....	14
I.7 Domaine d'utilisation des argiles.....	15

Chapitre II : les métaux lourds et le Chrome (Cr)

II. les métaux lourds et le Chrome (Cr).....	18
II.1 les métaux lourds.....	18
II.1.1 Généralités sur les métaux.....	18
II.1.2 Usage des métaux.....	18
II.1.3 Toxicité des métaux lourds.....	19
II.1.3.1 Sur l'organisme humain.....	20
II.1.3.2 Sur les animaux marins.....	20
II.1.4 Techniques d'élimination des métaux lourds des eaux contaminées.....	21
II.1.4.1 Précipitation chimique.....	21
II.1.4.2 Adsorption.....	21
II.1.4.3 Electrolyse.....	21
II.1.4.4 Cémentation.....	21
II.1.4.5 Extraction par solvant.....	22
II.1.4.6 Extraction par membrane.....	22
II.1.4.7 Résines échangeuses d'ions.....	22
II.2 Le Chrome.....	22
II.2.1 Généralités sur le Chrome (Cr).....	22
II.2.2 Identification et caractérisation.....	23
II.2.3 Propriétés chimiques.....	24
II.2.3.1 Chrome trivalent Cr(III).....	24
II.2.3.2 le Chrome hexa valent Cr(VI).....	24
II.2.4 L'utilisation du Cr.....	25
II.2.5 Principales sources d'exposition.....	25
II.2.6 Comportement du chrome.....	26
II.2.6.1 Dans l'eau.....	26
II.2.6.2 Dans les sols.....	26
II.2.6.3 La toxicité du Cr.....	26

Chapitre III Généralités sur le phénomène d'adsorption et la photo catalyse

III. Généralités sur le phénomène d'adsorption et la photo catalyse.....	29
III.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	29
III.1.1 Introduction.....	29
III.1.2 Description du phénomène d'adsorption.....	29
III.1.3 Caractéristiques de l'adsorption.....	30
III.1.3.1 Adsorption physique	30
III.1.3.2 Adsorption chimique	30
III.1.4 Cinétique d'adsorption.....	30
III.1.5 Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	31
III.1.5.1 Isothermes d'adsorption	32
III.1.5.1.1 Le modèle de Freundlich.....	32
III.1.5.1.2 Modèle de Langmuir	33
III.1.5.1.3 Taux d'adsorption	33
III.1.5.1.4 Coefficient de distribution (K_d)	34
III.1.5.2 Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	34
III.1.5.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	35
III.1.5.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	35
III.1.5.2.3 Modèle de la diffusion intra particule.....	36
III.2 Généralités sur la photo catalyse.....	36
III.2.1 Introduction.....	36
III.2.2 définition de la photo catalyse.....	36
III.2.3 principe de la photo catalyse	37
III.2.4 modèle cinétique de la photo catalyse	39
III.2.5 Notion de photo électrochimie	41
III.2.6 Les sources lumineuses	42
III.2.6.1 Irradiation solaire.....	42
La région UV-A (315-400 nm)	43
La région UV-B (280-315 nm).....	43
La région UV-C (100-280 nm).....	43

III.2.6.2 Irradiation artificielle.....	44
i) Les lampes à arc	44
ii) Les lampes fluorescentes.....	44
iii) Les lampes incandescentes	44
III.2.6.3. Les lasers	44

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : protocole de synthèse et méthodes expérimentales

IV. Protocole de synthèse et méthodes expérimentales.....	45
IV.1 Préparation de l'argile.....	45
IV.1.1 Préparation des échantillons d'argile.....	45
IV.1.2 Principe de la méthode de traitement	46
IV.1.3 Procédure expérimentales du traitement.....	46
IV.1.4 Sodification de la bentonite.....	47
IV.2. Préparation des catalyseurs hétérogènes.....	47
IV.2.1 Réactifs utilisés.....	47
IV.2.2 Préparation des catalyseurs hétérogènes (Argile / Fe ₂ O ₃) et (Argile / CuO)	
a) Préparation du système (Argile / Fe ₂ O ₃).....	48
b) Préparation d'Argile/CuO.....	48
IV.2.3 Préparation de la solution de chrome.....	48
IV.3 Techniques de caractérisation structurales et microstructurales.....	49
IV.3.1 Diffraction de rayons X.....	49
IV.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	49
IV.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'énergie dispersive.....	49
IV.3.4 Spectroscopie infrarouge.....	50
IV.3.5 Détermination de la surface spécifique	50
IV.4 Etude de la réaction d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile.....	50
IV.4.1 Le procédé expérimental.....	50
IV.4.2 Procédure de dosage	51

IV.4.3 Le mode opératoire.....	52
IV.5 Etude de la réaction d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile.....	52
IV.5.1 Adsorption dans le noir.....	52
IV.5.2 Photo réduction du Cr(VI) avec la lumière artificielle.....	53
IV.5.3 Photo réduction du Cr(VI) avec la lumière artificielle.....	54

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre V : analyses et caractérisations

V. Analyses et caractérisations.....	55
V.1. Caractérisation de l'argile.....	55
V.1.1 identification par diffraction des rayons X de l'argile.....	55
V.1.1.1 Identification par diffraction des rayons X de l'argile brute.....	55
V.1.1.2 Identification par diffraction des rayons X de l'argile purifiée sodé.....	57
V.1.2 analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et (EDS).....	58
V.1.2.1 analyse par MEB et EDS de l'argile brute.....	58
V.1.2.2 analyse par MEB et EDS de l'argile purifiée sodé.....	61
V.1.3 spectroscopie infrarouge.....	63
V.1.4 Analyse de la surface spécifique de l'argile brute et l'argile activée par la Technique de BET.....	65
V.2 caractérisation des catalyseurs hétérogènes (semi conducteur/argile).....	65
V.2.1 identification par diffraction des rayons X de (argile/semi conducteur).....	65
V.2.1.1 identification par diffraction des rayons X du système Fe ₂ O ₃ /argile.....	65
V.2.1.2 identification par diffraction des rayons X du système CuO/argile.....	68
V.2.2 analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et (EDS).....	70
V.2.2.1 analyse par MEB et EDS du Fe ₂ O ₃ / argile.....	70
V.2.2.2 analyse par MEB et EDS du CuO/ argile.....	72
V.2.3 identification par spectroscopie infra rouge (IFTR).....	74
V.2.4 Analyse de la surface spécifique de Fe ₂ O ₃ /argile et CuO /Argile la technique de BET.....	76

Chapitre VI : discussion des résultats

VI. Discussion des résultats.....	77
VI.1 Etude de l'adsorption du Cr(VI) sur l'argile.....	77
VI.1.1 Courbe d'étalonnage du chrome.....	77
VI.1.2 Facteur influençant l'adsorption	78
VI.1.3 Effets des traitements chimiques	78
VI.1.4 l'étude paramétrique de l'adsorption du Cr(VI) sur l'argile.....	78
VI.1.4.1. Effet du pH	78
VI.1.4.2 Effet de la masse de l'argile activée.....	79
VI.1.4.3 Effet de la concentration initiale des ions Cr^{6+}	80
VI.1.4.4 Effet de la température.....	82
VI.2 Etude de l'adsorption et la photo réduction du Cr(VI) par les matériaux Hétérogènes (argile/ Fe_2O_3) et (argile/ CuO).....	83
VI.2.1 étude de l'adsorption et la réduction du Cr(VI) sur (argile/ Fe_2O_3).....	83
VI.2.1.1 Etude paramétrique de la réduction du Cr(VI) par argile/ Fe_2O_3 ...	83
VI.2.1.1.1 Effet du pH.....	83
VI.2.1.1.2 Effet de la masse du catalyseur.....	84
VI.2.1.1.3 Effet de la concentration initiale de la solution du chrome...	85
VI.2.1.1.4 Effet de la température.....	87
VI.2.1.2 Etude cinétique et thermodynamique du système Fe_2O_3 / argile...88	
VI.2.1.2.1 Etude cinétique de la réduction du Cr(VI) par Fe_2O_3 / argil .88	
VI.2.1.2.2 Etude thermodynamique de la réduction du Cr(VI) par Fe_2O_3 /argile	90
VI.2.2 Etude de l'adsorption et la réduction du Cr(VI) sur (argile/ CuO).....	92
VI.2.2.1 Etude paramétrique de la réduction du Cr(VI) par (argile/ CuO)...92	
VI.2.2.1.1 Effet du pH.....	92
VI.2.2.1.2 Effet de la masse du catalyseur.....	93
VI.2.2.1.3 Effet de la concentration initiale de la solution du chrome...94	
VI.2.2.1.4 Effet de la température.....	95
VI.2.2.2 Etude cinétique et thermodynamique de la réduction du Cr(VI) par (argile/ CuO).....	96
VI.2.2.2.1 Etude cinétique.....	96

VI. 2.2.2.2 Etude thermodynamique.....	97
VI.3 Etude comparative de l'adsorption et la photo réduction du Cr(VI) sur les Matériaux hétérogènes (Fe ₂ O ₃ /argile et CuO/argile).....	100
CONCLUSION GENERALE.....	103
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXE	

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure des sociétés modernes. Plusieurs actions internationales tentent de préserver l'environnement en réduisant la pollution due aux développements des activités industrielles et agricoles.

Parmi les différents types de pollutions (organiques et/ou minérales), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est en particulier signalée. La présence de ces métaux dans les sols comme dans les eaux est particulièrement problématique en raison de leur non biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et leur toxicité.

Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple zinc, cuivre et le chrome(III)) et ce à faibles concentrations, ils sont toxique à fortes doses, alors que d'autre sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium et le chrome (VI)).

Lorsque les polluants métalliques sont présents dans le sol, quelque soit la manière dont ils ont été introduit (air, eau, dépôt), l'ensemble des mécanismes physiques, chimiques et biologiques contribuent à leur transformation. Cela peut avoir par conséquence l'immobilisation partielle ou totale des métaux dans les sols ou leur entrainement par les eaux vers nappes phréatique, ainsi il en résulte de réels problèmes d'ordre environnemental.

En effet, leur lessivage peut être à l'origine de leur accumulation le long des chaines alimentaires et ainsi entraine des problèmes de santé publique.il est, par conséquent, nécessaire, d'une part d'identifier et de caractériser les sites pollués, et d'autre part de mettre en place des stratégies de dépollution.

Parmi ces métaux, le chrome et ses composés trivalents et hexavalents sont des poisons cumulatifs très toxiques. Il entraîne en toxicité aiguë des troubles gastro-intestinaux et une irritation des voies respiratoires (bronchite). Les seuils de toxicité du chrome ne peuvent être encore évalués de façon précise. Diverses réglementations fixent également les teneurs maximales en chrome dans les rejets industriels, les boues d'épuration et les sols cultivés [1].

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [2].

Divers chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à

L'élimination de pollution implique directement dans l'apparition de déséquilibre au niveau des éco systèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que les hommes, et ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturel ou biologique avaient l'aptitude de fixer quantités importantes en métaux à partir des solutions polluées [3], [4], [5].

L'une des méthodes de dépollution par adsorption est l'utilisation d'un adsorbant non coûteux et disponible en grande quantité dans notre pays qui est l'argile. Plusieurs travaux ont été réalisés montrant le rôle d'écran (antipollution) joué par les argiles.

Récemment, des chercheurs ont développé de nouvelles méthodes parmi elles, il y a lieu de citer les procédés de réduction ou d'oxydation par photo catalyse de polluants afin de les éliminer en utilisant des catalyseurs à base de semi conducteurs.

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs de rétention d'une argile naturelle vis-à-vis du chrome en vue de son élimination et l'optimisation du taux de son réduction par le procédé de photo catalyse en utilisant des matériaux hétérogènes en prenant l'argile comme support à laquelle on imprègne les semi conducteur CuO et Fe₂O₃ séparément. Ainsi, ce travail consiste à la préparation et à la caractérisation de ces matériaux hétérogène ainsi que l'étude de la réduction des ions chrome (VI) en solution.

Différents paramètres réactionnels ont été considérés et variés. Ainsi, l'influence de la température, des doses de catalyseurs introduites, des teneurs initiales en chrome a été observé sur les rendements d'élimination du chrome.

Pour exposer les résultats de notre mémoire, ce travail est composé comme suit:

- Nous avons, en premier lieu (chapitre I), présenté une étude bibliographique sur les différents travaux publiés relatifs aux argiles, aux métaux en particulier le chrome, l'adsorption et la photo catalyse.
- Dans la deuxième partie (chapitre II), nous avons présenté les méthodes de préparation et de caractérisation, les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont détaillés.
- La troisième partie (chapitre III) est consacrée à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation des argiles et des catalyseurs hétérogènes par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge, microscope électronique à balayage et BET.
 - L'adsorption du chrome
 - La photo réduction du chrome
-
- Enfin, une conclusion générale permettant de faire la synthèse des principaux résultats obtenus et des perspectives.

PARTIE

1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre

I

Généralités sur les matériaux
argileux

Chapitre I : Généralités sur les matériaux argileux

I .1.Introduction

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais : clay and clays minerals) qui ne sont pas synonymes.

Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans 'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [6].

La première définition scientifique de l'argile date de 1546. Se sont succédées, ensuite des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [7].

L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde.

Malheureusement, aujourd'hui encore, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire de faire des choix.

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés.

Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllo silicates.

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

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations inter foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [8].

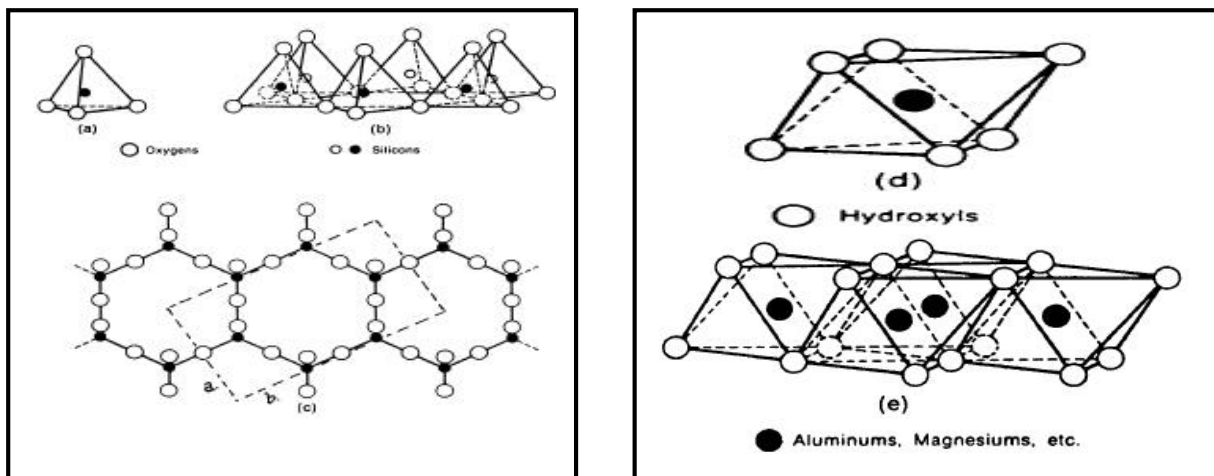
I.2 Structure des argiles

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [9]

Ces feuillets sont séparés par des espaces inter foliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [9-10]. L'association d'un feuillet et d'un espace inter foliaire représente une unité structurale [11].

Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles.

Voir figures I.1-a et I.1-b.



(a, b, c) : les tétraèdres

(d, e) : les octaèdres

Figure I.1: les éléments structuraux [9].

Les phyllo silicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllo silicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [12].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure I.2.

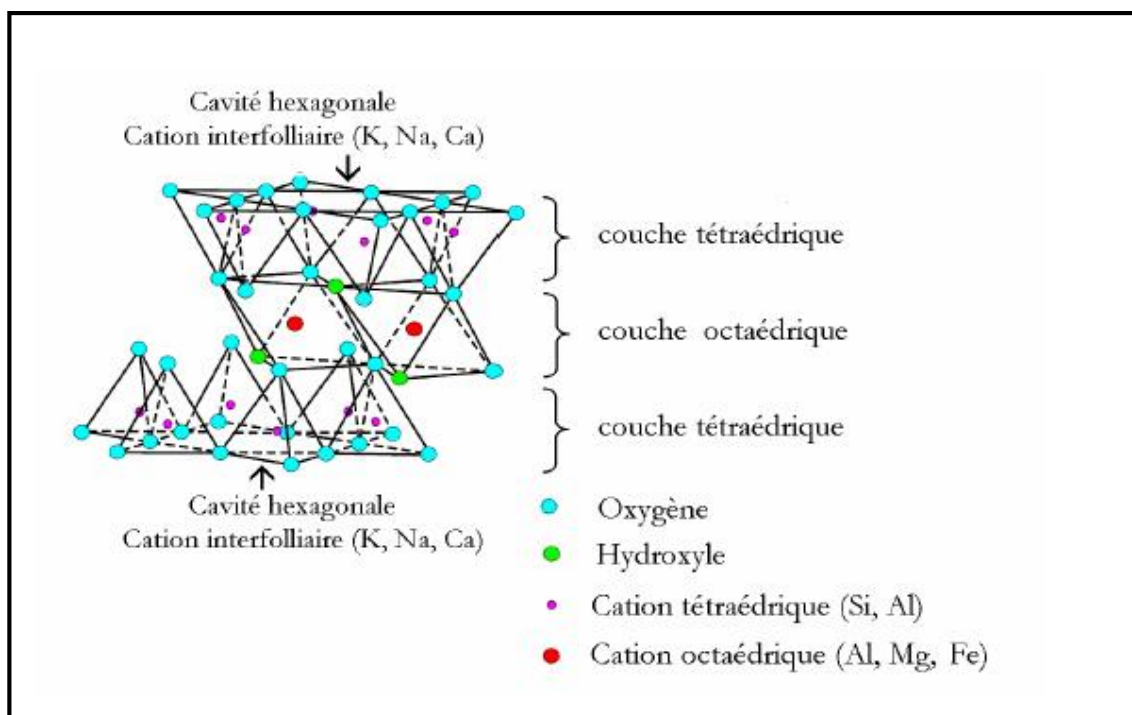


Figure I.2 : représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 :1

- La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de Si^{4+} , Al^{3+} .
- La couche octaédrique : est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions d' Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

Cet enchaînement est caractérisé par :

- Un caractère di octaédrique : deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations trivalents.
- Un caractère tri octaédrique : trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents

I.3 classification des argiles

La classification actuellement retenue est celle donné par Millot [13], caillière [14], Brindley [15] et Brown [16].

Elle est comme suit :

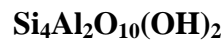
I.3.1 les argiles phylliteuses

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance inter réticulaire d_{001} .

La classification se fait comme suit :

1) Minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO) :

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche de tétraèdres SiO_4 et une couche d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ dont l'épaisseur de la feuille est de 7 Å. Ces minéraux appartiennent à la famille de la Kaolinite dont la formule est:



2) Minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT) :

Les minéraux de ce type ont des feuillets constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques de type tétra-octa-tétra comme la montmorillonite et l'illite et un espace inter foliaire contenant des molécules d'eau et ayant des distances variables suivant la direction (001).

3) Minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO) :

Ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques comme les chlorites. La figure I.3 nous montre la classification de la famille des argiles phylliteuses.

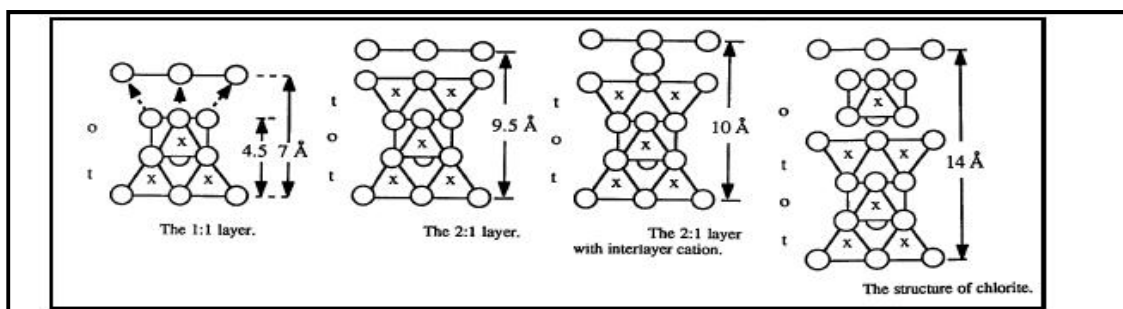


Figure I.3 : La famille des argiles phylliteuses [9].

I.3.2 Les minéraux argileux inters stratifiés :

Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alternent de différentes manières :

- Irrégulière comme la sudoite (chlorite- montmorillonite).
- Régulière comme la bravaisite (illite- montmorillonite).

I.3.3 les argiles fibreuses

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles : les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel.

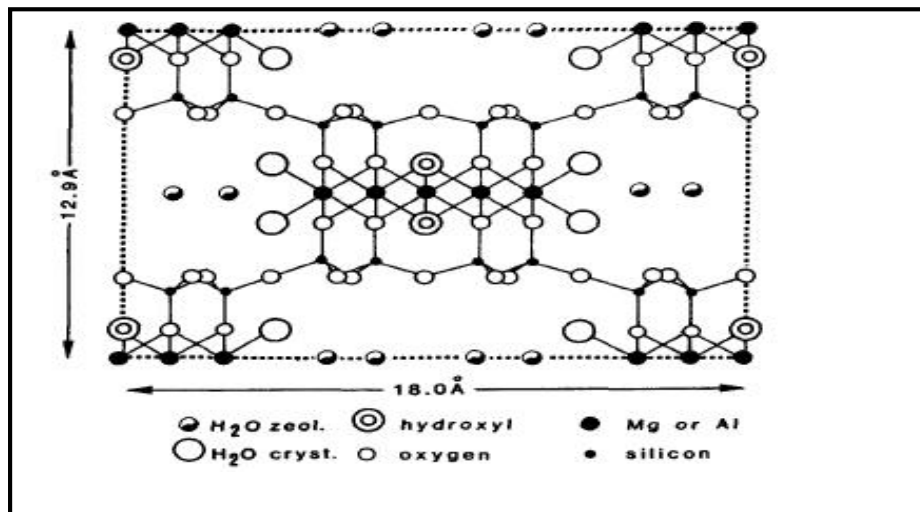


Figure I.4 : les argiles fibreuses : exemple de la palygorskite [13]

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

a) Kaolinite: dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, di octaédrique et alumineux de composition $(Si)_2 (Al)_2 O_5 (OH)_4$ par demi maille[17]

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements des feuillets [18].

b) Smectites: la structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites di octaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines sont présentement majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite) Alors que d'autre sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

Il existe un troisième type de smectite di octaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont tri octaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions su magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite). Alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite).

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [19].

c) **Illite**: Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllo silicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium.

La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. L'illite a une capacité d'échange cationique faible, et il n'ya pas d'hydratation des espaces inter foliaires [18]

Le tableau suivant récapitule la classification des argiles

Tableau I.1 : la classification des principaux groupes de minéraux argileux

Feuillet	Charge par maille	Diocétaédriques	Triocétaédriques	
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈	
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈	
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄	
2: 1	SMECTITES			
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁻¹	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁻¹	
	1.2	Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	
	MICAS			
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	
4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂		

I.4 la surface argileuse

I.4.1 définition

Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et d'absorption. L'absorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. L'adsorption regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.[19], Il s'agit de processus complexes que l'on peut schématiser dans la figure I.5

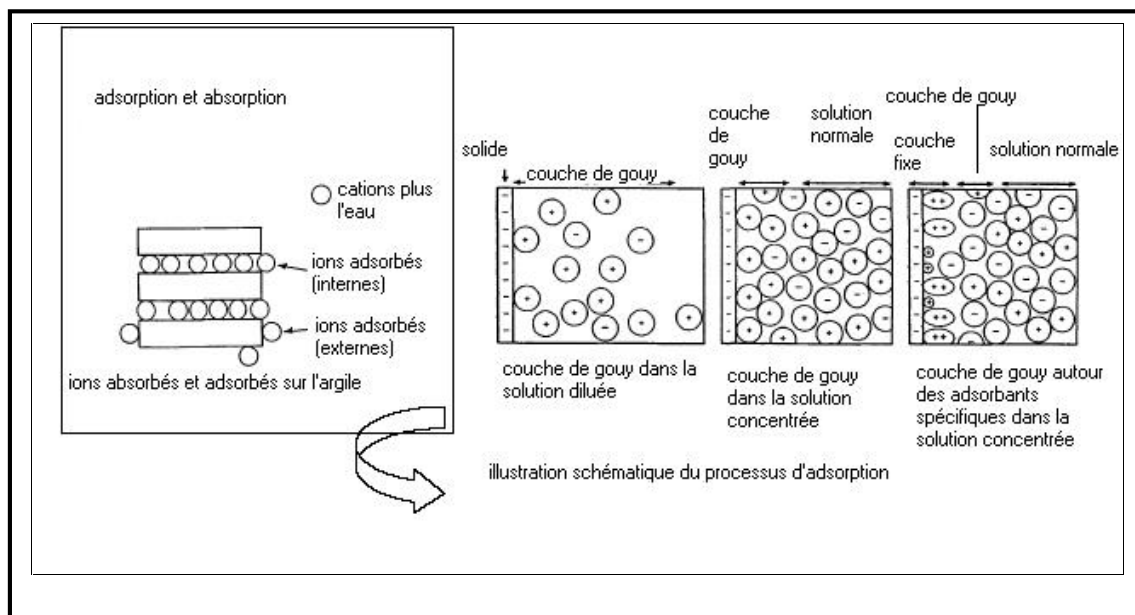


Figure I.5 :-Rôle des argiles dans la migration des éléments traces : processus d'adsorption

La surface argileuse est chargée, négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact. Ces cations définissent la charge diffuse en couche de Gouy. Les ions de la couche diffuse sont adsorbés mais peuvent être échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique). La couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement.

I.4.2 Forme et surface spécifique

Les argiles se représentent sous trois formes

- en flacons, caractérisés par la même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente 1/20 ième de la longueur.

- En latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20 ième de la longueur.
- En aiguilles, deux dimensions identiques et la 3ème est beaucoup plus grande (cas assez rare)

La fine taille des argiles leur confère une surface, importante par rapport au volume des particules.[20],[21] (figure I.6)

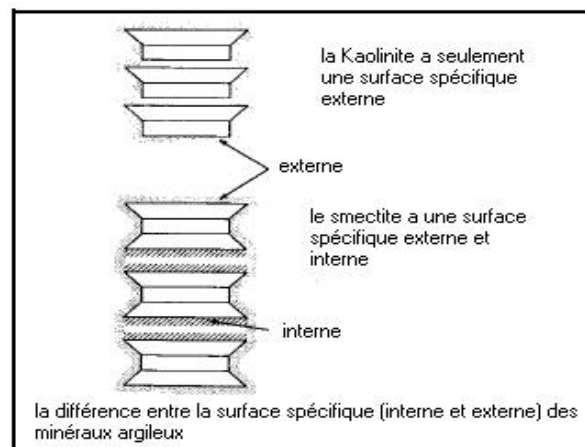


Figure I.6 : Surface spécifique des particules argileuses

I.4.3 Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporation dans leur structure des molécules d'eau (figure I.7) Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide plus l'argile pourra incorporer de l'eau [22].[23].[24].

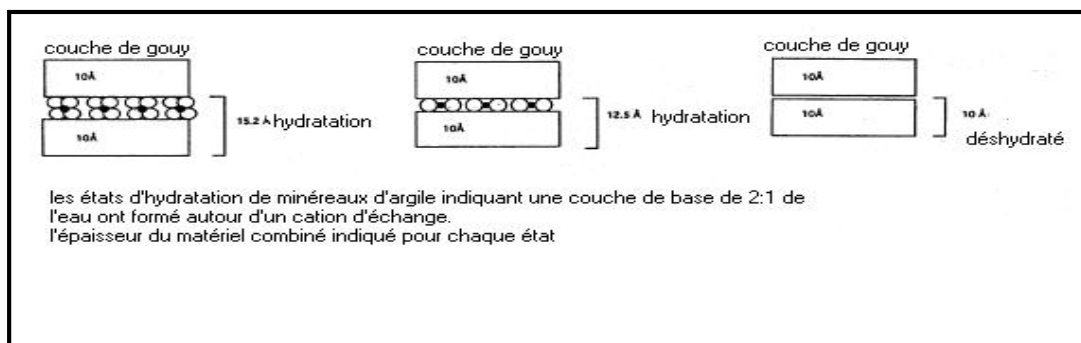


Figure I.7 a :-Capacité d'adsorption d'eau par les particules

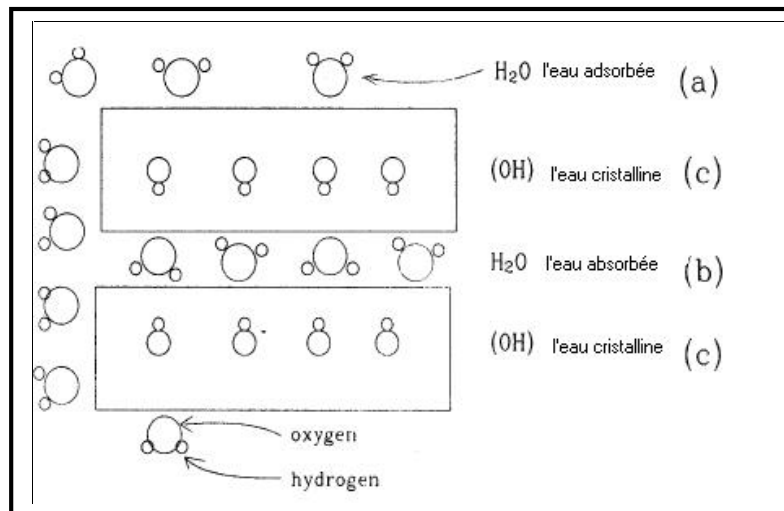


Figure I.7b :-Localisation de l'eau dans les particules argileuses

I.4.4 charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre, il existe deux types de charge :

- Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaèdre) de signe négatif.
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surface cationique ou anionique.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ; H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les anions OH^- se lient davantage que les cations H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange [9].

I.5 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- leur forme et leur surface spécifique.
- leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement.
- leurs multiples possibilités d'échange ionique.

I.5.1 capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

Cette capacité d'échange correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer de cations de cette manière, elle s'exprime en centi-mole par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents par 100g de produit (meq/100g). L'échange cationique n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes et internes (zone inter foliaires) des cristaux [19].

I.5.2 Gonflement

C'est la mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet l'augmentation du volume par gonflement.

I.5.3 rétention des métaux par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [20].

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide ; ces mécanismes sont :

- l'absorption, correspond à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (espace inter foliaire).
- L'adsorption, correspond à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous à la surface du solide.
- L'échange d'ion, correspond au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (dans l'espace inter foliaire ou à la surface du solide), par un ion présent à l'état dissous.

A température ambiante, les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

- Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption par la complexation de surface, elle est fortement dépendante du pH et elle correspond à une adsorption spécifique e bordure des feuillets.
- Le deuxième type rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, le phénomène d'échange d'ion peut invoquer pour

tout système constitué d'au moins deux phases non miscible [21].

La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.

Le tableau I.2 ci-dessous résume les propriétés (surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux).

Tableau I.2: surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux [22]

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (Me/kg)
kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
smectites	600-700	80	700-800	80-150
vermiculite	700	40-70	760	100-150
chlorite	-	100-175	100-175	10-40

I.6 Réactivité de la surface des argiles

La « réactivité » des argiles correspond à des réactions de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et inorganiques. Ces réactions peuvent être couplées ou non à des réactions d'oxydation. La réactivité des argiles dépend donc du pH et de la composition chimique de la solution, ainsi que de la stabilité des espèces chimiques de surface qui se forment durant les réactions.

I.6.1 Les sites à la surface des argiles

On appelle site une entité chimique de la surface susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, anions, molécules neutres...). On distingue de manière classique deux types de sites :

- Les oxygènes des cavités siloxanes constituent le premier type de site de surface.

La charge structurale des feuillets est délocalisée sur ces oxygènes. Cette charge est dite permanente car elle est indépendante du pH, et de la concentration en électrolytes (ou force ionique) de la suspension. En revanche, elle peut varier avec le potentiel redox de la solution, suite à des réactions d'oxydoréduction impliquant des cations structuraux, notamment le couple

Fe^{2+}/Fe^{3+} . Du fait de cette charge, les sites inter foliaires sont susceptibles d'attirer et de retenir des cations de la solution [23].

- Les oxygènes insaturés présents en bordure des feuillets constituent le deuxième type de sites de surface. L'insaturation des oxygènes est compensée par des interactions de différents types, soit avec les molécules du solvant soit avec les cations ou anions présents en solution. Avec l'eau ils forment des OH dont la dissociation varie avec les conditions de pH de la solution environnante. Les réactions ayant lieu sur les sites de bordure des feuillets dépendent fortement du pH et de la composition chimique de la solution.

Les sites des plans de base et les sites de bordure présentent donc des propriétés réactives contrastées. Cependant certaines réactions chimiques sont susceptibles de se produire sur chacun des deux types de site. Par exemple, les cations retenus sous forme de CHS [Complexe Hors Sphère est une paire ionique entre un site de bordure de charge négative, et un cation hydraté [24] sur les sites de plan de base peuvent être échangés, mais c'est aussi le cas pour les cations retenus sur les sites de bordure sous forme de CHS. De même, la fixation de cations sous forme de Complexe de Sphère Interne (CSI) peut se produire sur les sites de bordure et dans les cavités siloxanes. Leur adsorption est plus difficilement réversible [25].

I.7 Domaine d'utilisation des argiles

❖ L'argile et l'industrie de la céramique

L'argile est utilisée depuis l'antiquité par les potiers car elle se façonne aisément avec l'eau puis durcit en séchant sans perdre sa cohésion, ni s'écouler en poudre. Les belles poteries et porcelaines existent depuis la nuit des temps et font partie de la technologie ancienne en constante évolution. Cependant par carbonituration en présence de sources de carbones et d'azotes, des nouvelles céramiques techniques à base d'argiles ont fait leur apparition dans la technologie moderne.

❖ Argile et génie civil

Les propriétés de retrait/gonflement posent de sérieux problèmes aux mécaniciens des sols : soubassement ou fondation des maisons et des grands ouvrages, grandes catastrophes naturelles, éboulements. Ces problèmes sont d'actualité avec les épisodes récents de sécheresses et d'inondation.

❖ **Argile et agriculture**

L'argile dans les sols sert de véritable interface entre les problèmes de pollution industrielle et /ou agricole et le sous sol (nappe phréatique...). Elle sert aussi de réservoir d'eau et d'engrais pour les plantes.

❖ **Argile et industrie du pétrole**

L'argile est un élément important dans l'industrie pétrolière pour ses propriétés rhéologiques comme boues de forage, mais aussi comme support de catalyseur dans le raffinage eu pétrole.

❖ **Argile et industrie des cosmétiques**

L'argile rentre dans la préparation de nombreux produits cosmétiques (savons, masques...) quand elle n'est pas utilisée directement en tant que telle (Tfall ou ghassoul). Ce shampooing si doux qui ne mousse pas, est bien connu dans les pays de la rive sud de la méditerranée. De plus les propriétés rhéologiques d'argiles modifiées (connues sous le nom commercial de bentones) intéressent de plus en plus certains secteurs industriels de la cosmétique, de la peinture, ...

❖ **Argile comme matériau médical**

Les argiles étaient employées déjà par les égyptiens pour leur effet bactéricide, pour la conservation des momies. Elles sont surtout largement utilisées pour leurs propriétés adsorbantes (élimination de toxines ou de gaz).

Les pharmaciens n'hésitent pas à utiliser directement des noms d'argiles pour ses pansements intestinaux (attapulgite, beidellite) ou dérivées d'argiles (smecta TM dérivé de sméctite). De plus l'effet bénéfique des cataplasmes d'argiles dans les stations de boues thermales est de plus en plus reconnu. Les pansements externes sont utilisés aussi pour soigner les brulures, réparer les plaies des cheveux ou pour cicatrisation des arbres...).

❖ Argile et origine de la vie.

L'argile est liée à l'origine de la vie dans les textes sacrés. Son rôle dans la synthèse des premières molécules à l'origine de la vie reste encore une énigme.

❖ Argiles et diverses industries chimiques

L'énumération des industries chimiques qui utilisent les argiles est trop longue. Voici quelques exemples d'applications abordées durant des années dans les laboratoires de recherche :

- ✓ Les argiles comme dépolluants des eaux industrielles et usées (exemple métaux lourds) et comme pièges à polluants si cette rétention est irréversible.
- ✓ L'argile a un grand rôle à jouer dans la protection de l'environnement.
- ✓ Les argiles activées à l'acide dans l'industrie agro-alimentaire sont utilisées pour clarifier certaines boissons (eaux, huiles, vins, bières...)
- ✓ Les argiles dans l'industrie de la fonderie servent de liant dans les sables de fonderie
- ✓ Les argiles dans l'industrie de la câblée servent de nano charges dans les polymères pour améliorer leurs propriétés mécaniques, thermiques et de résistance au feu.

Chapitre

II

Les métaux lourds et le
chrome (Cr)

Chapitre II : les métaux lourds et le Chrome (Cr)

II.1 les métaux lourds

II.1.1 Généralités sur les métaux

Les métaux sont des éléments naturels inorganiques ayant une densité supérieure à 5g/cm³ (à l'exception de L'aluminium qui a une densité égale à 2,7 g/cm³) [26], A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, normalement ces éléments sont présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [26-27].

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies, métallurgiques et électroniques. En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement [26]. Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler, l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration [26-28].

Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme [29-30].

II.1.2 Usage des métaux

L'utilisation des métaux est très variée et largement rencontrée dans l'industrie, du simple au plus lourds ; l'usage des métaux permet de produire un éventail de produits allant des piles, batteries jusqu'à l'aéronautique et la construction électrique et industrielle. Le tableau ci-dessous donne les différents débouchés de quelques métaux

Tableau II.1 : Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre) [26].

Métal	Utilisation	Métal	Utilisation
Cd (0.1 ppm)	piles 70 % pigments 13 % autres usages industriels 17 %	Co (25 ppm)	superalliages 72.6 % aimants 9 % carbures cémentés 3.4 % céramiques 9.6 % chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5.4 %
Hg (20 ppb)	cellules d'électrolyse 50 % construction électrique 25 % autres 25 %	Cu (50 ppm)	construction électrique 55 % bâtiment 20 % équipement industriel 10 % transport 5 % autres 10 %
Pb (10 ppm)	batteries 70 % laminés et munitions 10 % chimie 10 % autres 10 %	Al (8.1 %)	transport 25 % bâtiment 20 % emballage 20 % construction électrique 10 % autres 25 %
Cr (100 ppm)	aciers inoxydables 65 % chimie et réfractaires 20 % utilisations métallurgiques diverses 15 %	Ni (75 ppm)	acier inoxydable 65 % alliages de nickel 15 % aciers et fontes alliées 7.5 % revêtements de surface 7.5 % autres 5 %
Mo (1.5 ppm)	ferro-molybdène et alliages 70% chimie (catalyseurs) 30 %	Fe (5.0 %)	sidérurgie 99 % autres 1 %

ppm : partie par million, soit 10^{-6} .

ppb : partie par milliard (« billion »), soit 10^{-9} .

II.1.3 Toxicité des métaux lourds

Les métaux ont des effets très différents sur le milieu vivant. Quelques-uns sont nécessaires pour les organismes ; ils sont dits «essentiels», bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), dont l'absence perturbe le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importants dans les processus métaboliques des organismes [21].

La toxicité des métaux lourds dépend de plusieurs facteurs à savoir la forme chimique, la concentration, l'environnement, et la susceptibilité d'accumulation à chaque étape de la chaîne alimentaire. On distingue en particulier le Cd, As, Pb, U, Hg, Sb, Tl et Pu, pour lesquels aucun rôle positif pour l'activité biologique n'a été mis en évidence et sont à l'origine de maladies néfastes. Ces métaux peuvent avoir des effets négatifs sur l'organisme vivant.

II.1.3.1 Sur l'organisme humain

Ces métaux ont des effets fatales sur l'organisme humain : Sur le système nerveux avec l'apparition des difficultés d'élocution de trouble physique, de trouble de sensibilité et une altération de l'audition. La présence du cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion urinaire au niveau du système rénal [27], ce qui engendre l'élimination des protéines, du calcium et du phosphore et des répercussions au niveau osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et peuvent être également responsables sur certains cancers. L'exposition chronique à l'arsenic est un facteur de risque de cancer du poumon [28]. Le Saturnisme est lié à l'absorption du plomb, en particulier grave chez l'enfant, où le plomb peut remplacer le Calcium au niveau des os, ce qui est facilement détectable via une radiographie [29].

II.1.3.2 Sur les animaux marins

L'eau est un milieu principal en termes de pollution concernant les métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci favorise plusieurs réactions chimiques. A titre d'exemple, la concentration dans les petits crustacés est de l'ordre de 6 mg/L [30].

En résumé, au-dessus d'une certaine concentration, ces métaux deviennent excessivement dangereux pour l'être humain et la faune aquatique. Les métaux sont non dégradables au cours du temps, ils sont toxiques même à de très faibles concentrations, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants lors des transferts de matières dans la chaîne nutritive. Le quart de la totalité des contaminations par les métaux lourds est due aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.) [31].

II.1.4 Techniques d'élimination des métaux lourds des eaux contaminées

III.1.4.1 Précipitation chimique

Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles dans l'eau en ajoutant un réactif approprié. Cette méthode est largement utilisée pour évaluer les métaux, non pas pour épurer les effluents [32].

II.1.4.2 Adsorption

Il s'agit d'un transfert de masse des métaux de la phase liquide vers la surface solide à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier avec une faible énergie de liaison. L'adsorption est la propriété de certains solides poreux, tels que l'alumine active et le charbon actif, de fixer sur leur surface des molécules extraites de la phase dans laquelle sont immergés [33]. L'adsorbat le plus fréquemment utilisé pour traiter l'eau est le charbon actif, il présente une grande capacité de fixation des métaux, par exemple, on peut piéger jusqu'à 0,5 mol de Mercure pour 1 kg de charbon actif [23].

II.1.4.3 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique très connu, entre autre en purification des métaux; il permet de réduire les cations métalliques sous l'état élémentaire.

La cellule électrochimique est composée de deux électrodes : une anode et une cathode. L'électrolyse est mise en œuvre grâce aux réactions d'oxydoréductions suivantes :

¾ Réaction d'oxydation à l'anode où elles se forment les cations ;

¾ Réaction de réduction au niveau de la cathode où on observe le dépôt métallique.

En général, ce procédé est utilisé quand l'eau porte une forte teneur en métaux de l'ordre de g/L, cependant le coût de l'électrolyseur est élevé [26].

III.1.4.4 Cimentation

Cette technique exploite les réactions chimiques d'oxydoréduction qui se font lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissous entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution se passent à l'état métallique et se déposent et le métal le plus actif (non toxique) passe en solution sous forme ionique [34].

II.1.4.5 Extraction par solvant

C'est une technique largement employée (l'hydrométallurgie), la solution contenant le métal entre en contact avec une phase organique non miscible sur laquelle les ions métallique se fixent après l'agitation. Les deux phases sont ensuite séparée et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée après traitement [35].

II.1.4.6 Extraction par membrane

C'est une technique coûteuse employée pour la récupération des métaux ; elle est surtout sujette au colmatage des membranes ce qui limite son utilisation [32].

II.1.4.7 Résines échangeuses d'ions

Ce sont des substances granulaires insolubles, leur structure comporte des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter les ions positifs ou négatifs.

Fixés sur des radicaux, sans modification d'aspect physique, contre des ions de même signe qui se trouvent en solution. Cette permutation conduit à une modification au niveau de la composition ionique en solution sans altérer le nombre de mole total des ions existant dès le début de l'opération. L'échange d'ion est une opération largement exploitée dans le traitement des eaux résiduelles issue de l'industrie afin d'éliminer et recycler les métaux avec des taux d'élimination supérieur à 90% [32]. Les résines sont coûteuses mais efficaces pour le traitement des métaux dans l'eau.

III.2 Le Chrome

II.2.1 Généralités sur le Chrome (Cr)

Le Chrome est un élément chimique de symbole Cr, de masse atomique 51,996 g/mole [23] et une densité de 7,19 g/cm³ [36]. Le Chrome fut découvert en 1765 par un géologue russe, Pallace, sur le versant Sibérien, un minerai d'une couleur rouge orange qui fut appelé Corcoïte, lorsqu'on eut reconnu qu'il renfermait du plomb on le nomma également Plomb rouge [37].

En 1777, Vauquelin décomposa par les acides minéraux quelques échantillons de Corcoïte et obtient avec le sel de plomb rouge, ce dernier fondu au borax donnait une belle couleur verte émeraude. Vauquelin remarque les teintes vives de la plupart des dérivés de cet acide (plomb rouge), donna le nom de chrome au métal qu'il isola sous forme d'une poudre grise pâle [38].

La chromite est un minerai assez répandu sur le globe, le chrome est essentiellement obtenu à partir de la chromite, minerai du type Spinelle.

Dans ce minerai, le chrome est pratiquement associé au fer sous forme de chromite de fer, ou de magnésium $MgCr_2O_4$, on y trouve également de l'oxyde d'Aluminium Al_2O_3 et de la silice [38].

II.2.2 Identification et caractérisation

Le tableau III.1, représente une identification et caractérisation du chrome et de ses quelques dérivées selon IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

(*) Dans les conditions ambiantes habituelles

CAS: Chemical Abstract Service

EINECS: European Inventory of Commercialized Substances

Tableau II.2 : Identification/caractérisation [36].

Substance chimique		N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
Chrome Elémentaire	Chrome Cr	7440-47-3	/	solide cristallisé (structure cubique centrée)
	Composés du chrome (hexa valent)	Trioxyde de chrome CrO₃	1333-82-0	215-607-8
Chromate de sodium Na₂CrO₄		7775-11-3	231-889-5	solide cristallisé (structure rhombique bipyramidale)
Dichromate de sodium Na₂Cr₂O₇		10588-01-9	231-889-5	Solide cristallisé (structure prismatique) monoclinique)
Dichromate d'ammonium (NH₄)₂Cr₂O₇		7789-09-5	234-190-3	solide cristallisé (structure prismatique Monoclinique)

II.2.3 Propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexa valent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo- réducteur du milieu naturel.

II.2.3.1 Chrome trivalent Cr(III)

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes: Cr(OH)^{+2} , Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_3 et Cr(OH)_4^- .

Le Cr(III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S, etc.) comme les acides aminés.

Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr(III) dans les eaux [39].

La présence, la concentration et la forme de Cr(III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques suivants : l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption

II.2.3.2 le Chrome hexavalent Cr(VI)

A la différence du chrome(III), les complexes du chrome sous la forme hexavalente Cr(VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome.

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [40]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions comme le montre la Figure II.1

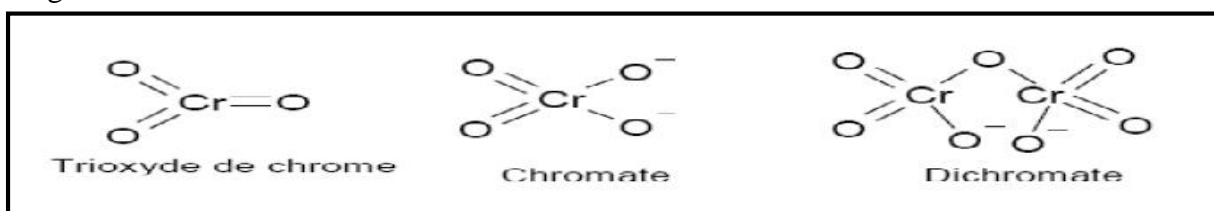


Figure II.1 : Les différents équilibres existants en milieux acides sont donnés par les équations suivantes [41].

II.2.4L'utilisation du Cr

Le chrome est utilisé dans la composition d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliages. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion.

Le chromate de sodium est principalement employé dans la fabrication d'autres composés de chrome. De plus, le dichromate de sodium est également utilisé pour produire d'autres composés de chrome qui servent, d'une part, à la fabrication des produits de conservation du bois, des vitamines K et de la cire. Il est d'autre part employé pour le traitement des surfaces métalliques (chromage électrolytique).

Le dichromate de potassium sert à fabriquer des teintures, des catalyseurs et des agents colorants pour les céramiques. De plus, Il est utilisé pour produire du chrome, des pigments et des produits de conservation du bois. En outre, le dichromate d'ammonium est utilisé dans la fabrication des bandes magnétiques, des catalyseurs et des pigments. Il est aussi employé pour le mordantage des textiles [36].

Le traitement du minerai permet l'obtention des produits à partir desquels sera élaboré le chrome métal soit par électrolyse, soit par aluminothermie. Comme il est d'usage courant dans la profession, les compositions ou teneurs, citées dans cet article, sont massiques [30].

II.2.5 Principales sources d'exposition

Les principales sources d'émission de chrome sont: l'industrie chimique; la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constitue d'autres sources d'émission atmosphérique [31].

Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules portées sur les aérosols qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement [31].

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome(VI). Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau.

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines [31].

II.2.6 Comportement du chrome

II.2.6.1 Dans l'eau

La solubilité du chrome (VI) est importante alors que le chrome (III) est généralement peu soluble [36]. Au dessus de pH 5, la mobilité du Cr (III) diminue du fait de sa précipitation, en dessous de pH 4, le chrome est soluble mais, sa mobilité peut être limitée par adsorption sur la montmorillonite et la kaolinite. Entre pH 4 et 5, il y a combinaison de la précipitation et l'adsorption [36].

II.2.6.2 Dans les sols

Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement chrome III et un peu chrome (VI). Le chrome(VI) est largement transformé en chrome (III) dans les sols, les sédiments (favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible). Dans les sédiments et le sol, le chrome (III) s'adsorbe plus que le chrome (VI) [36].

II.2.6.3 La toxicité du Cr

Le chrome métal est médiocrement absorbé par le transit intestinal. Une absorption de composés de chrome en quantité relativement importante peut engendrer des étourdissements, de grandes soifs, des douleurs abdominales, des vomissements, etc. Les ingestions excessives de certains composés du chrome peuvent provoquer des dommages rénaux.

L'Agence internationale pour la recherche sur le cancer a déterminé qu'il y avait une association causale entre l'exposition au chrome et certains composés du chrome et le cancer. L'agence recommande de maintenir le taux d'exposition à moins de 1,0 mg/m³ de chrome métal [30]. L'ingestion de sels de chrome entraîne une inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose s'étendant de la bouche au jéjunum (douleurs abdominales, vomissements, diarrhées, hématuries). Ces manifestations d'apparition rapide, en quelques heures peuvent entraîner la mort par collapsus circulatoire. Si le patient survit au delà de 8 jours, les effets majeurs observés sont une nécrose hépatique et rénale [42].

L'ingestion de fortes doses de chrome (VI) induit des vertiges, une sensation de soif, des douleurs abdominales, des diarrhées hémorragiques et dans les cas les plus sévères un coma et la mort. Un syndrome hépatorénal, une coagulopathie sévère ou une hémolyse intra vasculaire peuvent également survenir. Si le patient survit, une phase initiale de troubles

sévères hépatiques et rénaux peut se développer dès le deuxième jour.

Parfois des dysfonctionnements rénaux peuvent subsister même après une période de récupération à la suite d'une intoxication massive au chrome (VI) [42].

La dose létale de trioxyde de chrome par la voie orale est estimée entre 1 et 3 g [42].

La majorité du chrome hexa valent absorbé est réduit, donc la majorité du chrome présent dans l'organisme est sous la forme réduite chrome (III). Le chrome trivalent se fixe sur les transferrines plasmatiques et est largement distribué dans tout l'organisme.

Une faible pénétration du chrome (III) dans les érythrocytes est rapportée. En revanche, le chrome hexavalent pénètre rapidement dans les érythrocytes où il se fixe à la chaîne bêta de l'hémoglobine. À l'intérieur des globules rouges, le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent. Les concentrations en chrome dans les tissus diminuent avec l'âge à l'exception des poumons [42].

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés.

Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux: le chrome (IV), le chrome hexavalent. Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome (III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures.

Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome dans la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées [32].

Le chrome(VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome.

On sait que le chrome (VI) a diverses conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire, le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez [32].

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanée.
- problèmes respiratoires, Cancer des poumons.
- Système immunitaire affaiblis, Altération du matériel génétique.
- Dommages au foie et aux reins

Chapitre

III

Généralités sur le phénomène
d'adsorption et la photo
catalyse

III.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption

III.1.1 Introduction

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement des eaux et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces.

III.1.2 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption [43] est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure III.1.

On appelle « adsorbât » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

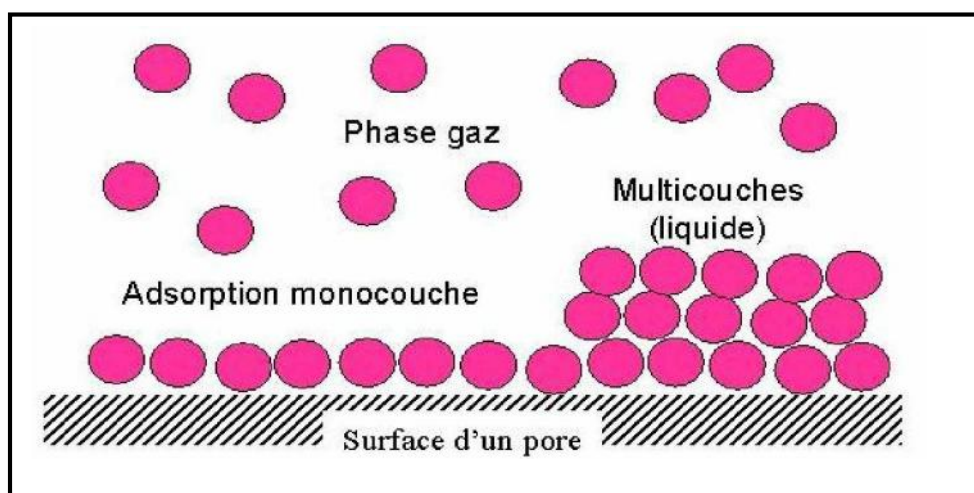


Figure III.1 : phénomène d'adsorption [44]

III.1.3 Caractéristiques de l'adsorption

III.1.3.1 Adsorption physique [45]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [46] :

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

III.1.3.2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimie-sorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [47].

III.1.4 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du

ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [48].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

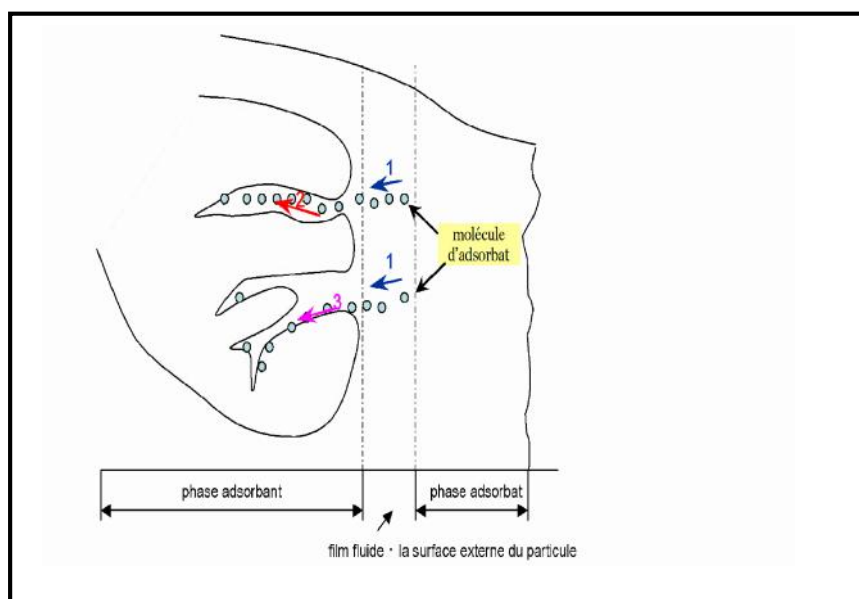


Figure III.2 : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain :

- 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface

III.1.5 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase solide.

III.1.5.1 Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixés à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $Q_t=f(C_e)$, que l'on nomme isothermes [49].

En général, la quantité adsorbée retenue par l'adsorbant à l'instant t est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration du soluté C_t à cet instant [50]

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} v \quad (\text{III.1})$$

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} v \quad (\text{III.2})$$

Avec :

Q_t : quantité adsorbée (mg.g^{-1})

V : volume de la solution (l)

M : masse d'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.l^{-1})

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

III.1.5.1.1 Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

Ce modèle est empirique et basé sur la relation, entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration dans la solution aqueuse du soluté C_e d'après la relation ci-dessous

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{III.3})$$

Où K (l.kg^{-1}) et n (sans dimension) étant deux constantes ($n < 1$).

K est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et n est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement (facteur d'hétérogénéité). La linéarisation et la représentation graphique de l'équation en $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_f et n [51]

$$\text{Log } Q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (\text{III.4})$$

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il incompatible avec la saturation, car Q croît sans limite si C croît.

III.1.5.1.2 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. A l'équilibre, on retrouve une équation Langmuir, telle que

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + (b C_e)} \quad (\text{III.5})$$

Où :

Q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg.g^{-1})

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg.l^{-1})

les paramètres Q_m (mg.g^{-1}) et b (l.mg^{-1}) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre totale de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- un seul type de site de surface
- un seul type d'adsorbant
- réaction instantanée et réversible
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

III.1.5.1.3 Taux d'adsorption

Le taux d'échange (TE) est exprimé par la relation suivante :

$$\text{ads \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (\text{III.6})$$

III.1.5.1.4 Coefficient de distribution (K_d)

Le coefficient de distribution K_d est le nombre de milliéquivalents grammes d'ions adsorbés par gramme d'échangeurs divisé par le nombre de milliéquivalents d'ions restant dans un millilitre de solution.

Le coefficient de distribution K_d est donné par la relation suivante :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{m C_e} V \quad (\text{III.7})$$

III.1.5.2 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de phase liquide à la phase solide.

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figures peuvent se présenter :

1. le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y'a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre.
- Sur la diffusion la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Nous proposons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption.

III.1.5.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été proposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité (Q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [52].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [53].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (\text{III}.8)$$

Avec :

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

t : le temps de contact (min)

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

III.1.5.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [54]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Avec K_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

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

La quantité d'adsorption à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo second ordre taux K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t .

III.1.5.2.3 Modèle de la diffusion intra particule

D'après ce modèle la molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$\text{Log } T\% = \text{Log } K_{id} + a \log t \quad (\text{III.9})$$

Où : K_{id} : la constante de la diffusion intra particule en min^{-1}

Les constantes a et $\log K_{id}$ sont déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

III.2 Généralités sur la photo catalyse

III.2.1 Introduction

Le terme photo catalyse est très vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière. Mais plutôt, sur l'accélération de la photo réaction à l'aide d'un catalyseur. Le terme photo réaction est parfois remplacé par réaction photo induite ou bien par réaction photo activée. [55].

III.2.2 définition de la photo catalyse

La photo catalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteur avec des photons d'énergie adaptés au solide. Elle permet l'oxydation totale jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, minéraux, etc., adsorbés sur le catalyseur [55]. Il faut qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir une réaction.

Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé durant les dernières années concernant le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande (gap) tels que TiO_2 . La recherche s'est tournée vers la destruction des polluants par l'action des oxydes métalliques semi-conducteurs dans un milieu aqueux

III.2.3 principe de la photo catalyse

Le principe de la photo catalyse repose sur l'excitation d'un oxyde métallique semi-conducteur par une source lumineuse d'une longueur d'onde à laquelle l'activité photo catalytique doit être maximale. Un électron excité va passer de la bande de valence (BV) en créant un site d'oxydation (trou h^+), vers la bande conduction (BC), en créant un site de réduction (électron e^-) figure III.3



Les électrons réagissent avec les accepteurs des électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxydes. Le rôle de ces réactions est de limiter la recombinaison des charges :

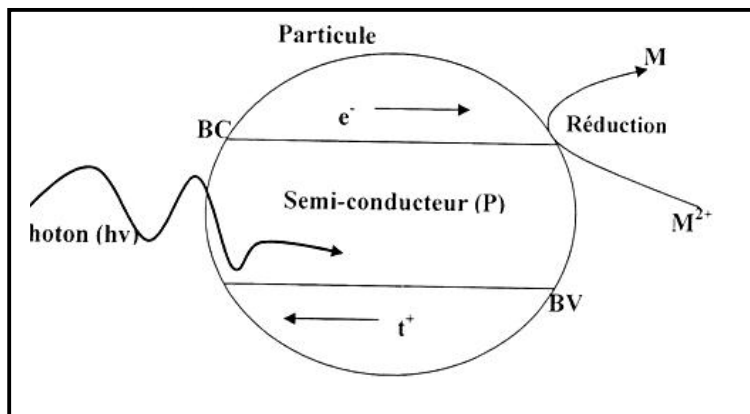
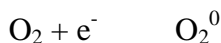


Figure III.3: Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique

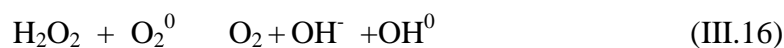
Les trous h^+ réagissent avec l'eau, les anions OH^- et les polluants organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxydes.



En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans la réaction de dégradation photo chimique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. Il existe plusieurs solutions pour remédier cet inconvénient : le dopage de semi-conducteur par d'autres métaux [56] (pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement U.V.) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, etc.) [57].



Le peroxyde d'hydrogène a double avantage d'adsorber dans l'U.V et de conduire à la formation des nouveaux hydroxyles:



La réaction photo catalytique dépend de l'intensité de la lumière et de la surface spécifique du semi-conducteur.

Quand on illumine le semi-conductrice par une lumière de fréquence ($h\nu > E_g$), des paires (e^-/t^+) sont générées sur une longueur (l) appelé longueur de pénétration de la lumière : $l=1/\alpha$; (α) représente le coefficient de d'absorption optique qui est proportionnel a la longueur d'onde. Les paires ainsi générées sont alors séparé par un champ électrique de jonction au niveau d'une région de la charge spatial, au-delà de cette région, le paire se combinent après avoir parcouru une longueur (L_D) dite longueur de diffusion de porteurs figure III.4

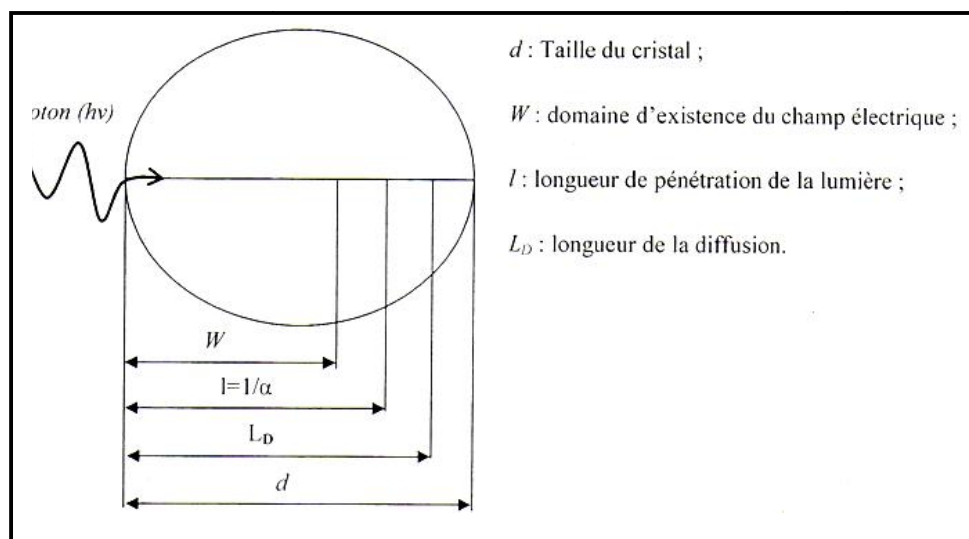


Figure III.4 : Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

La recombinaison des paires sera accompagnée par un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique [58]. Pour l'effet radiatif, l'énergie dégagée sous forme de photon est émise par le matériau. Dans l'effet thermique, l'énergie sera dissipée au sein du réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter une telle recombinaison des paires, il faut opérer dans des conditions de telle manière que la longueur de la région de charge spatiale (W) soit plus grande que celle de la longueur (l) de pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être suffisamment séparées par le champ électrique de jonction. Après une bonne séparation de la masse de ces paires, les électrons migrent vers l'interface semi-conducteur /électrolyte pour dégrader les polluants.

III.2.4 modèle cinétique de la photo catalyse

La photo catalyse en milieu aqueux est un procédé de catalyse hétérogène classique qui fait intervenir cinq étapes nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes à la surface du solide [59]:

- Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface de catalyseur
- Adsorption sur le catalyseur (au moins le composé cible)
- Réaction en phase adsorbée
- Désorption du (ou des) produits de réaction
- Diffusion du (ou des) produits dans la phase liquide

La vitesse de la réaction de photo catalyse dépend ainsi de ces cinq étapes. Comme le radical hydroxyle réagit très rapidement et peu sélectivement et que le système est parfaitement agité, on peut faire l'hypothèse que le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photo catalyse.

Pour les réactions d'adsorption-désorption, de nombreuses équations peuvent être utilisées pour modéliser l'équilibre: équations « mono-soluté » de type Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Langmuir généralisé, Redlich-Peterson, Sips, Toth, etc. Equations « multi-soluté » de type Langmuir étendu, IAST, etc. Pour modéliser la cinétique d'adsorption on trouve les équations dite de Largegren, Vermeulen, Weber-Morris, Langmuir, HSDM, etc. [65].

En catalyse hétérogène, une simplification consiste à utiliser un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption.

Ce modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood » suppose une réaction se produisant entre les espèces adsorbées sur la surface du catalyseur, avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photo catalyse est de la forme suivante [59]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app}C_0 \quad (III.19)$$

r : vitesse initiale apparente (donc mesurée de la réaction de photo catalyse (en $m.s^{-1}$))

$$K_{app} = K_r K_s \quad (III.20)$$

K_s : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_L)

K_r : constante de la vitesse de réaction

C_0 : concentration en composé (supposé à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_s C}{1 + K_s C_0} = K_{app}C_0 \quad (III.21)$$

L'inverse de l'équation conduit à :

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_r K_s} + \frac{C_0}{K_r} \quad (III.22)$$

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont déduites du tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps. Ainsi, la vitesse initiale, r_0 s'écrit :

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K_{app}C_0 \quad (III.23)$$

La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- L'adsorption est localisée, c'est-à-dire que la molécule adsorbée » est située sur un site bien défini du matériau adsorbant.
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.
- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé (q_0).
- L'adsorption est réversible.
- La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous le site donc identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

III.2.5 Notion de photo électrochimie

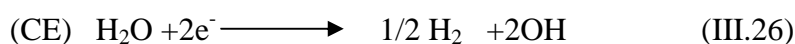
L'irradiation d'une électrode semi-conductrice par une source lumineuse adéquate, ayant une énergie ($h\nu$) plus grand que celle de la barrière énergétique qui correspond à la bande interdite (E_g), induit un photo courant (I_{ph}) qui dépend du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution qui fournit des données concernant la nature du processus photo électrochimique, les grandeurs énergétiques qui lui sont associées et la cinétique des réactions mises en jeu. Les phénomènes photo électrochimiques sont souvent considérés pour leurs intérêts pratiques, par ce que la production d'un photo courant à partir d'une source lumineuse reflète la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique qui s'avère engageant dans le domaine des énergies renouvelables. De plus, ces phénomènes sont souvent examinés afin de chercher une bonne connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. La plupart de la réaction photo électrochimique se produit sur une électrode semi-conductrice L'étude des phénomènes photo électrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur/électrolyte. L'étude photo électrochimique permet de :

- i) Tracer les courbes intensité-potentiel
- ii) D'identifier le type du matériau SC et de positionner leurs bandes BV et BC à partir potentiel de la bande plat V_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I-V) sous lumière et dans le noir. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond à la manifestation du photo courant I_{ph} . I_{ph} est proportionnel au flux lumineux de la lumière utilisée et peut s'exprimer par la relation [60] :

$$I_{ph} = Cst (V_{fb} - V) \quad (III.24)$$

Après en mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique est atteint, le niveau de fermi (E_F) dans le SC et celui du couple redox s'égalisent.

Un champ électrique de jonction U résultant d'un transfert de charges entre le SC et l'électrolyte redox apparaît sous forme d'un pliage de bandes. Sous illumination, les réaction photo électrochimiques entre les paire photo générés qui sont séparées par U dans un région de charge spatiale (RCS) dans le SC et les espèces réductrices à l'interface sont illustrées comme suit :



CE : contre électrode.

III.2.6 Les sources lumineuses

III.2.6.1 Irradiation solaire

Le soleil est une énorme réaction qui envoie une énergie en moyenne à la surface de la terre de $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par ans, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 05 μm , qui est réduite entre 0,3 et 3 μm lorsqu'elles atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphérique (ozone, oxygène, dioxyde de carbone...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes diffuses, et somme des deux, représentent la radiation globale [61]. La figure III.5 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

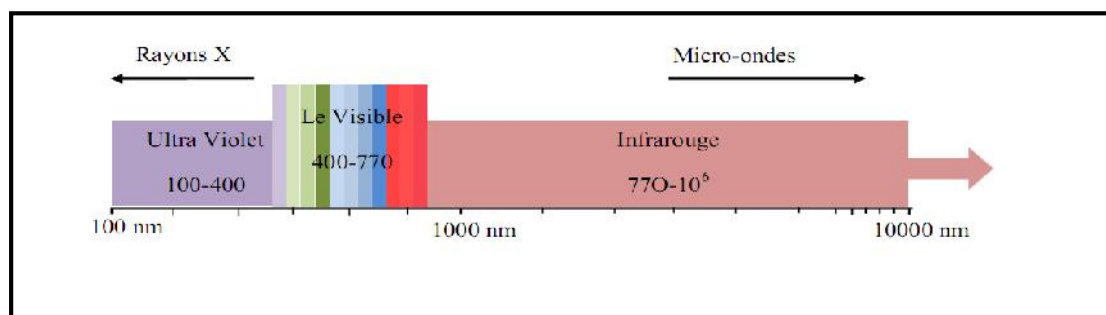


Figure III.5: Domaine de rayonnement

Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infrarouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit.

- i) **La région UV-A (315-400 nm)** qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent la lumière noire qui est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir.
- ii) **La région UV-B (280-315 nm)** est typiquement la plus destructive, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Ce rayonnement peut être complètement absorbé par l'atmosphère.
- iii) **La région UV-C (100-280 nm)** est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

III.2.6.2 Irradiation artificielle

La source de la lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteurs photo chimiques. Différentes lampes permettent la génération des radiations pour différents domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il y a quatre types de source de radiations [61].

- i) **Les lampes à arc** : l'émission est obtenue par un gaz activé par collision avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.
- ii) **Les lampes fluorescentes** : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, disposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche UV. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 w.
- iii) **Les lampes incandescentes** : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

III.2.6.3. Les lasers

Les lasers sont fréquemment utilisés en photochimie et dans d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

PARTIE

2

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre

IV

Protocole de synthèse et
méthodes expérimentales

Chapitre IV : protocole de synthèse et méthodes expérimentales

Introduction

Afin de valoriser les matières premières argileuses et d'étudier leurs applications industrielles, actuellement l'argile est utilisée soit à l'état brut, soit après avoir subi un traitement chimique et ou physique. L'adsorption du chrome en phase aqueuse est effectuée sur une argile naturelle, bentonite de Maghnia cette argile a été saturée au sodium (Na^+) puis associée à l'oxyde de fer et oxyde de cuivre synthétisés pour mettre en évidence la photo réduction du chrome (VI).

IV.1 Préparation de l'argile

Les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le traitement de l'argile naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres. Du point de vue pratique nous avons en premier lieu purifié notre argile, ensuite la traiter avec du NaCl.

IV.1.1 Préparation des échantillons d'argile

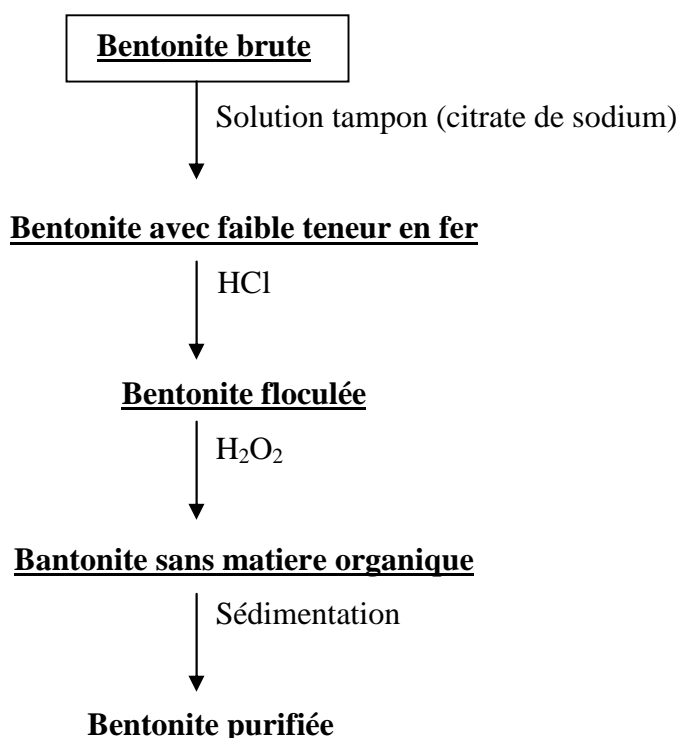
L'argile que nous avons utilisé dans notre travail, est une argile de couleur blanche, prélevée du gisement: Hammam Bouhrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie. L'échantillon prélevé a subi les opérations préliminaires suivantes :

- Concassages des roches de bentonite en morceaux par un mortier
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h à la température 65°C
- Broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur à boulets
- Tamisage de la poudre de bentonite (Tamis de $65\ \mu\text{m}$).

IV.1.2 Principe de la méthode de traitement

La poudre d'argile, dont les particules présentent un diamètre moyen d'environ $10\mu\text{m}$, a été traitée par une solution tampon de citrate de sodium afin de dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules d'argiles, le sulfure de fer, hydroxyde et oxyde d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à l'acide HCl [67].

Une oxydation par H_2O_2 permet ensuite de détruire la matière organique. L'échantillon ainsi obtenu est mis sous forme sodique par échange d'ion, par contacts répétés avec une solution de NaCl (0,5M). La fraction d'argile dont la taille des particules est inférieure à $2\mu\text{m}$ est séparée par sédimentation [68]. Les étapes de la procédure de traitement sont décrites dans le schéma suivant :



IV.1.3 Procédure expérimentales du traitement :

100g de bentonite sont dispersés dans 1,25 l d'eau distillé. L'agitation est maintenue pendant 30mn. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium, chlorure de sodium, bicarbonate de sodium) tel que le pH du milieu soit de 7,3. Le mélange est chauffé sous agitation mécanique à une température de 75°C pendant 20mn. On ajoute ensuite lentement 12,5g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Après 15mn d'agitation, la même masse de 12,5g de thiosulfate de sodium est ajoutée à

nouveau. Le mélange est refroidi puis filtré. Le culot de bentonite est lavé par 1,25l d'une solution d'acide chloridrique (HCl 1M) pendant 4 heures sous agitation mécanique. Après refroidissement et sédimentation on disperse à nouveau la bentonite dans 2,08 l d'eau oxygéné (H_2O_2) 10 volumes pendant 1 nuit à l'aide d'une agitation mécanique. Puis on chauffe à $70^\circ C$ pendant 30mn (afin d'éliminer la matière organique).

IV.1.4 Sodification de la bentonite

Cette opération a pour but de traiter la bentonite purifiée par sodification qui permet de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques

- l'argile déjà purifiée est redispersée dans 1,5 l de NaCl (1M) sous agitation mécanique pendant 4h à la température ambiante. Après décantation, on centrifuge le culot puis on lave avec de l'eau distillée pendant 3h (afin d'éliminer les Cl^- gênants).
- La fraction de bentonite est recueillie par sédimentation au bout d'une nuit, on filtre ensuite le culot.
- Enfin, l'argile sodique (argile- Na^+) recueillie est séchée à $60^\circ C$ dans une étuve pendant 2 jours, puis broyée en fine poudre et stockée.
- Ainsi on obtient une argile sodique prête à l'utilisation.

IV.2. Préparation des catalyseurs hétérogènes

IV.2.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV1. Réactifs et masses utilisées.

Réactifs	Origine	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)	Concentration Mole/l
$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	Merck	404	99	-
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Fluka	241,6	98	-
HNO_3	Sigma agriche	-	69	14

IV.2.2 Préparation des catalyseurs hétérogènes (Argile / Fe₂O₃) et (Argile / CuO)

Dans le cadre de notre travail, nous avons préparé deux catalyseurs hétérogènes en utilisant une argile traitée par NaCl comme support à laquelle on imprègne oxyde de fer et l'oxyde de cuivre respectivement.

a) Préparation du système (Argile / Fe₂O₃)

Dans cette étape, nous avons dispersé 12.64g de Fe(NO₃)₃.9H₂O dans 10 ml d'eau distillée ; puis on lui ajoute 10 g d'argile. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 h à la température ambiante. Ensuite le mélange est chauffé en présence d'acide nitrique concentré. On chauffe le mélange obtenu à 100°C pour éliminer l'eau ensuite à 300°C pour le dénitrifier. La poudre ainsi obtenue est broyée pour l'homogénéisation ensuite calciné dans un four à 450°C pendant 6h pour obtenir la phase pure.

b) Préparation d'Argile/CuO

Pareillement que pour la préparation Argile/Fe₂O₃ mais avec des proportions différentes le procédé s'est effectué comme suit :

10 g d'argile avec 7,59 g de nitrate de cuivre (Cu(NO₃)₂ .9H₂O) sont mélangés dans un bécher dans lequel on ajoute 10 ml d'eau distillé, le mélange est chauffé à 100°C après agitation afin d'évaporer l'eau présent dans le mélange ensuite dénitrifier à 300°C pour éliminer les nitrates présentes. Le résidu crouteux ainsi obtenu est broyé puis calciné à 450°C pendant 6h pour obtenir la phase pure.

IV.2.3 Préparation de la solution de chrome

La solution mère de chrome est préparée à raison de 1g/l de chrome en faisant dissoudre 2,82 g de dichromate de potassium K₂Cr₂O₇ dans un litre d'eau distillé (IV.1), les autres concentrations étant obtenues par des dilutions successives. Le pH de la solution mère a été ajusté à 2 en ajoutant des solutions diluées 0.1M de HCl. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives pour la préparation des solutions synthétiques de chrome dans le cadre de nos essais.



Figure IV.1 méthode de préparation de la solution de chrome (VI).

IV.3 Techniques de caractérisation structurales et microstructurales

L'argile activée et les différents catalyseurs hétérogènes ont été caractérisés et identifiés par différentes techniques d'analyses citées ci- dessous.

IV.3.1 Diffraction de rayons X

L'analyse a été faite au moyen d'un diffractomètre PANALYTICAL / XPERT –PRO en mode Debye-Scherrer utilisant la raie K_1 du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

L'échantillon finement broyé est étalé sur un porte-échantillon et placé au centre du détecteur pour une acquisition de 30 minutes.

Les positions et les intensités de pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File-International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

IV.3.2 Microscopie électronique à balayage

Tous les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6360 muni d'un analyseur EDS

IV.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'énergie dispersive

L'analyse du spectre X se fait par spectroscopie d'énergie dispersive (ou EDS : Energie Dispersive Spectroscopy), le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon ou EDS (dispersion de l'énergie)

IV.3.4 Spectroscopie infrarouge

L'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau a été réalisée à l'aide d'un appareil de type NICOLET magna IR 560 SPECTER ESP.

IV.3.5 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte.

L'appareil utilisé est de type NOVA 2000e Les échantillons sont soumis à un dégazage sous vide pendant 120 minutes préalablement aux mesures afin d'éliminer toute trace d'eau adsorbée sur la surface du solide.

IV.4 Etude de la réaction d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile

IV.4.1 le procédé expérimental

L'étude de l'adsorption des métaux sur l'argile brute et l'argile sodique, ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée en batch en utilisant le dispositif suivant : Un réacteur contenant le mélange réactionnel (solutions et l'adsorbant) reliés avec un bain thermo staté pour maintenir la température constante.

L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (voir figure IV.2)

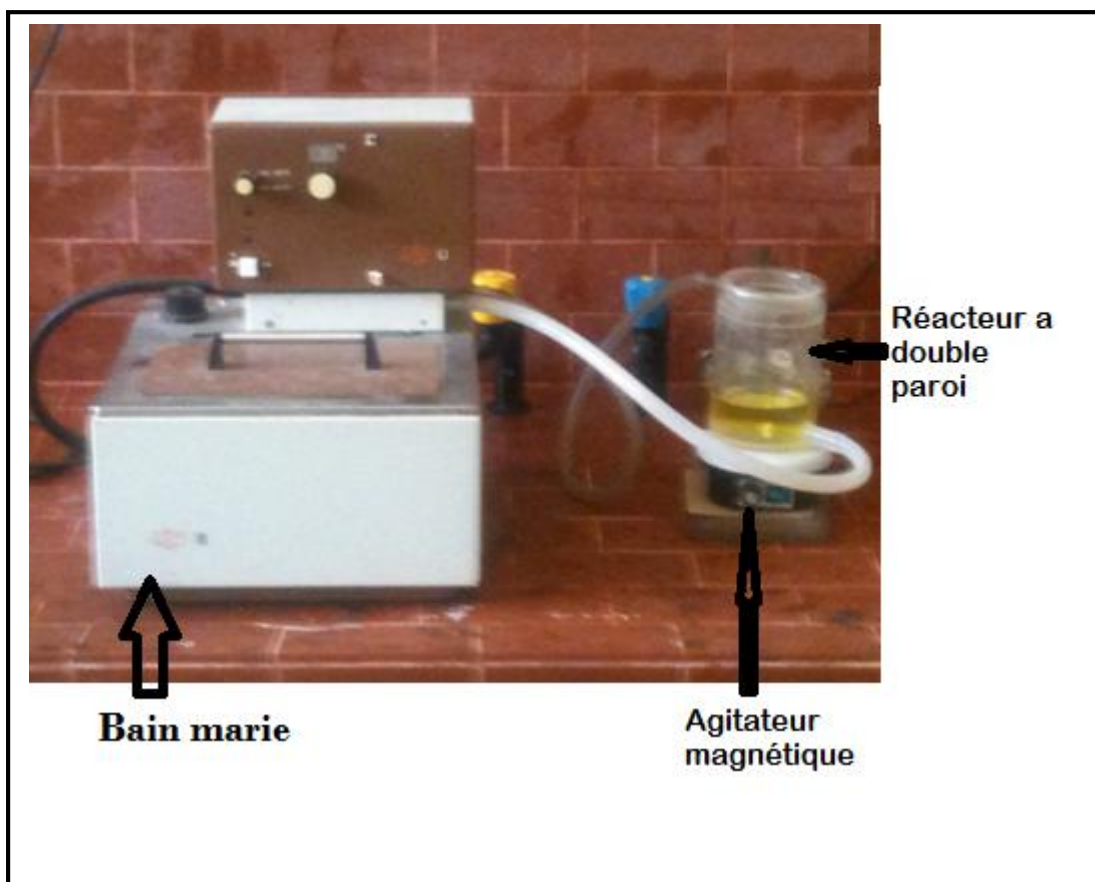


Figure IV.2 Installation de l'adsorption du chrome.

IV.4.2 procédure de dosage

Les solutions du chrome à la fin des expériences de sorption sont dosées par spectrométrie UV-visible de type OPTIZEN afin de déterminer leurs densités optiques. Le dosage du chrome est effectué après complexation préalable par le Diphényle et l'acide sulfurique comme suit :

- 0.5ml solution de chrome.
- 0.6ml acide sulfurique.
- 0.4ml diphényle.
- 8.5ml l'eau distillée.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la concentration C qui obéit à la relation de Lambert.

IV.4.3 le mode opératoire

Le mélange : solutions aqueuses de chrome de concentrations précises contenant de l'argile, est agité dans une cellule à double paroi reliée à un bain thermo staté assurant le maintien de température désirée.

Nous avons étudié les effets suivants :

- L'effet du pH
- L'effet de la masse du catalyseur
- L'effet de la concentration
- L'effet de la température

Et pour déterminer la cinétique d'échange du chrome en solution aqueuses, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution aqueuse est de 100 ml
- Durée de contact : 0 jusqu'à 250 minutes
- Vitesse d'agitation est fixée à 250 trs/min

IV.5 Etude de la réaction d'adsorption du Cr(VI) sur l'argile

IV.5.1 adsorption dans le noir

Les solutions du chrome contenant le catalyseur sont agitées en absence de la lumière (dans le noir) dans un bécher cela est assuré par la couverture de ce dernier par un couvert de couleur noir afin d'assurer l'opacité (figure IV.3). Pour optimiser notre résultat, on laisse agiter pendant toute la nuit.

Cette manipulation précède chaque application dans la photo réduction du chrome (VI)

Les solutions ainsi obtenues après l'expérience d'adsorption sont

Analysés par spectrophotométrie (UV-visible).



Figure IV.3 Essai d'adsorption dans le noir

IV.5.2 Photo réduction du Cr(VI) avec la lumière artificielle

Afin d'étudier la photo réduction du Cr(VI) sur nos deux systèmes catalyseurs hétérogènes à savoir (Argile/ Fe_2O_3) et (Argile/ CuO) nous avons effectué le montage suivant. Le montage expérimental est représenté par la figure IV.4, il comprend essentiellement un réacteur à double paroi en pyrex contenant le matériau catalyseur Argile/semi conducteur maintenu en suspension dans la solution du Cr (VI) grâce à un agitateur magnétique. L'éclairage de réacteur à double paroi est assuré au moyen d'une lampe en tungstène dont la puissance est de 200 W disposée au dessus du réacteur. La commande de la température au milieu réactionnel est maintenue grâce à une circulation d'eau (bain marie).

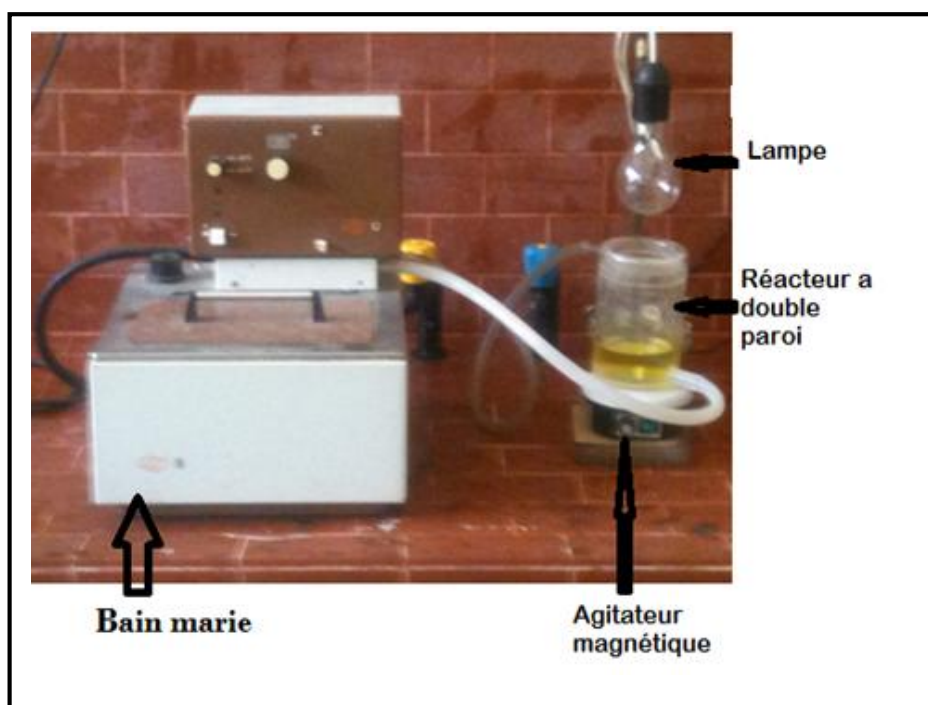


Figure IV.4 : dispositif expérimental utilisé pour la photo réduction du chrome (VI) avec la lumière artificielle.

IV.5.3 le mode opératoire de la photo réduction du Cr(VI)

Pareillement que l'adsorption, nous avons étudié les effets suivant en ce qui concerne la photo réduction du chrome (VI) par les systèmes hétérogènes :

- L'effet du pH
- L'effet de la masse du catalyseur
- L'effet de la concentration
- L'effet de la température

Et pour déterminer la cinétique d'échange du chrome en solution aqueuses, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes :

- Volume de la solution aqueuse est de 100 ml
- Durée de contact : 0 jusqu'à 250 minutes
- Vitesse d'agitation est fixée à 250 trs/min
- Lampe de puissance 200 W
- Acide oxalique : 0.02 g
- Température : 25°C
- pH : 2
- concentration de la solution du Cr(V) : 50mg/l
- masse du catalyseur : 0.1 g
- une adsorption dans le noir précède chaque photo réduction.

PARTIE

3

Résultats et discussions

Chapitre

V

Analyses et caractérisations

Chapitre V : analyses et caractérisations

V.1. Caractérisation de l'argile

V.1.1 identification par diffraction des rayons X de l'argile

V.1.1.1 Identification par diffraction des rayons X de l'argile brute

Le résultat de l'analyse par DRX des phases de l'argile brute, est un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ voir figure V.1

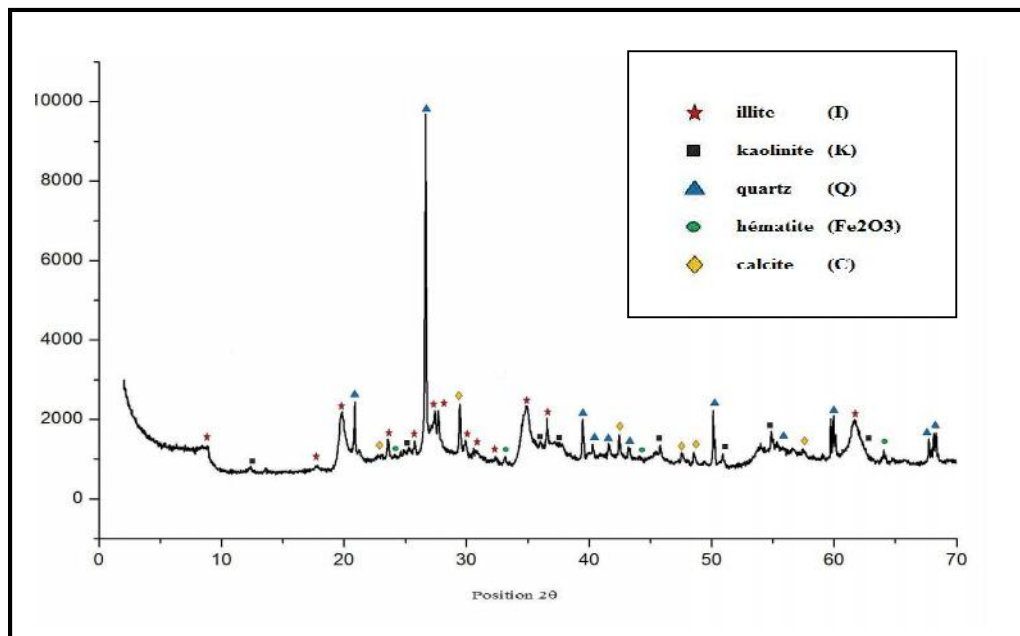


Figure V.1 : spectre de diffraction des RX des phases de l'argile brute

Les valeurs angulaires peuvent être converties en espace basal d (en Angströms), et ce en appliquant la loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde K de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant notre argile brute. L'examen préliminaire du diffractogramme des rayons X sur poudre de l'échantillon d'argile brute révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines suivants : illite(I), Quartz (Q), Kaolinite, calcite (C). le minéral argileux prédominant est l'illite, caractérisée par un pic intense à ($d= 4.47 \text{ \AA}$, $2\theta= 19.84$) et une série de pics d'intensités variables présentés dans le tableau V.1

Tableau V.1 : angle de diffraction et distances inter-réticulaire des phases argileuses

Illite											
2 θ (°)	8.88	17.81	19.84	20.63	23.68	25.88	27.63	29.89	31.36	35.08	36.66
d (Å)	9.94	4.97	4.47	4.30	3.75	3.44	3.22	2.98	2.85	2.55	2.44
Plan (hkl)	002	004	110	111	023	-114	114	025	115	131	-133
Kaolinite											
2 θ (°)	12.44	19.72	24.86	34.91	35.87	37.68	38.52	45.64	51.06	55.07	62.35
d (Å)	7.10	4.49	3.57	2.57	2.5	2.38	2.33	1.98	1.78	1.66	1.48
Plan (hkl)	001	020	002	-201	200	003	-202	-203	004	300	060

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de fer (oxyde) en très faibles intensités. (voir tableau V.2)

Tableau V.2 : angles de diffraction et distances inter-réticulaire des impuretés

Quartz										
2 θ (°)	20.85	26.67	39.54	40.27	42.53	42.53	50.27	955.2	60.03	67.77
d (Å)	4.25	3.33	2.27	2.24	2.12	1.81	1.66	1.54	1.38	1.37
Plan (hkl)	100	101	102	111	200	112	103	211	212	203
calcite							Hématite			
2 θ (°)	29.38	23.05	43.15	47.56	48.57	57.44	24.13	33.11	40.84	64
d (Å)	3.03	3.85	2.1	1.91	1.87	1.60	3.68	2.70	2.20	1.45
Plan (hkl)	101	012	202	018	116	122	012	104	113	300

V.1.1.2 Identification par diffraction des rayons X de l'argile purifiée sodé

Le diffractogramme de l'argile purifiée sodée est représenté sur la figure V.2.

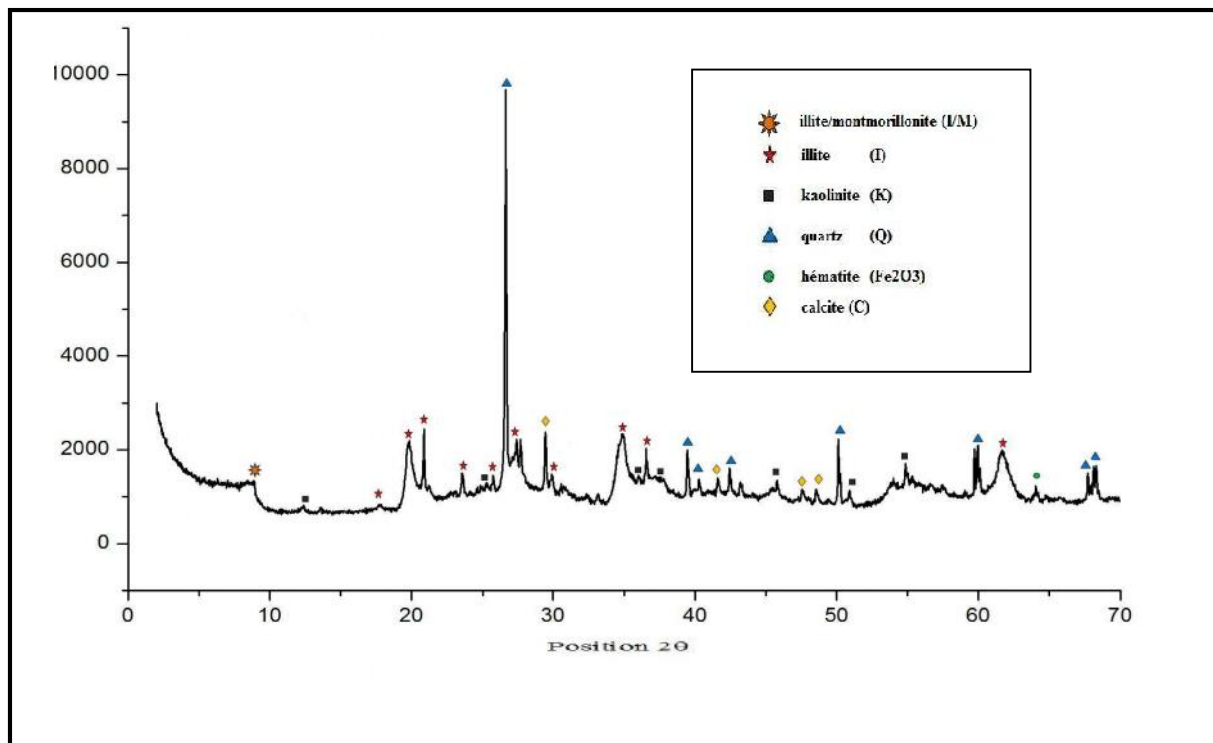


Figure V.2 : spectre de diffraction des RX des phases de l'argile activée

Le diagramme de la DRX de l'argile purifiée sodée présente les mêmes pics que celle de l'argile brute. On constate que le minéral principal de l'argile est l'illite, une présence d'une phase inter-stratifiée montmorillonite/Illite (MI) est remarquée.

Le minéral non argileux (impureté), constituant l'échantillon purifié activé est principalement le quartz, et ce en présence de la calcite.

La diminution de l'intensité des raies correspondant au quartz est remarquable, cela montre la diminution des proportions du quartz par la procédure de purification appliquée.

On remarque aussi que la distance inter réticulaire subi une baisse importante, Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+} , remplacés par Na^{+} de rayon atomique plus petit.

La superposition des deux spectres de diffraction concernant l'argile brute et l'argile traitée et sodée est montré dans la figure V.3 ci-dessous

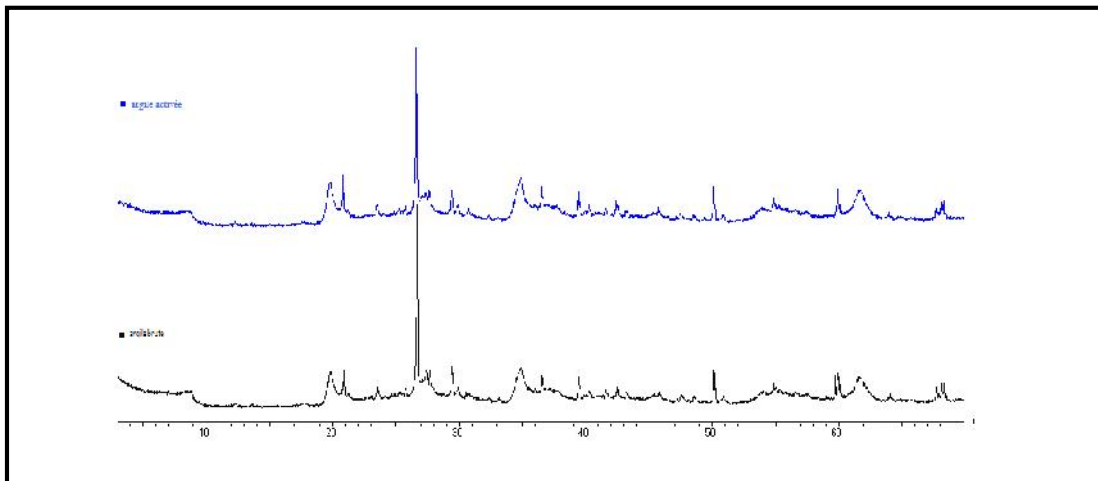


Figure V.3 : superposition des deux spectres argile brute et argile purifié sodé

La figure V.3 ci contre nous montre que les raies correspondantes aux minéraux argileux sont de même intensité sauf apparition de la phase d'un minéraux argileux interstratifié (Montmorillonite/illite) c'est-à-dire quand l'illite perd son eau devient montmorillonite et vis vers ça. Une diminution de l'intensité des raies correspondantes aux impuretés est notée.

V.1.2 analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et (EDS)

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre de 0,01 micron. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi quantitative sur la composition chimique de l'échantillon analysé.

V.1.2.1 analyse par MEB et EDS de l'argile brute

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage de l'argile brute, avec des agrandissements différents, sont présentées sur la figure V.4

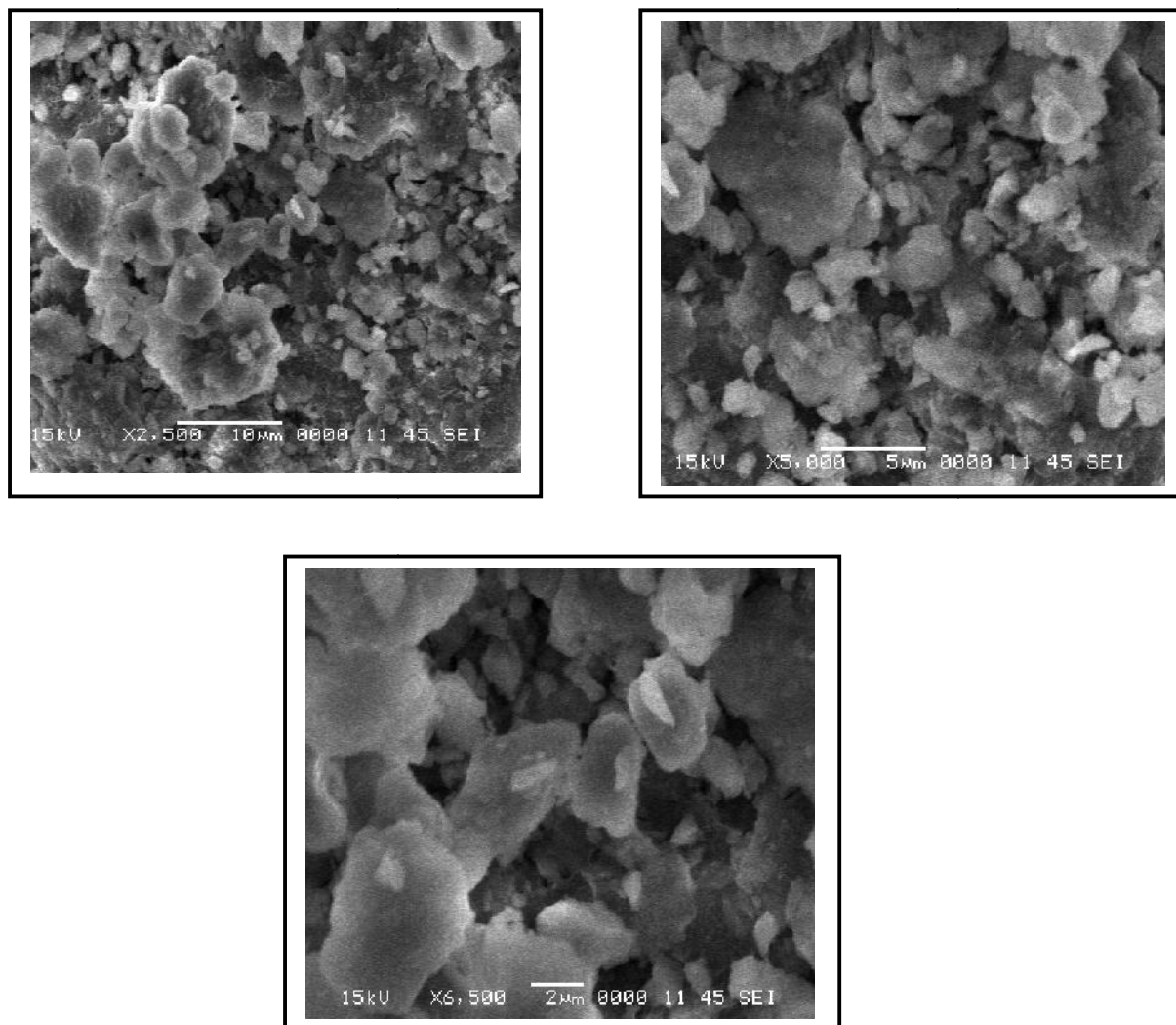


Figure V.4 : Micrographie électronique à balayage de l'argile brute

D'après les figures ci-dessus on remarque la disposition sous forme de feuillet qui est la morphologie typique des argiles.

Analyse par EDS de l'argile brute

L'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive permet de déterminer qualitativement les éléments présents dans l'argile brute. Le spectre d'énergie obtenu par cette technique pour notre échantillon est montré par la figure V.5

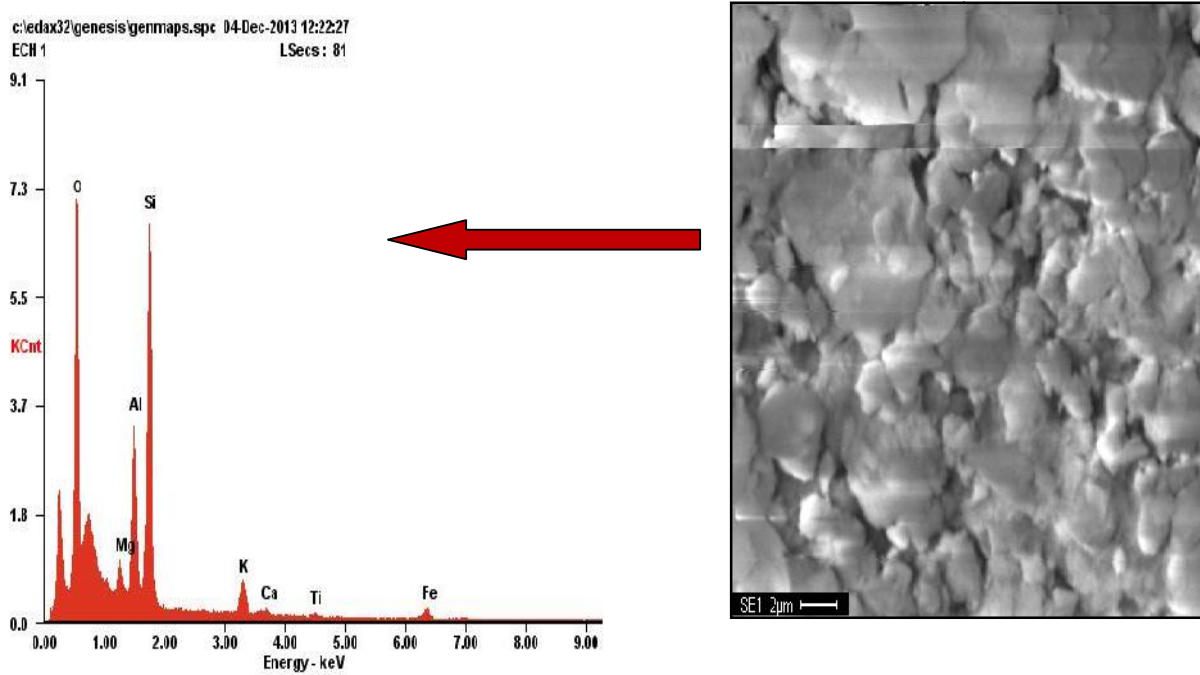


Figure V. 5: Spectre d'énergie dispersive de l'argile brute

La composition chimique du matériau élaboré est déterminée à l'aide de son spectre d'énergie et regroupée dans le tableau V.3

Tableau V.3 : la composition chimique de l'argile brute

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O K</i>	32.65	42.85
<i>MgK</i>	03.31	04.17
<i>AlK</i>	18.81	21.34
<i>SiK</i>	53.88	58.71
<i>KK</i>	09.06	07.09
<i>CaK</i>	01.68	01.28
<i>TiK</i>	01.49	00.95
<i>FeK</i>	11.77	06.45

l'analyse semi quantitative de cette échantillon montre la présence des éléments suivants : l'aluminium, le silicium, le potassium, le magnésium et le fer. D'autres éléments sont aussi présents mais en faibles pourcentage à savoir : le titane et le calcium

V.1.2.2 analyse par MEB et EDS de l'argile purifiée sodée

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage de l'argile purifiée sodée sont présentées sur les figures V.6

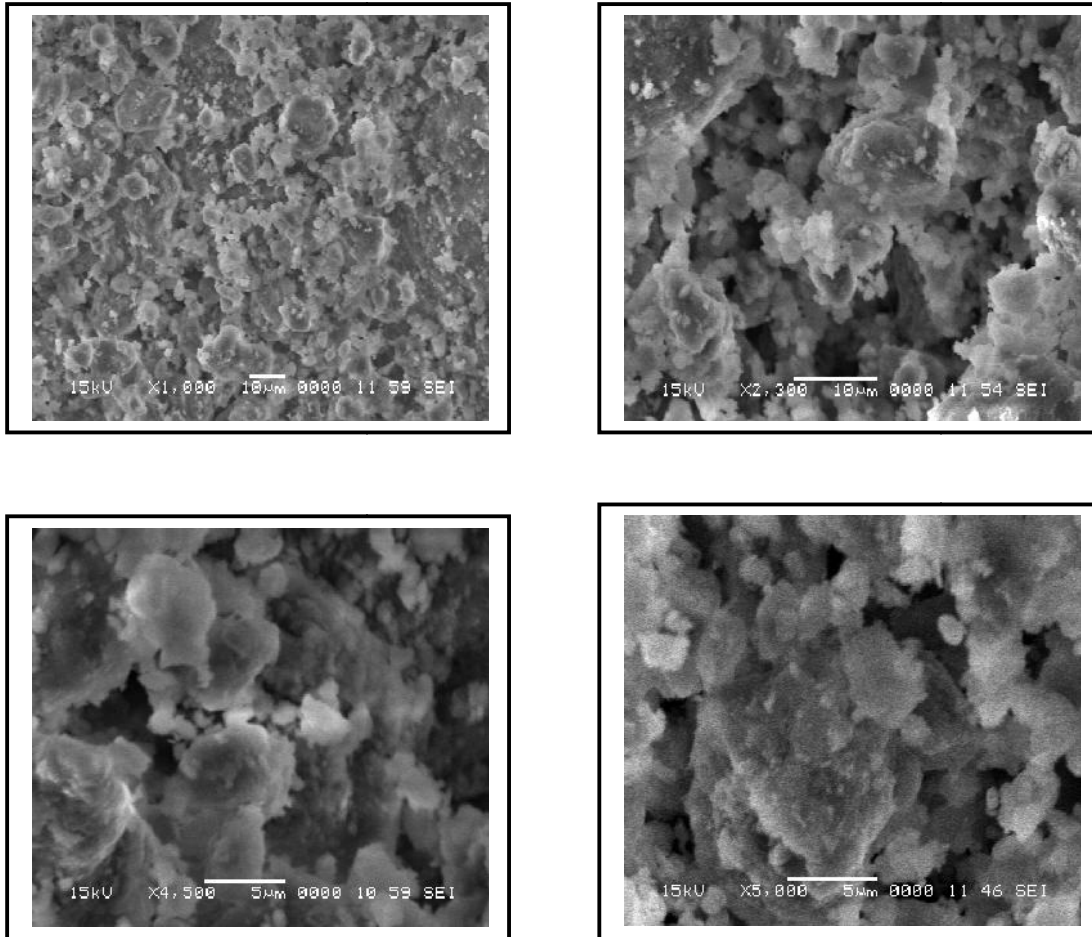


Figure V.6 : Micrographie électronique à balayage de l'argile purifiée sodée

Les images de la figure V.6 révèle la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres et ce comparativement à ce qui est observé dans le cas de l'échantillon de l'argile brute. Cela est dû probablement aux cassures générées lors de différentes étapes du traitement. On remarque aussi une présence importante de macros pores ainsi qu'une disposition sous forme de feuillets. Les micrographies ci-dessus révèlent la couverture entière des grains de l'argile de NaCl en toute sa surface.

Analyse par EDS de l'argile sodée

le spectre EDAX de l'échantillon de l'argile sodique purifiée (figure V.7) ne présente pas de pics correspondant au calcium qui s'est probablement échangé par le sodium.

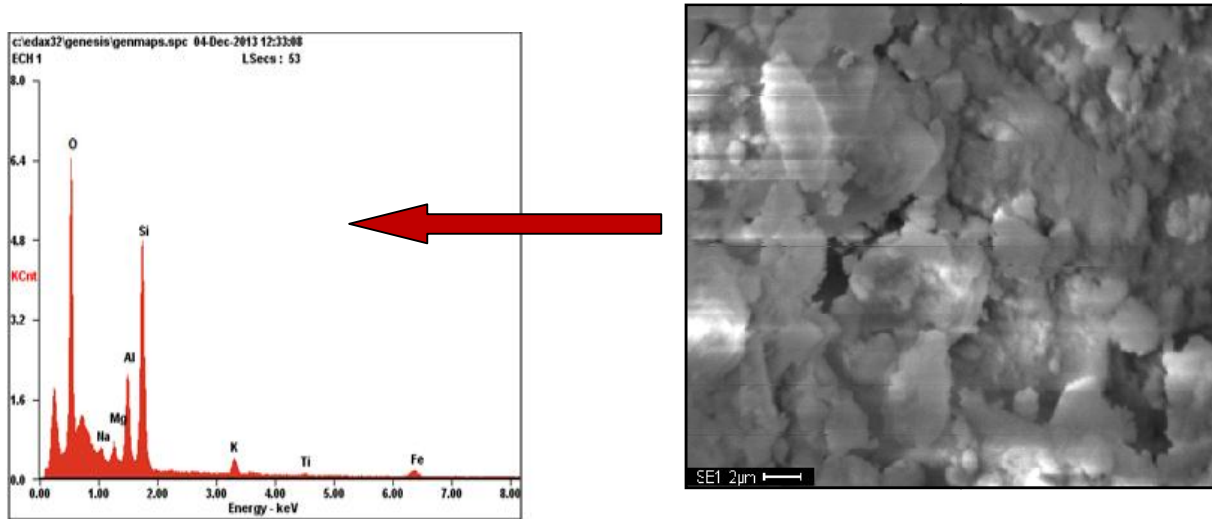


Figure V. 7 : Spectre d'énergie de l'argile brute

La composition chimique du matériau élaboré est déterminée à l'aide de son spectre d'énergie et regroupée dans le tableau V.4

Tableau V.4: composition chimique de l'argile purifiée sodée

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
OK	29.43	39.53
NaK	01.78	02.33
MgK	03.62	04.49
AlK	18.20	20.36
SiK	55.53	59.70
KK	07.30	05.64
FeK	12.13	06.56

l'analyse semi quantitative de cette échantillon montre la présence des éléments suivants : l'aluminium, le silicium, le potassium, le magnésium et le fer ainsi que le sodium en raison du traitement d'activation de l'argile brute par NaCl.

V.1.3 spectroscopie infrarouge

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la Composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques Des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : les vibrations d'élongations (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire ou l'on distingue quatre types : le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

La spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

L'ensemble des bandes d'absorption, relatives aux phases argileuses et aux impuretés des échantillons d'argiles étudiées, sont examinées et les spectres infrarouges correspondants sont présentés dans les figures V.8 et V.9 respectivement

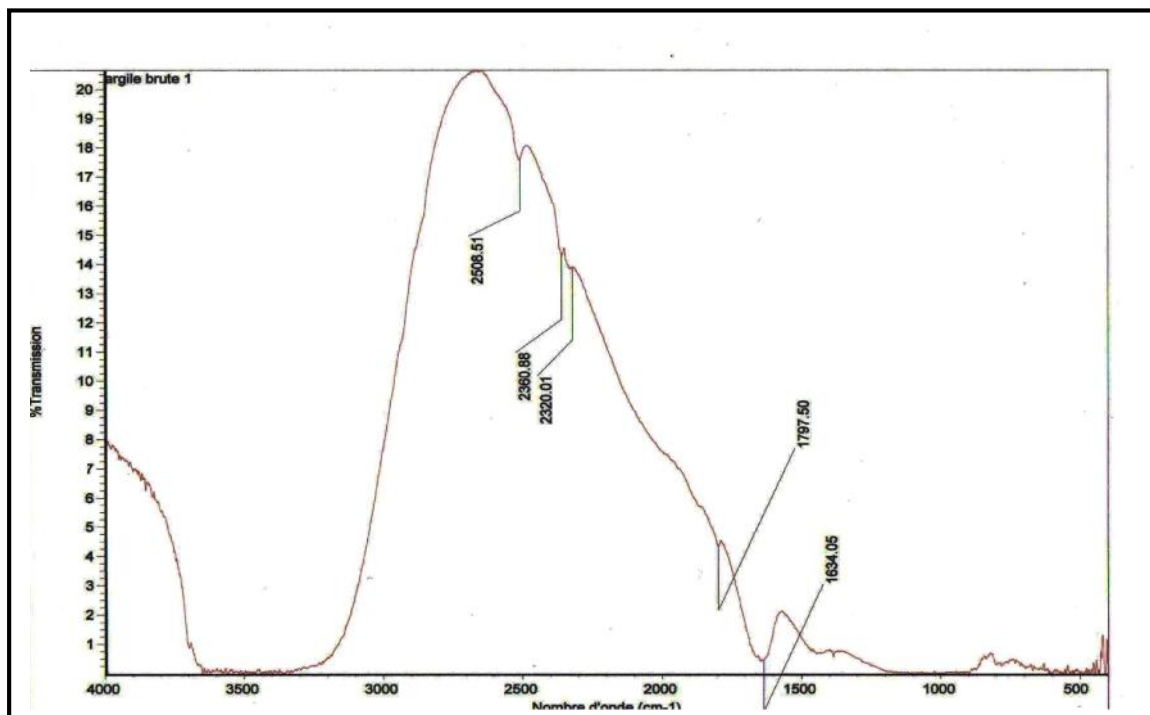


Figure V.8 : spectre infrarouge de l'argile brute

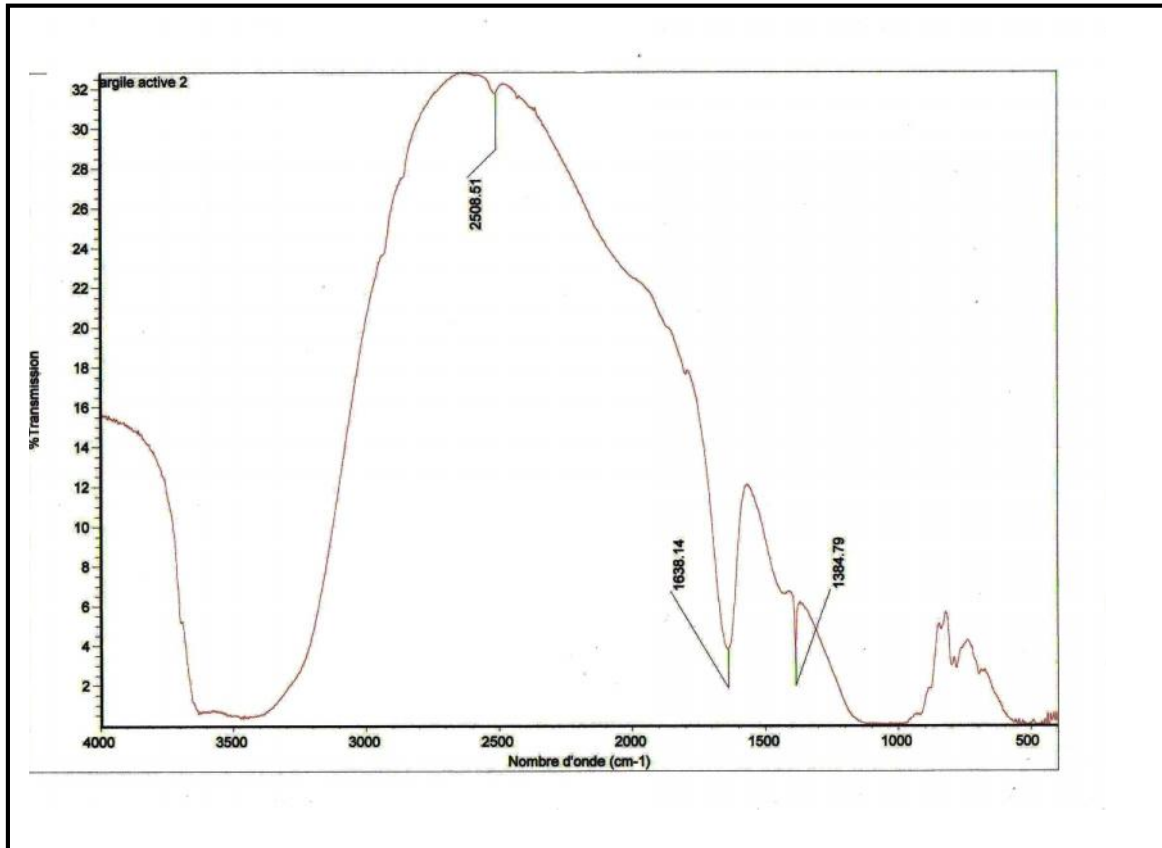


Figure V.9 : spectre infrarouge de l'argile sodique

Les figures V.8 et V.9 montrent, les bandes d'absorption infra rouge comme suit :

- La première bande se présente à 1797.50 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison H-O-H (molécule d'eau).
- Les autres bandes qui apparaissent à partir de 3460 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Si-OH.
- la bande d'absorption au environ de 1100 cm^{-1} est attribuée à l'élongation asymétrique de la vibration de la liaison externe Si-O-Al.
- La bande d'adsorption à 1384.14 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de vibration d'interaction des groupements OH^- avec les molécules Na^+
- Une bande d'absorption à 796 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique aux vibrations externes des liaisons externes Si-O-Al et Si-O-Si
- Une bande d'absorption à 771 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique de la vibration des liaisons internes Si-O-Al et Si-O-Si.
- Une bande d'absorption à 700 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique de la vibration de la liaison Al-O.

V.1.4 Analyse de la surface spécifique de l'argile brute et l'argile activée par la technique de BET

La mesure de la surface spécifique de l'argile brute et celle de l'activé a révélée une valeur de 91.97 m²/g pour l'argile brute et une autre de 98.91 m²/g pour l'argile activée.

V.2 caractérisation des catalyseurs hétérogènes (semi conducteur/argile)

V.2.1 identification par diffraction des rayons X de (argile/semi conducteur)

V.2.1.1 identification par diffraction des rayons X du système Fe₂O₃/argile

Le résultat de l'analyse par DRX des phases du système Fe₂O₃/argile, est un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ (voir figure V.10)

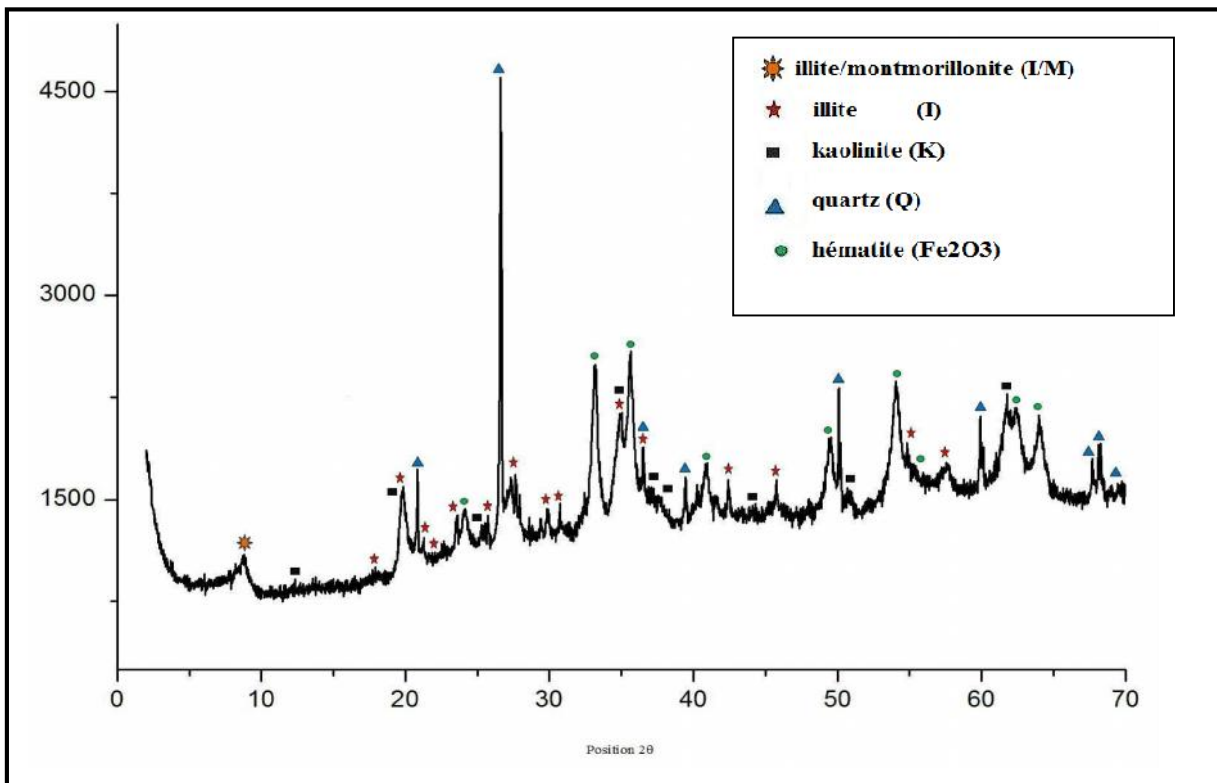


Figure V.10 : spectre DRX de l'échantillon Fe₂O₃/argile

Le diagramme de diffraction des rayons X du système Fe₂O₃/ argile nous informe que l'illite est la phase majeure, d'autre phases sont également présentes comme la kaolinite, quartz ainsi que la phase inter stratifié (illite/montmorillonite).

les principaux pics caractéristiques sont résumés dans le tableau V.5 ci-dessous.

Dans ce système il y a la présence de nouveaux pics caractéristiques de l'hématite imprégné dans l'argile. L'intensité des pics de l'illite (2θ : 19.83°) et la kaolinite (2θ : 19.78°) diminue en raison de l'imprégnation de Fe_2O_3 sans affecter la structure de l'argile. des pics correspondants de la phase Fe_2O_3 sont identifiés et regroupés dans le tableau V.9.

Tableau V.5: angles de diffraction et distances inter-réticulaire des phases argileuses du système Fe_2O_3 / argile

Illite										
2θ (°)	17.58	19.83	20.91	23.79	27.74	29.71	36.60	42.36	45.97	54.78
d (Å)	5.04	4.47	4.24	3.73	3.21	3.00	2.45	2.13	1.97	1.67
Plan (hkl)	004	110	-112	023	114	025	202	135	-137	048
Kaolinite									Illite /Montmorillonite	
2θ (°)	12.27	19.78	34.85	37.73	38.35	45.52	51.11	62.35	8.831	
d (Å)	7.205	4.484	2.571	2.381	2.344	1.990	1.785	1.480	10.00	
Plan (hkl)	001	020	-201	003	-202	-203	004	060	002	

Le tableau V.6 ci-dessous regroupe les angles de diffraction ainsi que les distances inter-réticulaires du quartz et de l'hématite imprégné dans l'argile.

Tableau V.6 : angles de diffraction et distances inter-réticulaire des impuretés

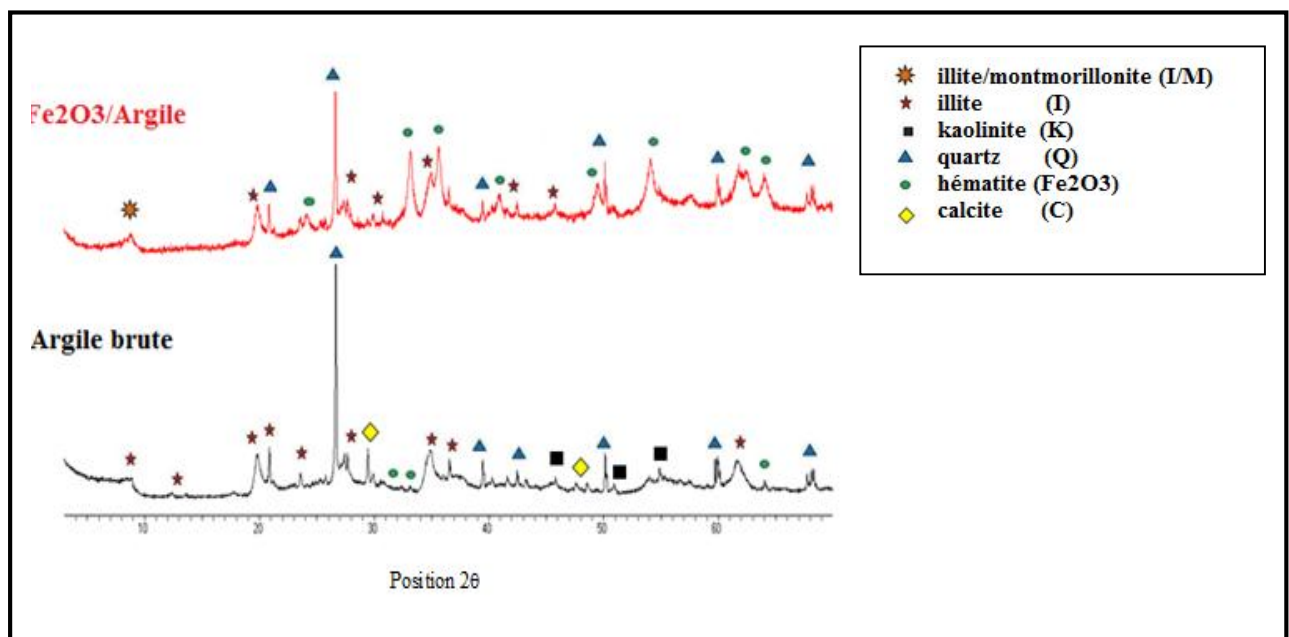
Quartz									
2θ (°)	20.686	26.558	36.550	39.430	50.043	59.810	67.657	68.053	68.278
d (Å)	4.290	3.353	2.456	2.283	1.82	1.54	1.383	1.376	1.372
Plan (hkl)	100	101	110	012	112	211	212	023	301
Hématite									
2θ (°)	24.074	33.163	35.647	40.784	49.422	53.995	57.552	62.407	64.044
d (Å)	3.693	2.699	2.516	2.210	1.842	1.696	1.600	1.486	1.482
Plan (hkl)	012	104	110	113	024	116	122	214	300

La superposition des deux spectres (argile brute et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$) est illustré dans la figure V.11 ci contre.

En superposant les deux spectres il y'a lieu de noter :

La présence de la phase hématite (Fe_2O_3) à des proportions détectable par DRX dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$.

L'intensité des pics a diminué en raison de l'imprégnation du Fe_2O_3 dans l'argile.

**Figure V.11** : superposition des deux spectres (argile brute/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$)

V.2.1.2 identification par diffraction des rayons X du système CuO/argile

Le résultat de l'analyse par DRX des phases du système CuO/argile, est un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ (voir figure V.12)

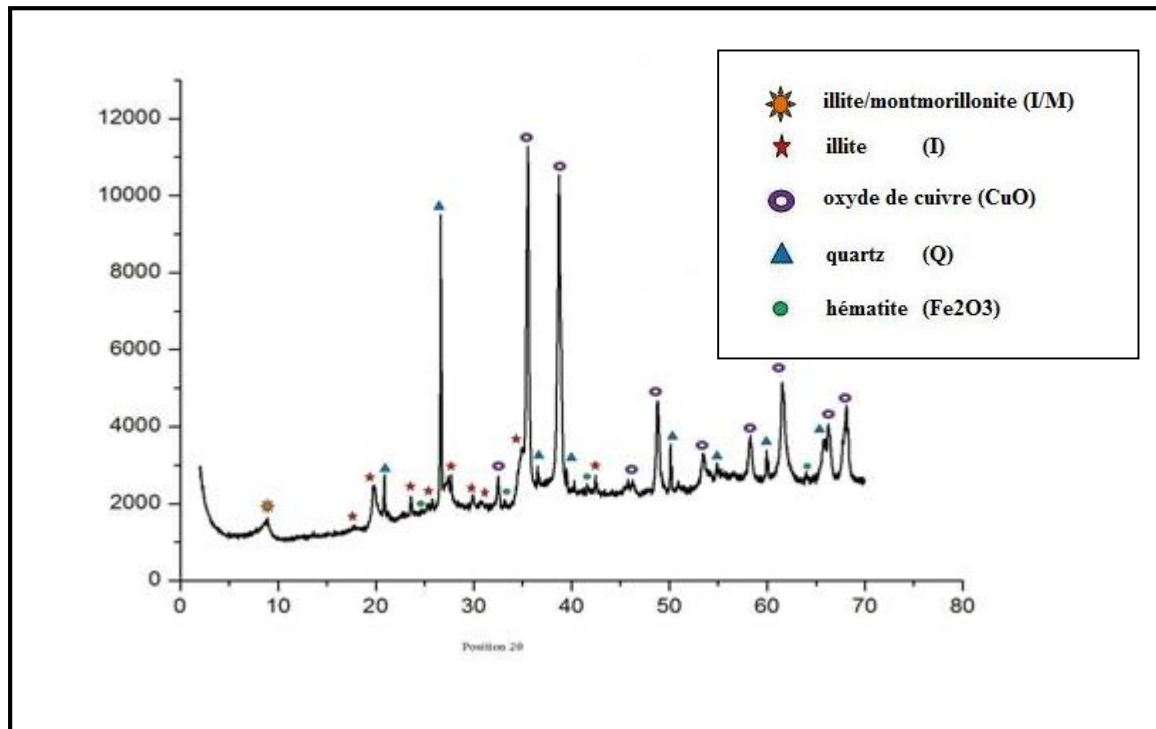


Figure V.12: spectre DRX de l'échantillon CuO/argile

Dans ce système l'intensité des pics de l'illite diminue en raison de l'imprégnation de CuO sans affecter la structure de l'argile, par contre aucun des pics correspondants à la kaolinite sont identifiés.

La présence de la phase inter stratifié (illite/montmorillonite) est notable.

Ce système nous révèle la présence de nouveaux pics caractéristiques de CuO imprégné dans l'argile. .des pics correspondants de la phase CuO sont identifiés et regroupés dans le tableau V.7.

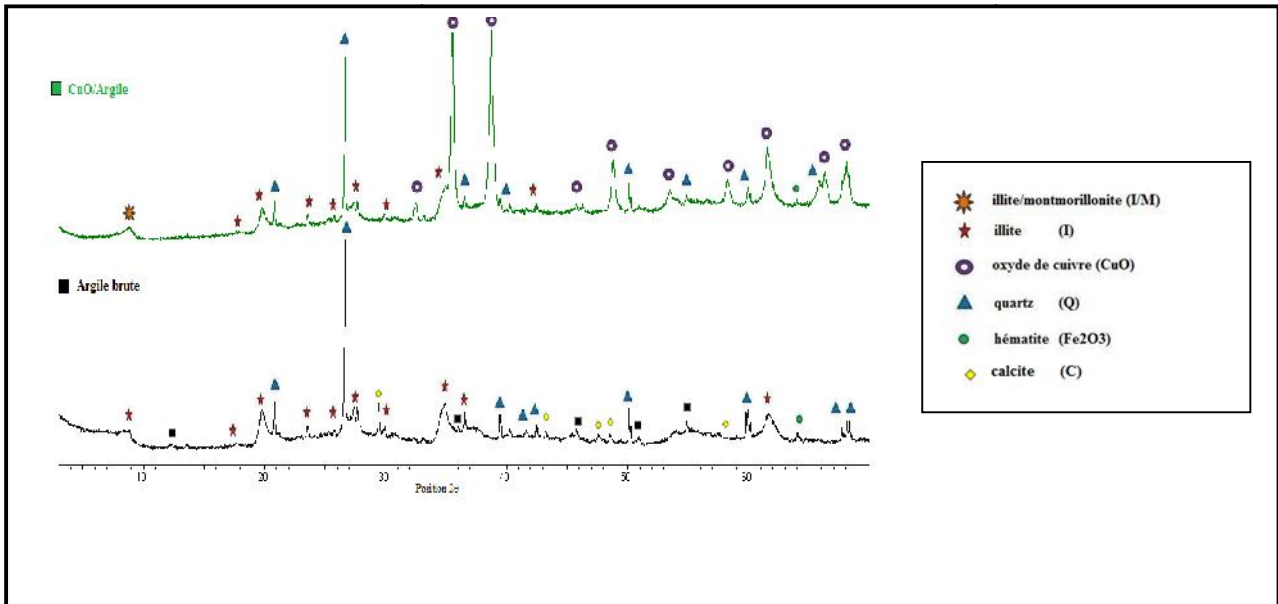
Tableau V.7: angles de diffraction et distances inter-réticulaire des phases argileuses du système CuO/ argile

Illite									Illite /Montmoril lonite	
2_n (°)	19.78	23.848	25.372	27.687	29.832	31.018	34.744	42.365	8.831	
d (Å°)	4.484	3.728	3.507	3.219	2.992	2.880	2.579	2.131	10.00	
Plan (hkl)	110	023	-114	114	025	115	116	135	002	
Oxyde de cuivre (CuO)										
2_n (°)	32.42	35.53	38.75	46.31	48.74	53.48	58.34	61.50	66.30	68.05
d (Å°)	2.75	2.52	2.32	1.95	1.86	1.71	1.58	1.50	1.40	1.37
Plan (hkl)	110	002	111	11-2	20-2	020	202	11-3	31-1	220
Quartz						Oxyde de fer (hématite Fe ₂ O ₃)				
2_n (°)	20.85	26.50	36.55	39.54	50.10	60.03	24.07	35.59	40.84	63.98
d (Å°)	4.25	3.36	2.45	2.27	1.81	1.53	3.69	2.52	2.20	1.45
Plan (hkl)	100	101	110	102	112	211	012	110	113	300

La superposition des deux spectres (argile brute et CuO/argile) est illustré dans la figure V.13 ci contre.

En superposant les deux spectres il y'a lieu de noter :

- La présence de la phase CuO à des proportions détectable par DRX dans le système CuO/argile.
- L'intensité des pics a diminué en raison de l'imprégnation du CuO dans l'argile.
- L'absence de la phase caractéristique de la kaolinite qui peut être expliquer par la faible quantité détectable par diffraction des rayons X.

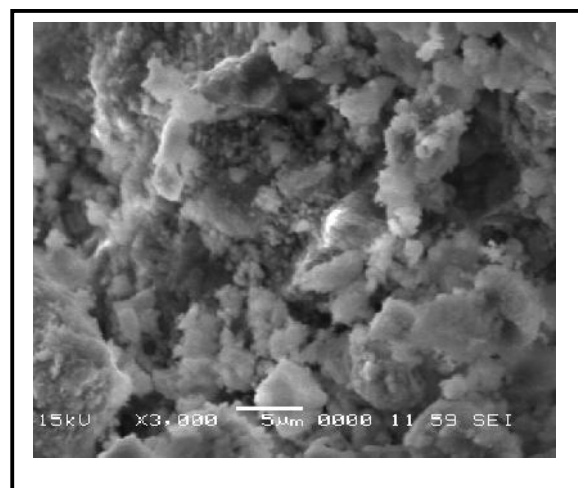
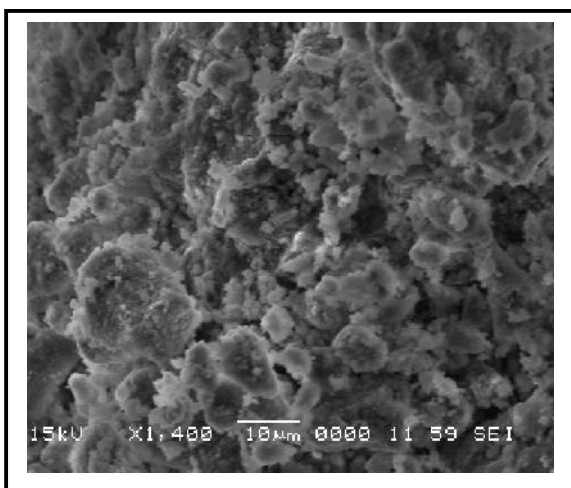


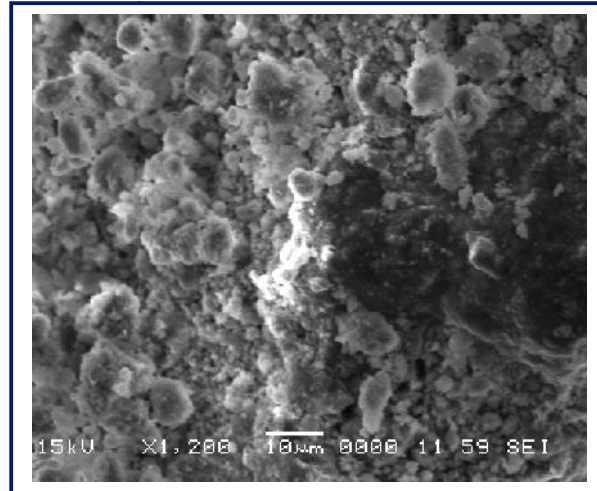
La figure V.13: superposition des deux spectre DRX argile brute et CuO/argile

V.2.2 analyse par microscope électronique à balayage (MEB) et (EDS)

V.2.2.1 analyse par MEB et EDS du Fe₂O₃/ argile

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage du système (Fe₂O₃/Argile) avec des agrandissements différents, sont présentées sur les figures V.14





FigureV.14: Micrographie électronique à balayage de l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Argile}$

D'après les figures ci-dessus on remarque que l'argile est constituée principalement de grains réguliers de forme sphériques disposé sous forme de feuillet, la figure nous montre aussi que la surface de la matrice d'argile est recouverte de Fe_2O_3 nanoparticules.

Analyse par EDS du ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$)

le spectre EDS de l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$ confirme la présence de l'élément Fe , cela est démontré par la présence d'un pic intense correspondant au fer avec grandes proportions (figure V.15).

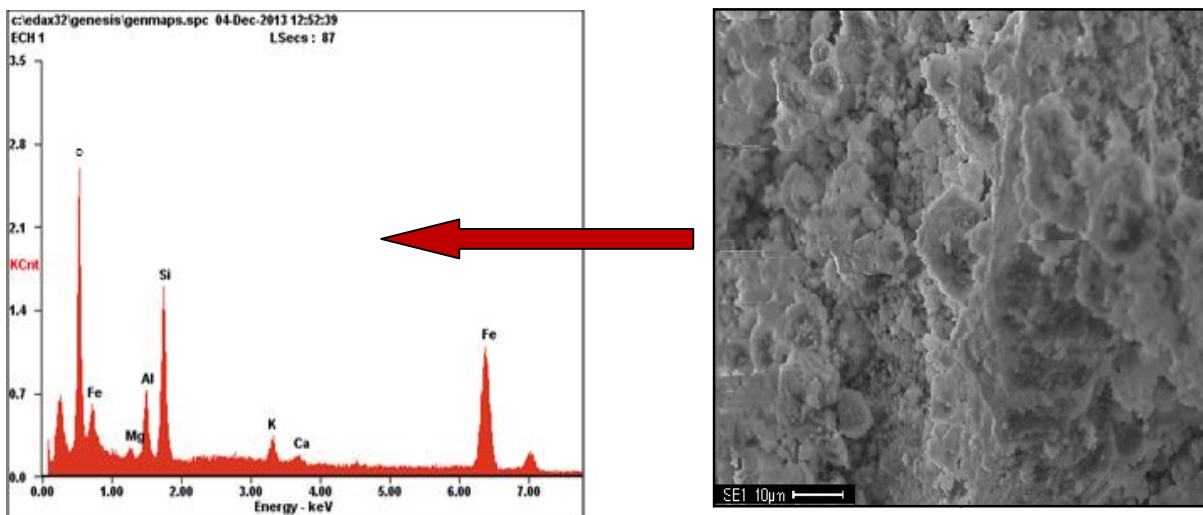


Figure V.15: spectre EDS de l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$

La composition chimique de l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$ est déterminée à l'aide de son spectre d'énergie et regroupée dans le tableau V.8

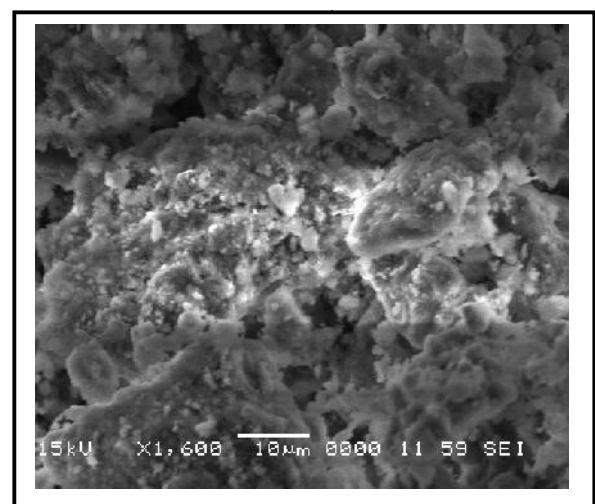
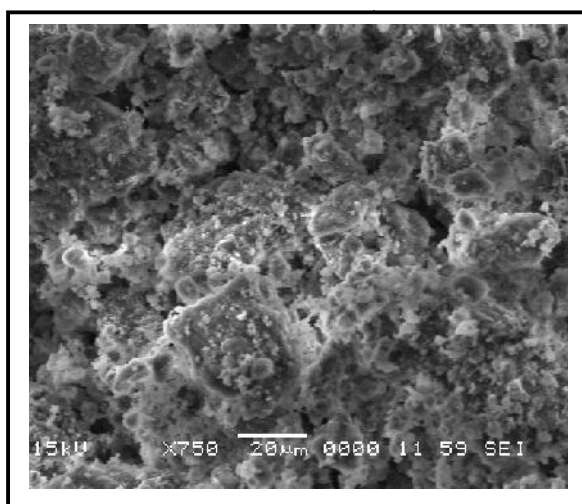
Tableau V.8 : composition chimique de l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
OK	23.42	33.62
MgK	01.05	01.92
AlK	06.02	09.95
SiK	15.77	25.04
KK	03.21	03.66
CaK	01.26	01.40
FeK	72.69	58.03

le spectre EDS de l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$ confirme la présence de l'élément Fe, cela est démontré par la présence d'un pic intense correspondant au fer avec grandes proportions.

V.2.2.2 analyse par MEB et EDS du CuO/argile

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage du système (CuO/Argile) avec des agrandissements différents, sont présentées sur les figures V.16



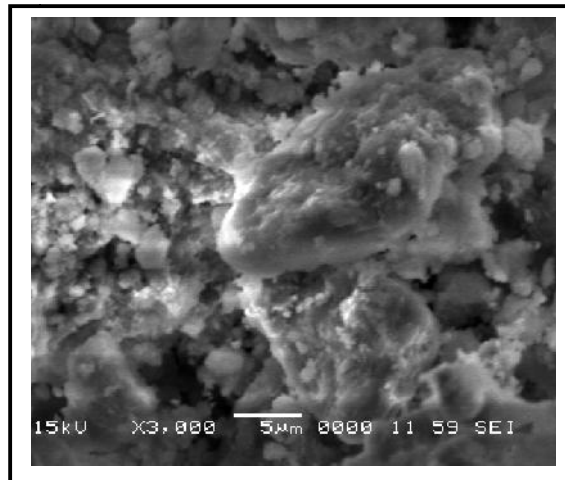


Figure V.16 : Micrographie électronique à balayage de l'échantillon CuO/Argile

La micrographie électronique à balayage montre que la surface de la matrice d'argile est recouverte de CuO. Les résultats des spectres EDS confirment la présence de l'élément Cu.

Analyse par EDS du CuO/argile

le spectre EDS de l'échantillon CuO /argile confirme la présence de l'élément Cu à un pourcentage important voir figure V.17

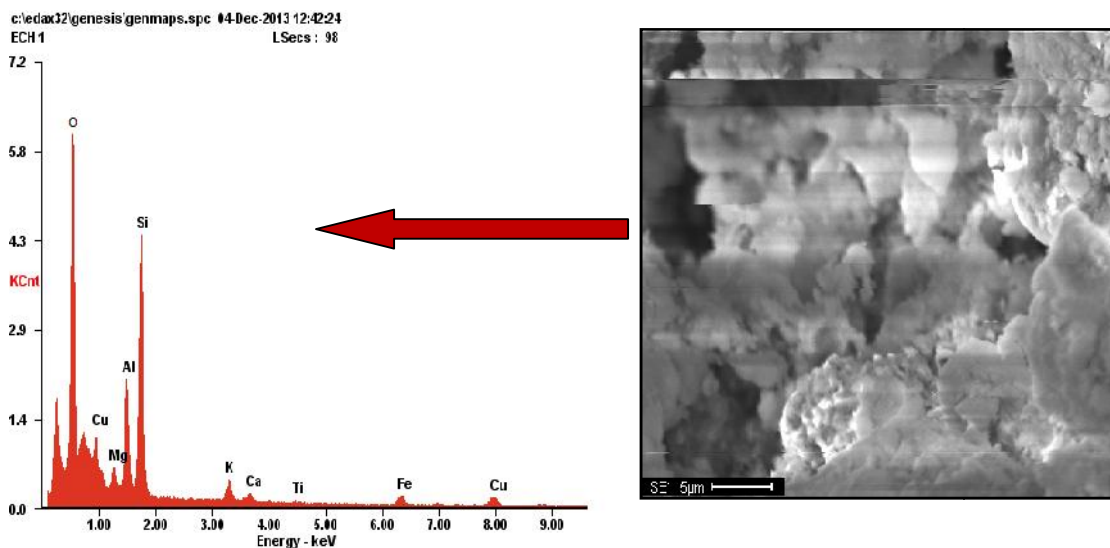


Figure V.17 : spectre EDS de l'échantillon CuO/argile

La composition chimique de l'échantillon CuO/argile est déterminée à l'aide de son spectre d'énergie et regroupée dans le tableau V.9

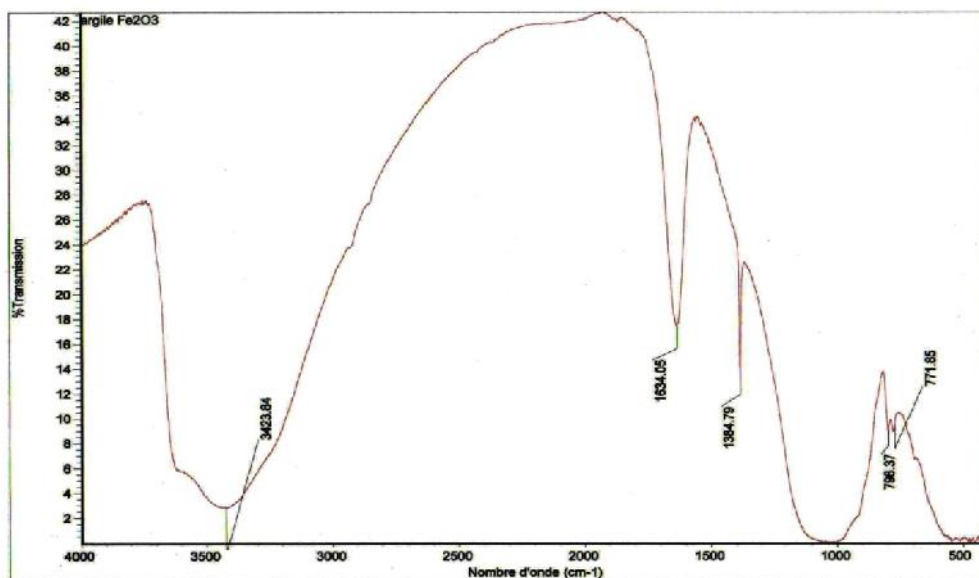
Tableau V.9: composition chimique de l'échantillon CuO/argile

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	53.49	63.59
<i>MgK</i>	03.25	04.61
<i>AlK</i>	15.40	19.70
<i>SiK</i>	40.76	50.10
<i>KK</i>	05.72	05.05
<i>CaK</i>	02.23	01.92
<i>TiK</i>	00.89	00.64
<i>FeK</i>	09.53	05.89
<i>CuK</i>	22.22	12.07

le spectre EDS de l'échantillon CuO/argile confirme la présence de l'élément par l'apparition d'un pic intense correspondant au Cu avec grandes proportions.

V.2.3 identification par spectroscopie infra rouge (IFTR)

Les figures ci contre nous présentent les spectres infra rouges des deux matériaux hétérogènes à savoir Fe₂O₃/argile et CuO/argile respectivement. Ces spectres sont montrés par les figures (V.18) et (V.19) respectivement.

**Figure V.18:** spectre infra rouge de l'échantillon Fe₂O₃/argile

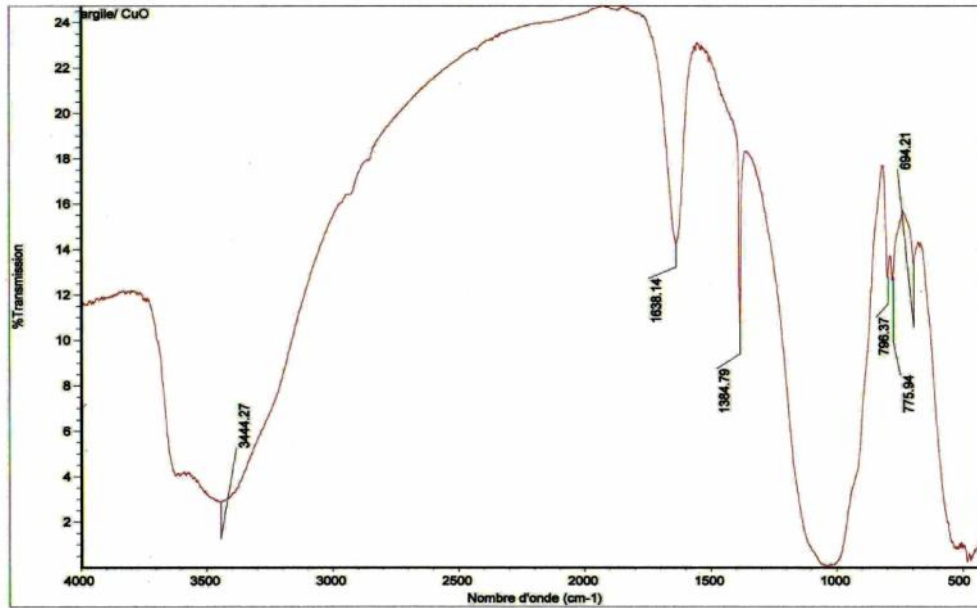


Figure V.19 : spectre infra rouge de l'échantillon CuO/argile

1) Le spectre FT-IR du Fe_2O_3 / argile est observé dans une gamme de 4000 à 400 cm^{-1}

La figure V.18 nous montre, les bandes d'absorption infra rouge comme suit :

- La première bande se présente à 1633 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison H-O-H (molécule d'eau).
- Les autres bandes qui apparaissent à partir de 3460 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Si-OH.
- Deux bandes d'absorption au environ de 1384 et 1100 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation asymétrique de la vibration de la liaison externe Si-O-Al.
- Une bande d'absorption à 796 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique aux vibrations externes des liaisons externes Si-O-Al et Si-O-Si et Fe-O-Fe
- Une bande d'absorption à 771 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique de la vibration des liaisons internes Si-O-Al et Si-O-Si.
- Une bande d'absorption à 700 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique de la vibration de la liaison Al-O.
- Deux bandes d'absorptions à 630 et 550 cm^{-1} sont attribués à l'élongation asymétrique des vibrations des liaisons internes Fe-O

2) Le spectre FT-IR du CuO / argile est observé dans une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} . La figure V.19 nous montre, les bandes d'absorption infra rouge comme suit :

- La première bande se présente à 1638 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison H-O-H (molécule d'eau).
- Les autres bandes qui apparaissent à partir de 3444 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Si-OH.
- Une bande d'absorption à 1384 cm^{-1} est attribuée à l'élongation asymétrique des vibrations des liaisons externes Si-O-Al
- Une bande d'absorption à 796 cm^{-1} est attribuée à l'élongation symétrique des vibrations des liaisons externes Cu-O-Cu
- Une bande d'absorption à 694 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des tétraèdres Cu-O

V.2.4 Analyse de la surface spécifique de Fe₂O₃/argile et CuO /Argile la technique de BET

La mesure de la surface spécifique du Fe₂O₃/argile et celle du CuO/argile et a révélée une valeur de 149.90m²/g pour Fe₂O₃/argile et une 154.13 m²/g pour CuO/argile.

Chapitre

VI

Discussion des résultats

6Chapitre VI : discussion des résultats

VI.1 Etude de l'adsorption du Cr(VI) sur l'argile

VI.1.1 Courbe d'étalonnage du chrome

Nous avons d'abord tracé la courbe d'étalonnage reliant l'absorbance à la concentration en chrome comme le montre la figure VI.1

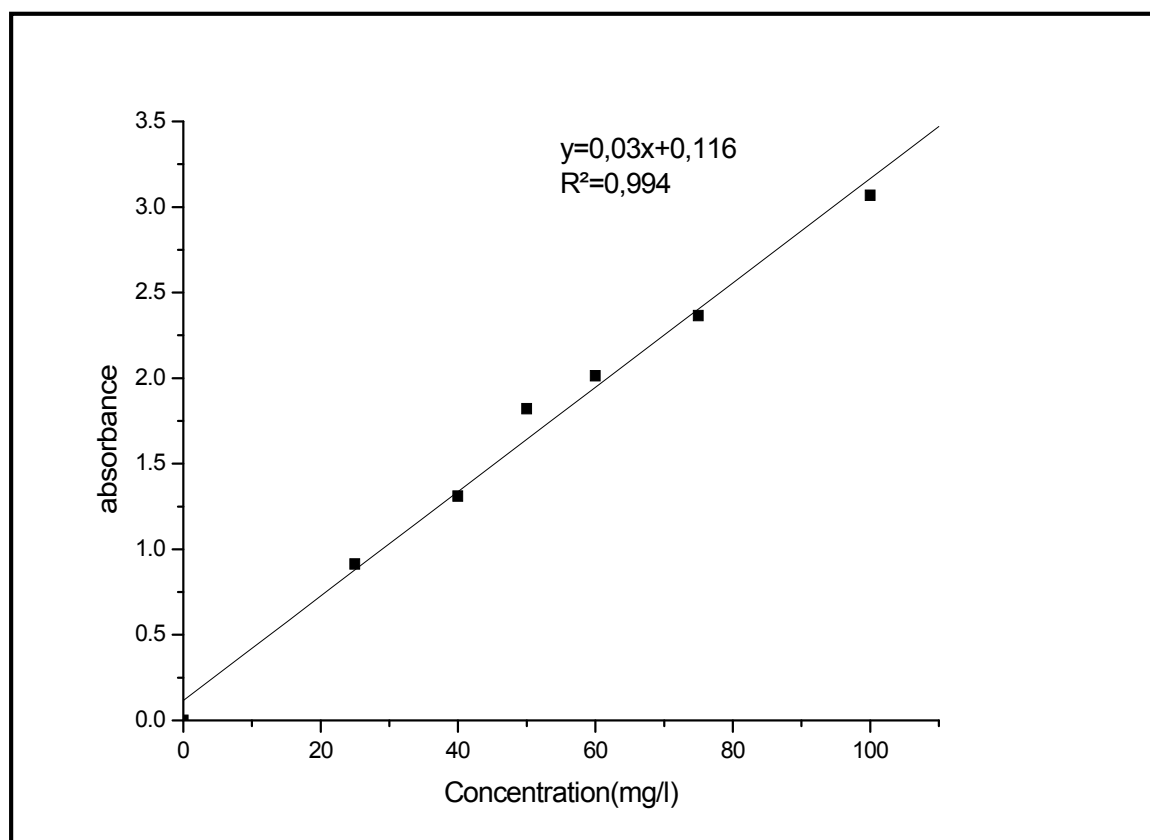


Figure VI.1 : Courbe d'étalonnage des cations de chrome (VI)

L'absorbance est représenté par la loi de Lambert exprimé par l'équation suivante :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

Où :

I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde (sans unité), ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une

température et une pression donnée. l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm). C est la concentration molaire de la solution.

VI.1.2 Facteur influençant l'adsorption

Le but de cette étude est d'observer les effets des paramètres : le traitement, le pH de la solution métallique, la masse du catalyseur et la concentration initiale des cations métalliques, sur les taux de fixation du chrome par l'argile. Le choix de ces paramètres est basé sur les résultats des travaux antérieurs, réalisés sur la sorption du chrome ainsi que d'autres métaux par des argiles dans les mêmes conditions.

VI.1.3 Effets des traitements chimiques

Une étude comparative du comportement d'adsorption des ions du chrome VI sur les argiles traitées par NaOH, NaCl et NH₄Cl et l'argile brute a été réalisée avec une concentration initiale de 50 mg/l. les résultats montrent que le traitement chimique de l'argile par le sel NaCl donne la meilleure performance. Il permet d'atteindre un taux d'adsorption de 43% .

Vu les performances d'adsorption des ions Cr⁶⁺ de l'argile traitée au NaCl, nous avons poursuivi notre étude paramétrique, d'équilibre, de cinétique et thermodynamique sur cette argile.

VI.1.4 l'étude paramétrique de l'adsorption du Cr(VI) sur l'argile

VI.1.4.1. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) est étudié à des valeurs de pH allant de 1 à 7 et à une température de 25°C. il est tout à fait évident d'après la figure VI.2 que l'adsorption la plus forte du Cr(VI) correspond à un pH=2

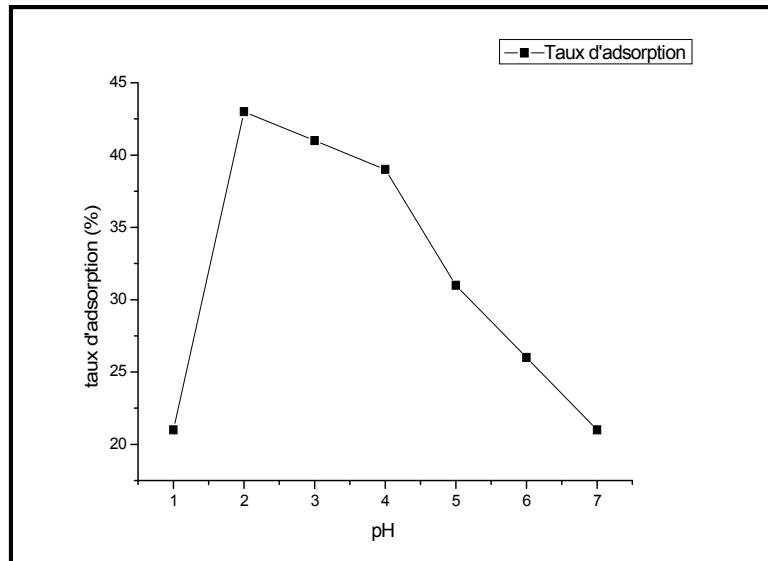


Figure VI.2: taux d'adsorption de Cr^{6+} en fonction du pH

L'effet bénéfique d'un pH bas peut s'expliquer par la neutralisation des charges négatives accumulées à la surface de l'adsorbant par des ions H^+ en excès, ce qui est susceptible de faciliter la diffusion de l'ion chromate HCrO^- à travers les pores et donc son adsorption ultérieure. A faible pH ($\text{pH} < 7$) il y'a compétition, en sorption, entre les ions H^+ en solution et les ions du Cr^{6+} et ce sont les ions H^+ qui sont préférentiellement fixés [69].

VI.1.4.2 Effet de la masse de l'argile activée

Le but de l'étude est de déterminer la quantité de l'argile traité par NaCl nécessaire pour fixer le maximum du chrome Cr^{6+} . Pour étudier l'influence de la masse de l'argile activée, nous avons varié cette dernière comme suit : 0.2 - 0.4 - 0.8 - 1 mg , $\text{pH}=2$ et la concentration de Cr^{6+} égale à 50 mg/l. dans un volume de 100 ml les résultats de cette étude sont illustrés par la figure VI.3 ci-dessous.

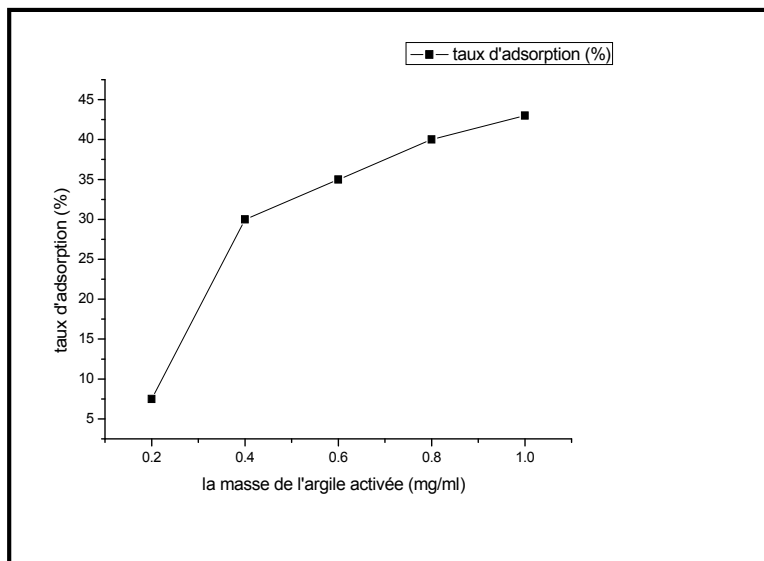


Figure VI.3 : taux d'adsorption de Cr^{6+} en fonction de la masse d'adsorbant

On constate que la fixation du chrome est favorisée par l'accroissement de la masse de l'adsorbant. Cela peut s'expliquer facilement par l'augmentation du nombre de sites de fixation (sites d'échange) avec la quantité d'argile.

VI.1.4.3 Effet de la concentration initiale des ions Cr^{6+}

L'effet de ce paramètre est étudié en prenant des concentrations initiales égales à 50, 75, 100, 150, 200 mg/l et une masse d'argile 100mg dans un volume de 100 ml de solution à la température ambiante. Les tracés des courbes du rendement en fonction du temps pour les teneurs en chrome considérés sont montrés par la figure VI.4. Nous constatons que les courbes obtenues à différentes concentrations ont toutes les mêmes allures.

Effectivement comme nous l'avons déjà déterminé, le temps d'équilibre est atteint à 175 min.

La figure VI.4 représente le rendement de fixation du Cr^{6+} en fonction de la concentration.

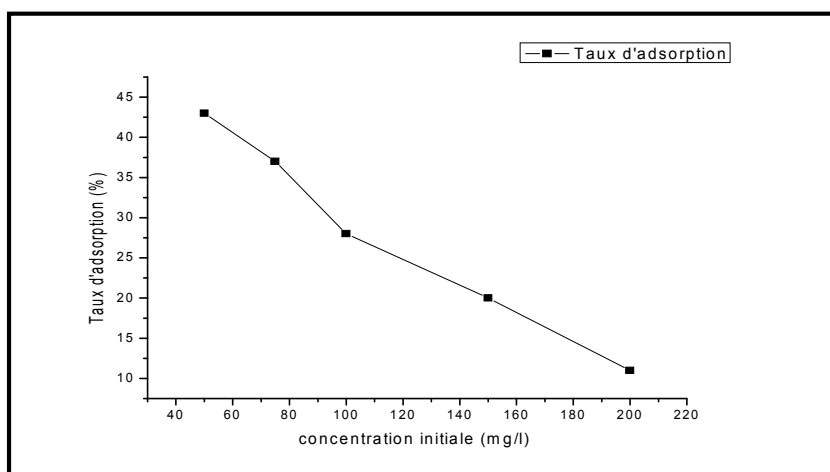


Figure VI.4 : taux d'adsorption de Cr^{6+} en fonction de concentration initiale

D'après ce résultat nous remarquons que le taux diminue avec l'augmentation de concentration, ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels d'adsorbant par le chrome.

Afin d'observer l'effet de la concentration initiale du chrome sur la fixation de cet ion sur l'argile, nous avons fait varier la concentration initiale de la solution de 50, 75, 100, 150, 200, mg/l, l'opération a été réalisée sous les conditions suivantes :

- Température ambiante : 25°C.
- pH de la solution : 2.
- Volume de la solution : 200 ml.
- Temps d'agitation : 3 heures.
- masse de l'adsorbant : 200mg .

La figure VI.5 représente la variation du taux d'adsorption du Cr^{6+} l'argile en fonction de la concentration au cours du temps. Effectivement comme nous l'avons déjà déterminé, le temps d'équilibre est atteint à 175 min.

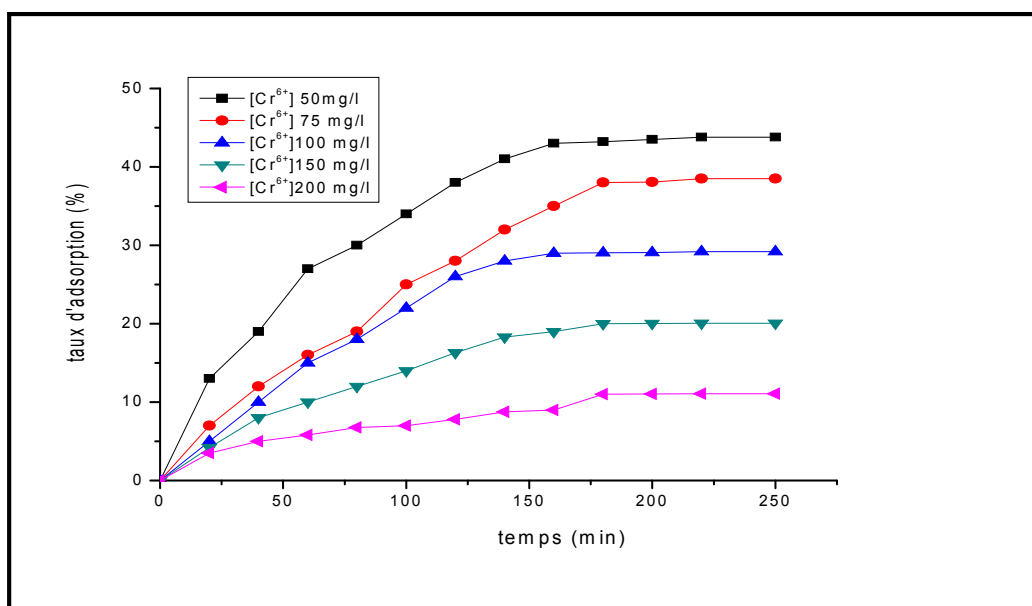


Figure VI.5: Variation du taux d'adsorption du Cr^{6+} sur l'argile en fonction du temps

La figure représente le rendement de fixation du Cr^{6+} en fonction de la concentration. D'après ce résultat nous remarquons que le taux diminue avec l'augmentation de la concentration, ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels d'adsorbant par le chrome.

VI.1.4.4 Effet de la température

Pour réaliser l'étude de ce paramètre nous avons retenue quatre valeurs de température : 25, 30, 40 et 50°C. Les autres paramètres sont maintenus constants (la concentration est de 50mg/l, pH=2 et une masse de l'adsorbant égale à 100mg dans un volume de solution 100ml). La figure VI.6 ci-dessous représente l'évolution du taux d'adsorption du chrome en fonction de la température.

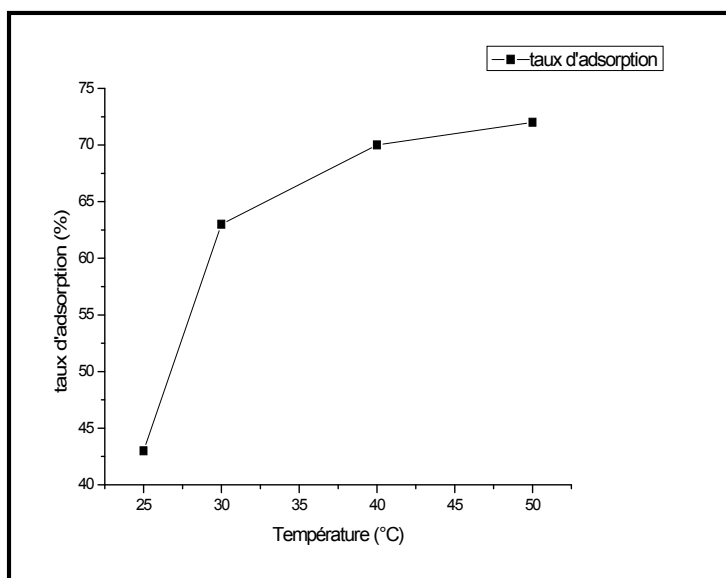


Figure VI.6 : taux d'adsorption en fonction de la température

Nous remarquons que le rendement augmente avec l'élévation de la température. Cette augmentation indique que le processus de l'adsorption du chrome sur l'argile modifiée est favorisé avec l'augmentation de la température d'où la réaction est endothermique.

Conclusion

L'étude paramétrique de l'adsorption du Cr(VI) sur l'argile nous a permis de déterminer les paramètres optimaux pour une meilleure adsorption de ce fait une adsorption optimale de 43% dans notre cas est effectuée à un pH =2, une masse d'adsorbant qui égale à 0,1g par 100 ml de solution, cette réaction est favorisée avec l'élévation de la température d'où réaction endothermique.

Pour augmenter et optimiser nos résultats nous avons pensé à synthétiser des catalyseurs hétérogènes (argile /semi conducteur) dans le but de l'adsorption et la photo réduction du Cr(VI).

VI.2 étude de l'adsorption et la photo réduction du Cr(VI) par les matériaux hétérogènes (argile/Fe₂O₃) et (argile/CuO)

VI.2.1 étude de l'adsorption et la réduction du Cr(VI) sur (argile/Fe₂O₃)

VI.2.1.1 étude paramétrique de la réduction du Cr(VI) par argile/Fe₂O₃

Le but de cette étude est de démontrer l'influence des paramètres physiques tels que le pH, masse du catalyseur ainsi que la concentration de la solution Cr(VI) et la température sur la photo réduction du système hétérogène (argile/ Fe₂O₃).

VI.2.1.1 étude paramétrique de la réduction du Cr(VI) par (argile/Fe₂O₃)

VI.2.1.1.1 effet du pH

La nature du milieu de l'adsorption et de la photo réduction influe nettement sur la capacité de ces dernières, le pH de la solution est un paramètre de contrôle de l'adsorption et de la réduction des ions métalliques. Afin d'étudier son effet nous avons réalisé la sorption de la réduction du Cr(VI) en Cr(III) sur le système hétérogène (argile/ Fe₂O₃) à température ambiante 25°C sous agitation de 250 tr/min, l'effet du pH est présenté sur la figure VI.8.

le chrome hexa valent dépendamment du pH, existe principalement sous formes, de sels de l'acide chromique (H₂CrO₄), d'ion chromate d'hydrogène (HCrO₄⁻) et de l'ion chromate (CrO₄²⁻).

H₂CrO₄ prédomine à pH inférieur à 1,0 lorsque la concentration de chrome ne dépasse pas 1g/l, HCrO₄⁻ à des pH compris entre 1,0 et 6,0 et CrO₄²⁻ à pH supérieur à environ 6,0 (figure VI.7)

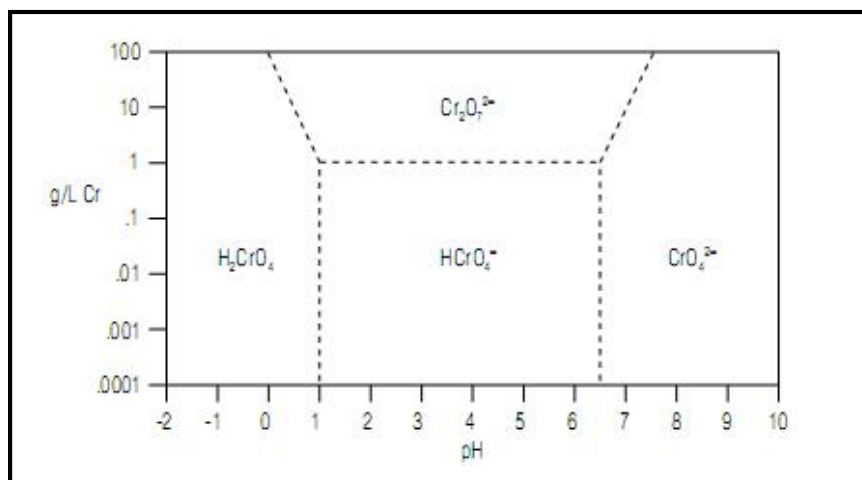


Figure VI.7 : diagramme de prédominance des espèces du Cr[70]

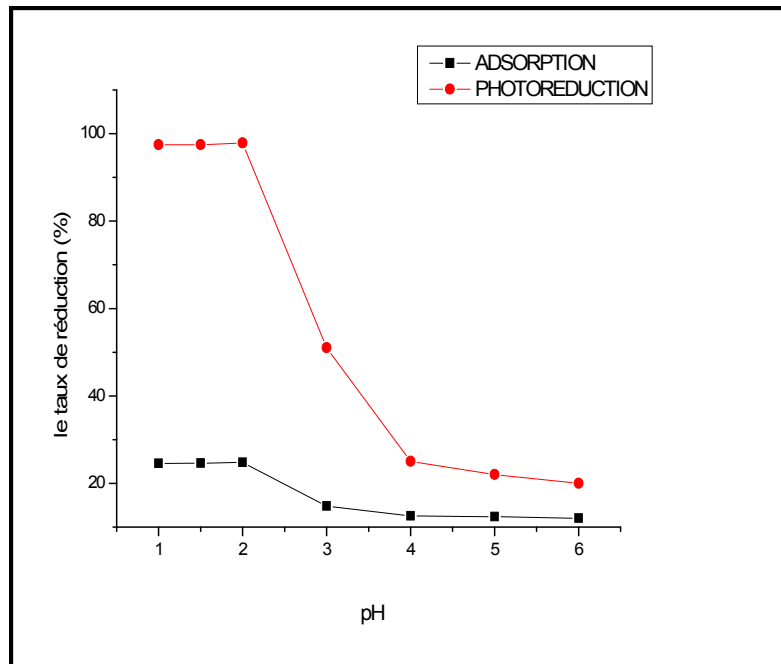


Figure VI.8 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction du pH,(temps de contact) 5h, T= 25°C, masse 100mg , solution 100ml)

D'après la figure VI.8, nous constatons que le taux de Cr(VI) réduit, diminue avec l'augmentation du pH et que le maximum de la sorption est atteint à pH=2 en effet, à l'état acide la charge domine la surface du catalyseur. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre la charge positive de la surface du catalyseur et les charge négative du Cr (VI) ici HCrO_4^- .

A pH basique, malgré la présence de OH^- , nous constatons que la capacité est supérieure par rapport au pH neutre donc nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction entre les le Cr(VI) et le catalyseur, il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions OH^- et les anions HCrO_4^- à pH basique.

VI.2.1.1.2 effet de la dose du catalyseur

L'influence de la dose du catalyseur sur la photo activité de argile/ Fe_2O_3 est illustrée sur la figure VI.9

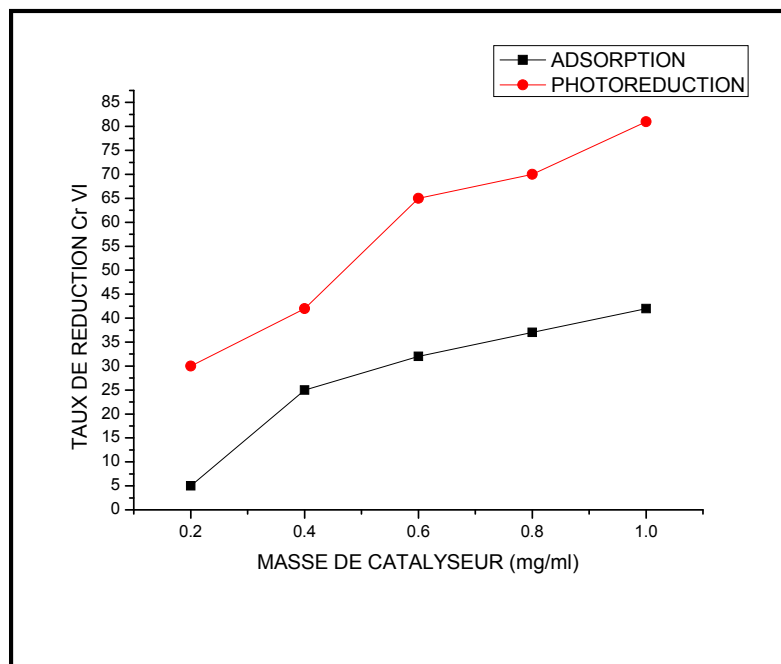


Figure VI.9 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la masse du catalyseur

L'activité augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. La meilleure photo réduction est enregistrée à un pourcentage de 81 % de Cr (VI) est obtenue pour une dose de catalyseur de 1 mg/ml. Ceci est simplement dû au nombre croissant de sites photo catalytiques avec une surface de réception plus élevée pour les photons incidents. La même remarque vaut pour l'adsorption sombre qui va en parallèle avec la photo activité. Il est intéressant de souligner que, le pourcentage de réduction du chromate sur argile non pris en charge ne dépasse pas 2%.

VI. 2.1.1.3 Effet de la concentration initiale de la solution du chrome

Afin d'observer l'effet de la concentration initiale du chrome (VI) sur l'activité photo catalytique du système argile/ Fe_2O_3 , nous avons fait varier la concentration de la solution du chrome de 50 à 200 mg/l à température ambiante 25°C, en mélangeant un volume 100 ml de la solution de pH=2 avec 0.1g de catalyseur, sous agitation de 250trs/min pendant 5heures. Les résultats sont présentés sur la figure VI.10

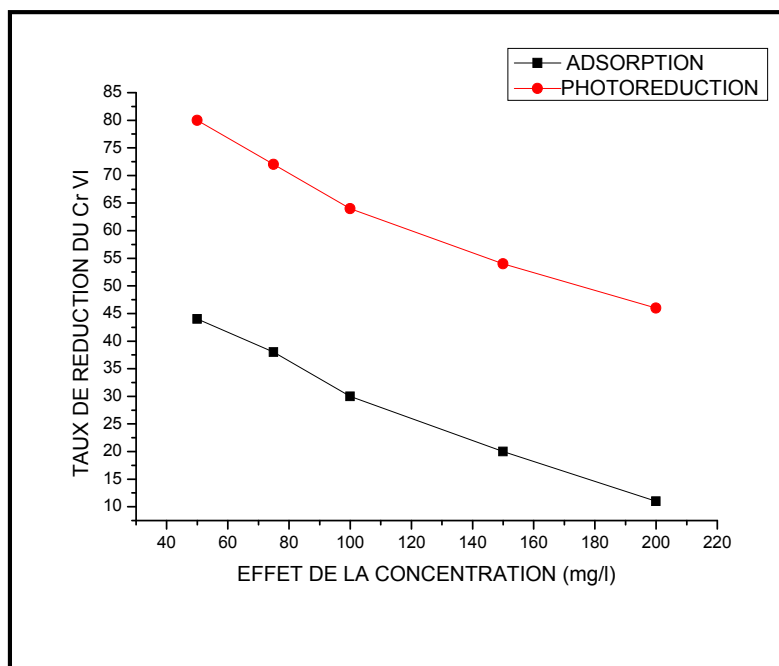


Figure VI.10 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale

Les résultats montrent que le taux de réduction dépend de la concentration initiale, l'évolution de taux d'adsorption est inversement proportionnelle à la concentration initiale du chrome(VI). L'augmentation de la concentration du Cr(VI) dans la solution favorise l'augmentation de la force ionique, ceci affecte la compétition sur les sites actifs du catalyseur, cette compétition réduit les quantités adsorbées dans la solution d'une part et d'autre part l'efficacité de l'activité photo catalytique dépend elle aussi de la concentration initiale de la solution du Cr(VI), cela est dû à l'occupation des sites actifs de Fe_2O_3 par HCrO_4^- piégeant les électrons excités du catalyseur.

En résumé, la vitesse et l'efficacité de la dégradation sont fortement dépendantes de la concentration initiale du polluant en solution.

D'après la figure VI.11 Nous remarquons que le taux la réduction du Cr(VI) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution du Cr(VI), Il subit une diminution de 82 % à 32% lorsque la concentration augmente de 50 à 200 mg/l pendant un temps d'équilibre de 220 min. D'après les résultats obtenus, il ressort qu'une concentration de 50 mg/l en Cr(VI) est optimale dans ces conditions d'adsorption et de photo réduction.

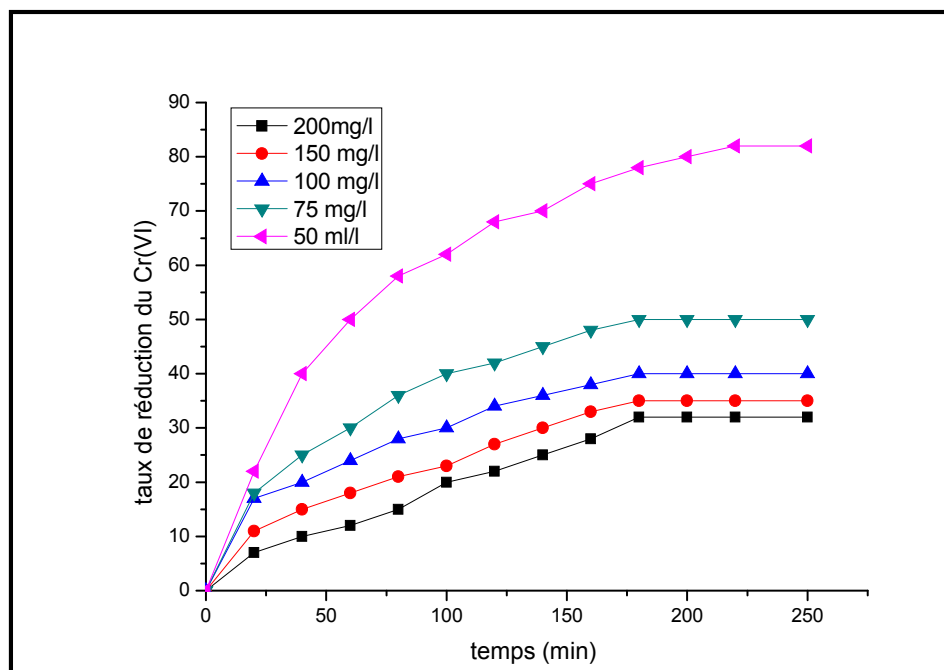


Figure VI.11 : évolution du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes concentrations

VI.2.1.1.4 effet de la température

La température de la réaction photo-catalytique est assurée en variant la température du bain thermostat de 25°C à 50°C.

D'après la figure VI.12 nous remarquons une diminution progressive du taux de la réduction du Cr(VI) avec l'augmentation de la température, les résultats obtenus montrent que l'activité photo catalytique est favorisée à basses températures (25°C).

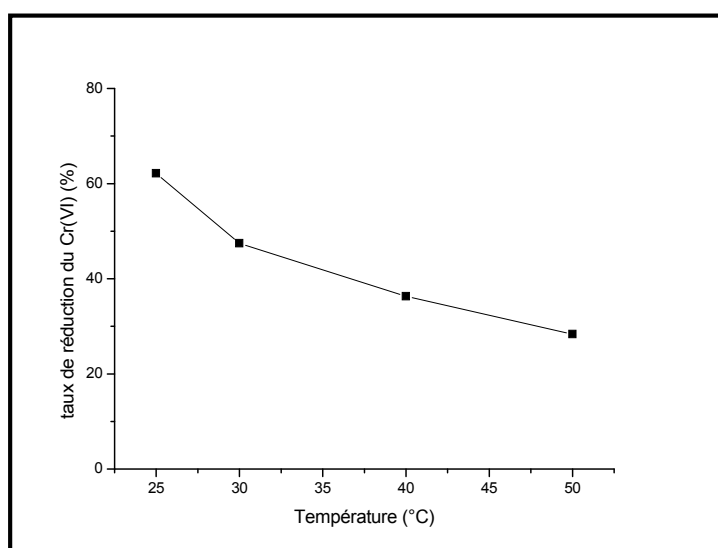


Figure VI.12 : variation du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction de la température

VI.2.1.2 Etude cinétique et thermodynamique du système $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$

VI.2.1.2.1 Etude cinétique de la réduction du Cr(VI) par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$

En catalyse hétérogène, il existe un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption, le cas de notre travail. Ce modèle est celui de Langmuir-Hinshelwood.

Ce dernier considère que la réaction d'adsorption sur la surface du catalyseur s'effectue avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photo catalyse et a la forme suivante [57] :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app}C_0 \quad (\text{VI.1})$$

r : vitesse initiale apparente (donc mesurée de la réaction de photo catalyse (en m.s^{-1})

$$K_{app} = K_r K_s \quad (\text{VI.2})$$

K_s : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_L)

K_r : constante de la vitesse de réaction

C_0 : concentration en composé (supposé à l'équilibre à chaque temps t de photo catalyse).

Après integration on aura :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app}.t \quad (\text{VI.3})$$

Notre étude a été réalisé selon les données citées ci-dessus. Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont déduites du tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps . La figure VI.13 ci contre nous montre les tracés concernant la variation du taux de réduction au cours du temps à différentes concentrations.

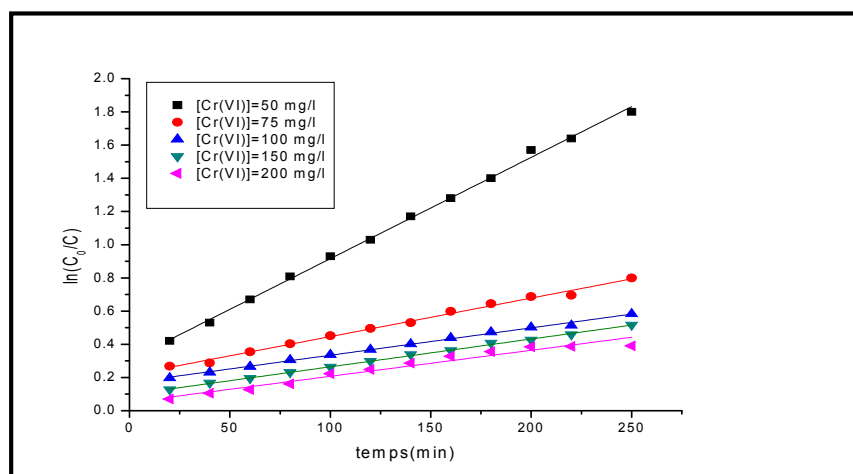


Figure VI.13: cinétique de la photo réduction du Cr(VI) sur le catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont regroupées dans le tableau VI.1

Tableau VI .1: paramètres cinétiques de la photo réduction du Cr(VI) sur le système Fe_2O_3 /argile

Concentration (mg/l)	R^2	K_{app} (min^{-1})	$1/K_{app}$	K_r ($mg.l^{-1}.min^{-1}$)	K_s ($l.mg^{-1}$)
28.5	0.998	0.006	166.66	0.2022	0.025
47.25	0.994	0.002	500		
72	0.996	0.0015	666.66		
120	0.998	0.0012	833.33		
178	0.959	0.001	1000		

La variation de ces constantes cinétiques en fonction de la concentration initiale des ions Cr^{6+} a été aussi étudiée, une augmentation de la concentration entraîne une diminution des constantes apparentes comme le montre la figure VI.14 ci-dessous

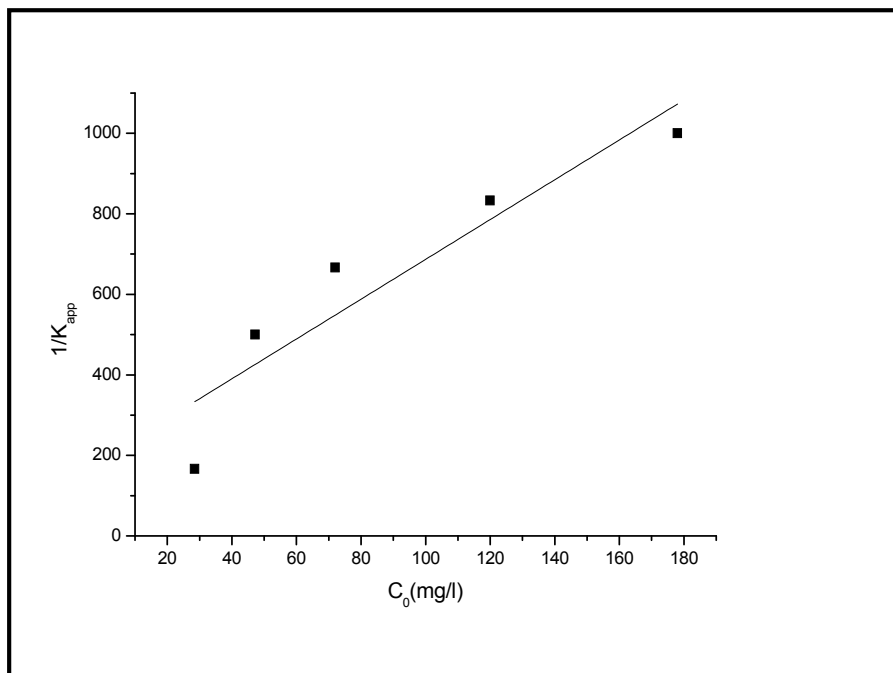


Figure VI.14: variation de $1/K_{app}$ en fonction de C_0 selon le modèle de Langmuir Hinshelwood

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont donc dépendantes des concentrations initiales des ions Cr^{6+} . Le processus de cette réaction de photo catalyse suit bien la cinétique du pseudo premier ordre (PPO) qui est rationalisé par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est valable pour les réactions ayant lieu à l'interface solide-liquide comme dans notre cas. En modifiant le modèle LH en introduisant les constantes d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_s) et de vitesse de réaction (K_r) selon la relation suivante :

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_s K_r} + C_0 / K_r \quad (VI.4)$$

Le tracé $1/k_{app}$ en fonction de C_0 nous donne les valeurs K_s et K_r respectivement regroupées dans le tableau VI.1 ci-dessus.

VI.2.1.2.2 Etude thermodynamique de la réduction du Cr(VI) par Fe_2O_3 /argile

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de la représentation graphique linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ qui est montrée sur la figure :

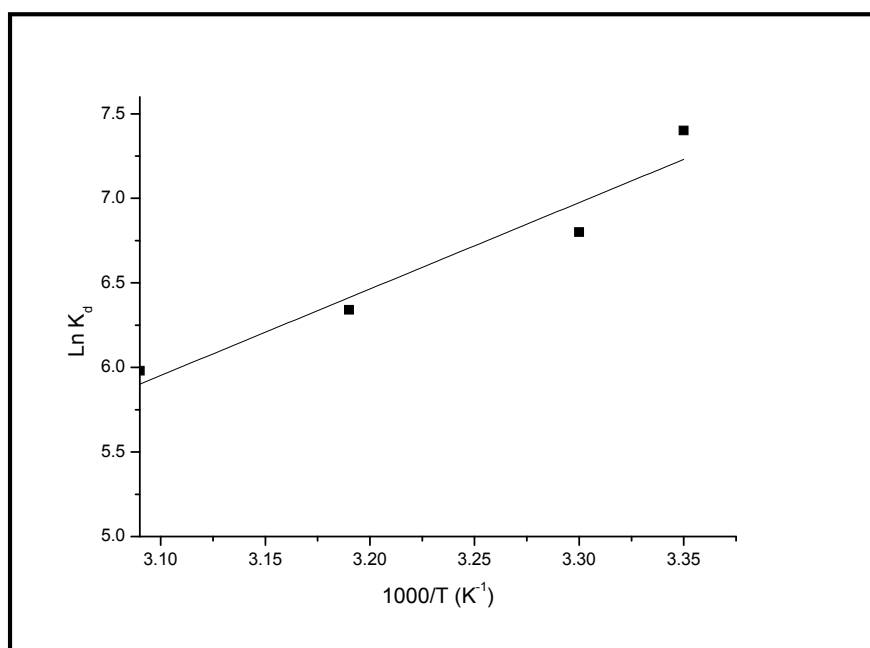


Figure VI.15 : variation du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de la réaction de réduction des ions chrome (VI) à savoir, l'enthalpie (H°), l'entropie (S°) et l'énergie libre de Gibbs (G°), nous avons utilisé les équations suivantes :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{VI.5})$$

Où :

$$\Delta G^0 = -RT \text{Ln}K_d \quad (\text{VI.6})$$

Le coefficient de distribution K_d (mg/l) a été déterminé aux températures: 298, 303, 313 et 323 K en utilisant la relation suivante:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m} \quad (\text{VI.7})$$

Le tracé de la droite $\text{Ln}K_D = f(1/T)$ permet d'obtenir la valeur de H^0 (pente de la droite) et de S^0 (ordonnée à l'origine).

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau VI.2 ci-dessous

Tableau VI.2 : paramètres thermodynamique du catalyseur Argile/Fe₂O₃

Adsorbant	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ. mol ⁻¹)			
			298 K	303 K	313 K	323 K
Argile /Fe ₂ O ₃	-42.49	-82.25	-18.33	-17.13	-16.51	-16.05

D'après nos résultats les valeurs obtenues de l'enthalpie (H^0), l'entropie (S^0) et l'énergie libre (G^0) sont négatives montrant que la réaction est exothermique et spontanée.

VI.2.2 étude de l'adsorption et la réduction du Cr(VI) sur (argile/CuO)

VI.2.2.1 étude paramétrique de la réduction du Cr(VI) par (argile/CuO)

Le but de cette étude est de démontrer l'influence des paramètres physiques tels que le pH, masse du catalyseur ainsi que la concentration de la solution Cr(VI) et la température sur la photo réduction du système hétérogène (argile/ CuO) et de le comparer ces performances par rapport au premier système hétérogène à savoir argile/Fe₂O₃

VI. 2.2.1.1 Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important lors de toute étude d'adsorption ou de photo réduction. L'effet de ce facteur sur l'évolution du taux d'adsorption ainsi que de la photo réduction du Cr(VI) par le système hétérogène (argile/CuO) a été effectué dans un intervalle de pH allant de 1 à 7. La figure VI.16 représente l'évolution du taux d'adsorption et de la photo réduction du Cr(VI) sur le système (argile/ CuO) en fonction du pH.

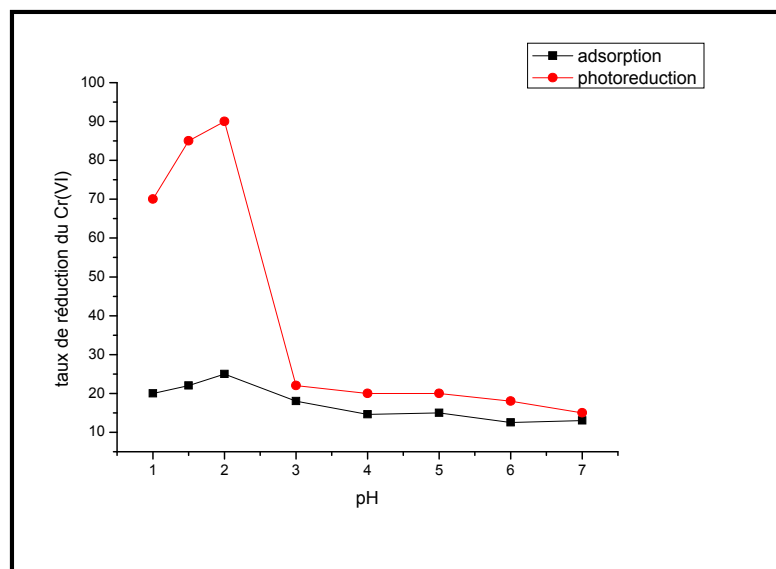


Figure VI.16 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction du pH
,(temps de contact 5h, T= 25°C, masse 100mg , solution 100ml)

Les résultats présentés par la figure montrent que la quantité maximale du chrome (VI) réduite se produit dans un milieu acide pH=2, un taux de 90% a été enregistré concernant l'activité photo catalytique de notre système. Nous remarquons aussi que le l'évolution du taux de la réduction du Cr(VI) est inversement proportionnelle à l'évolution du pH, en effet à

pH acide la surface du catalyseur est chargée positivement c'est la raison pour laquelle elle attire les anions HCrO_4^- , avec l'augmentation du pH la surface se charge négativement vu que pH est supérieur au $\text{pH}(\text{pzc})$ d'où la réduction de la capacité photo catalytique.

VI.2.2.2 effet de la masse du catalyseur

Des masses de catalyseurs $m = 20, 40, 60, 80$ et 100 mg ont été séparément testées dans un volume de 100 ml de la solution à une concentration initiale de Cr (VI) de 50 mg/l, pH égal à 2 et une température ambiante sous une agitation de 250 trs/min pendant 5 heures. La figure VI.17 ci-joint nous montre l'évolution de l'adsorption et de la photo réduction en fonction de la quantité du catalyseur (argile/CuO).

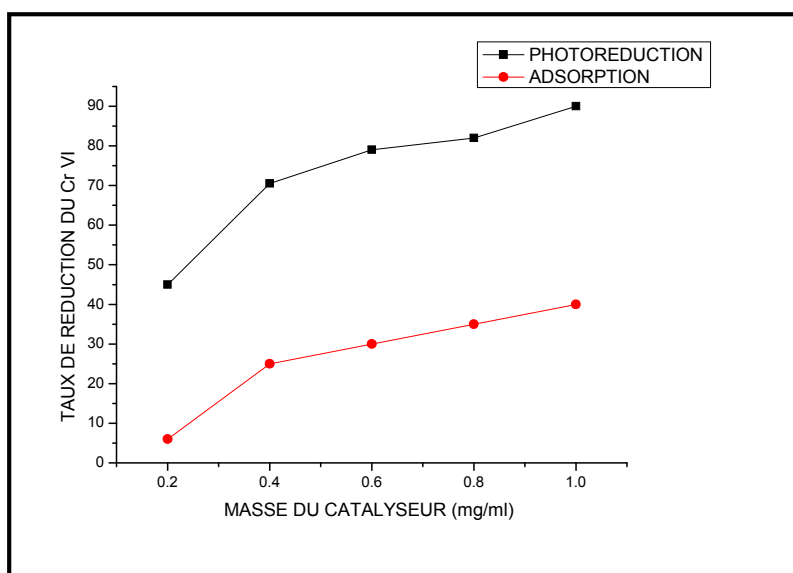


Figure VI.17 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la masse du catalyseur

La figure ci-dessus montre que le taux d'adsorption ainsi que l'activité photo catalytique augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse, un taux optimal de 90% est obtenue en utilisant une masse 1mg/ml , ceci est dû à l'accroissement des sites photo catalytiques à la surfaces du catalyseur ainsi que le nombre d'électron excités qui contribuent dans la réaction de réduction du Cr(VI).

VI.2.2.1.3 effet de la concentration initiale de la solution du chrome

La concentration initiale de la solution est l'un des paramètres les plus importants qui influe sur l'adsorption et la photo réduction.

L'adsorption ainsi que la photo réduction du Cr(VI) sur (Argile/CuO) ont été étudiés à la température ambiante 25°C, en faisant varier la concentration de 50 mg/l à 200 mg/l sous les conditions suivantes: masse (Argile/CuO) fixé égale à 100mg dans un volume de solution égale à 100ml, vitesse d'agitation de 250tr/min et de valeur de pH égale à 2, pendant 5heures. Les résultats obtenus du taux d'adsorption et de la photo réduction en fonction du temps et de concentration initiale sont illustrés sur les figures VI.18 ci-dessous

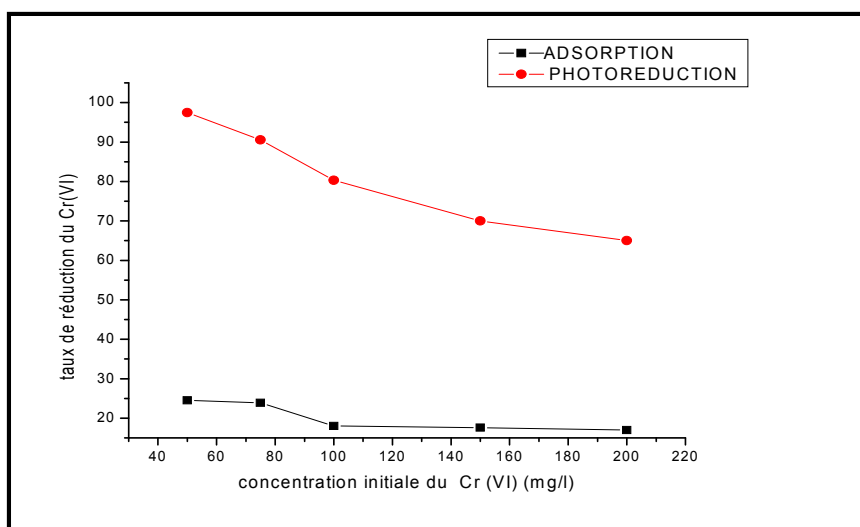


Figure VI.18 : évolution du taux de réduction du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale

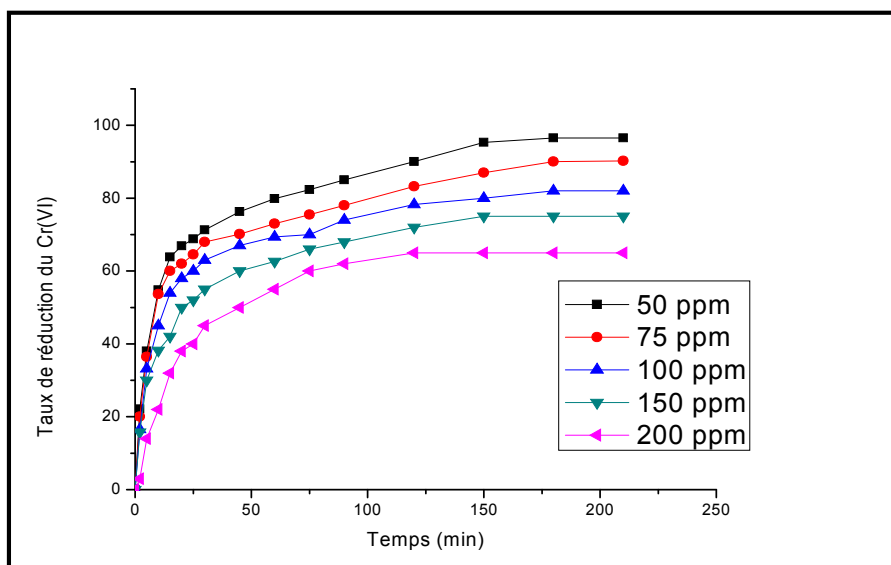


Figure VI.19 : évolution du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes concentrations

D'après les figures VI.18 et VI.19 Nous remarquons que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI), Il subit une diminution de 97 % à 65 % lorsque la concentration augmente de 50 à 200 mg/l pendant un temps d'équilibre de 150 min. D'après les résultats obtenus, il ressort qu'une concentration de 50 mg/l en Cr(VI) est optimale dans ces conditions d'adsorption et de photo réduction, cela s'explique par à faible concentration le nombre des sites photo catalytique est supérieur au nombre des ions de chrome (VI) .une saturation des sites photo catalytique par les ions HCrO_4^- est noté en augmentant la concentration.

VI. 2.2.1.4 Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température de l'adsorption et de la photo réduction du Cr (VI) le catalyseur (argile/CuO),des expériences ont été réalisées en variant la température de 298K à 323K, et les autres paramètres sont fixés ($m=100$ mg, $\text{pH}=2$, $[\text{C}_0]=50\text{mg/l}$). Le taux d'adsorption et de la photo réduction en fonction de la température est représenté sur la figure VI.20 ci contre:

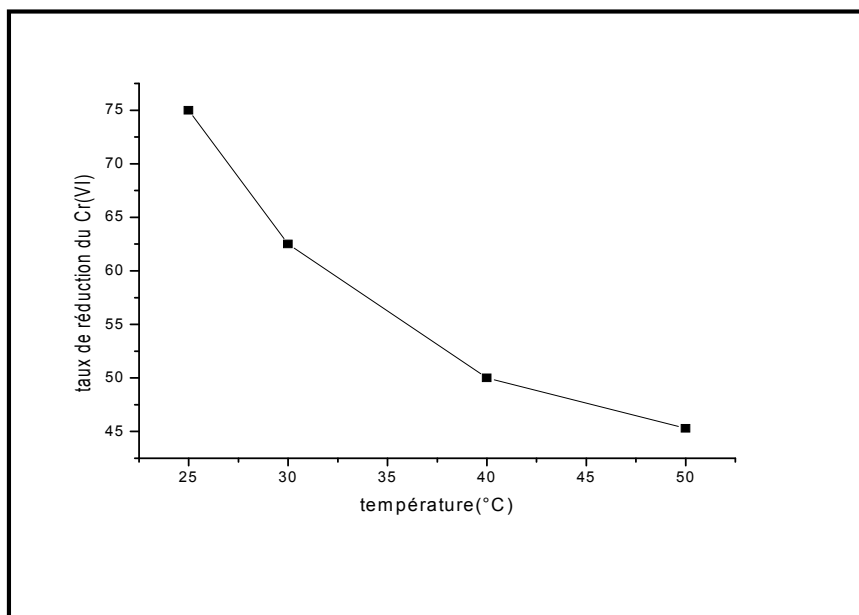


Figure VI.20 : variation du taux de la réduction du Cr(VI) en fonction de la température

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la réduction diminue avec l'élévation de la température, d'où l'activité catalytique dans notre cas est exothermique favorisé à basses températures.

VI.2.2.2 Etude cinétique et thermodynamique de la réduction du Cr(VI) par (argile/CuO)

VI.2.2.2.1 Etude cinétique

Cette étude a été réalisée selon l'équation $r = -\frac{dC}{dt} = K_{app}C_0$

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont déduites du tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps. La figure VI.21 ci-dessous montre le tracé de (argile/CuO)

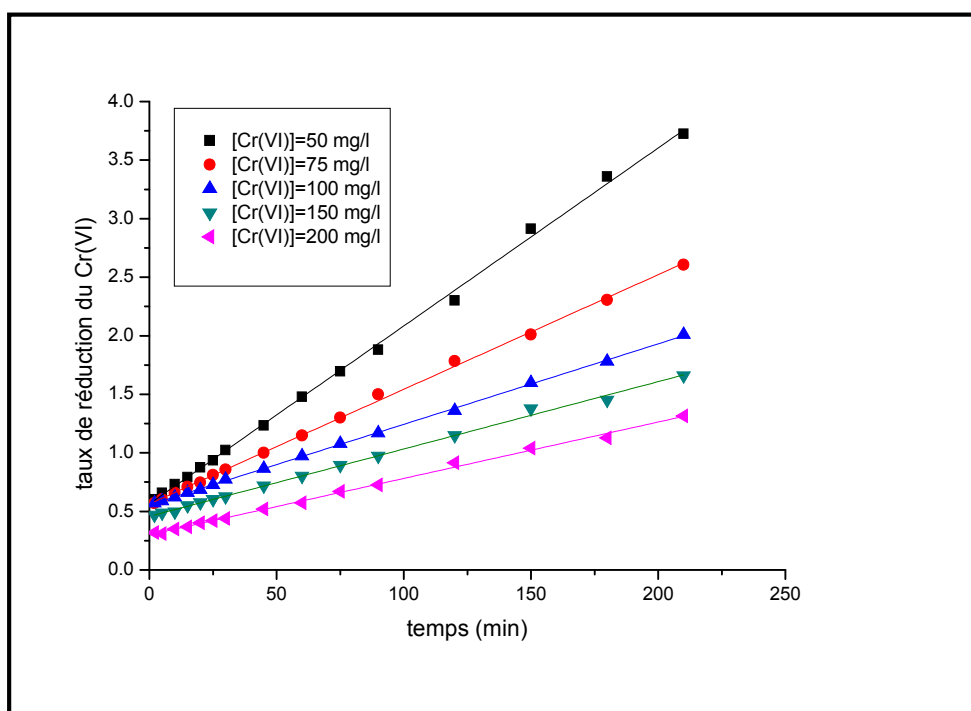


Figure VI.21 : cinétique de la photo réduction du Cr(VI) sur le catalyseur CuO/argile

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont regroupées dans le tableau VI.3

Tableau VI.3: paramètres cinétiques de la photo réduction du Cr(VI) sur le système CuO/argile

Concentration (mg/l)	R^2	K_{app} (min^{-1})	$1/K_{app}$	K_r ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	K_s (l.mg^{-1})
28.5	0.998	0.015	66.66	0.866	0.020
47.25	0.998	0.009	111.11		
72	0.999	0.006	166.66		
120	0.997	0.005	200		
178	0.997	0.004	250		

La variation de ces constantes cinétiques en fonction de la concentration initiale des ions Cr^{6+} a été aussi étudiée, une augmentation de la concentration entraîne une diminution des constantes apparentes comme le montre la figure VI.22 ci-dessous

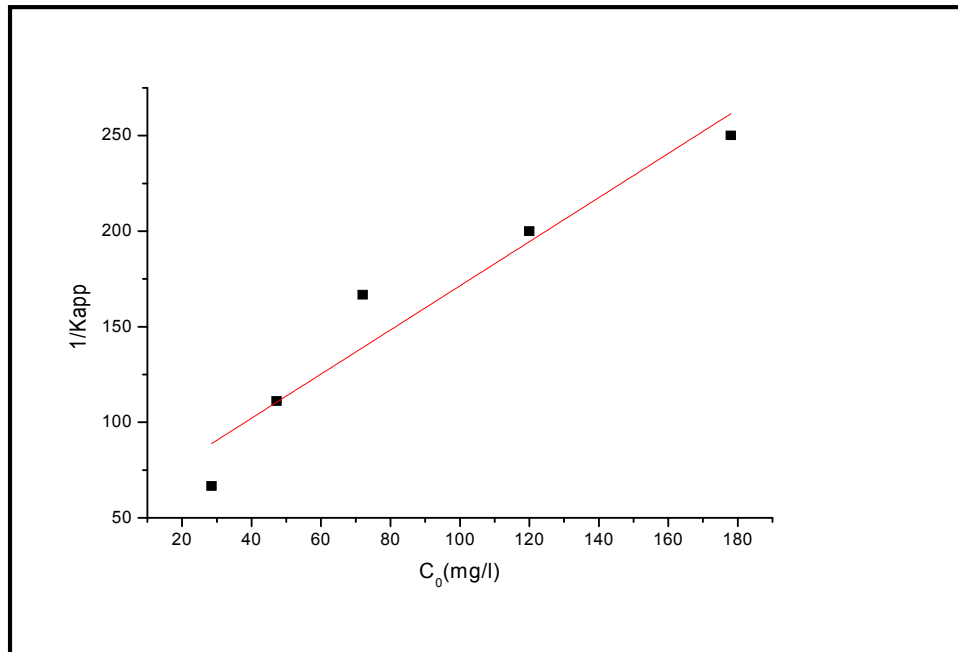


Figure VI.22 : variation de $1/K_{app}$ en fonction de C_0 selon le modèle de Langmuir Hinshelwood

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont donc dépendantes des concentrations initiales des ions Cr^{6+} . Le processus de cette réaction de photo catalyse suit bien la cinétique du pseudo premier ordre (PPO) qui est rationalisé par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle est valable pour les réactions ayant lieu à l'interface solide-liquide comme dans notre cas. En modifiant le modèle LH en introduisant les constantes d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_s) et de vitesse de réaction (K_r). Le tracé $1/k_{app}$ en fonction de C_0 nous donne les valeurs K_s et K_r respectivement regroupées dans le tableau VI.3 ci-dessus.

VI. 2.2.2.2 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de la représentation graphique linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ qui est montrée sur la figure VI.23:

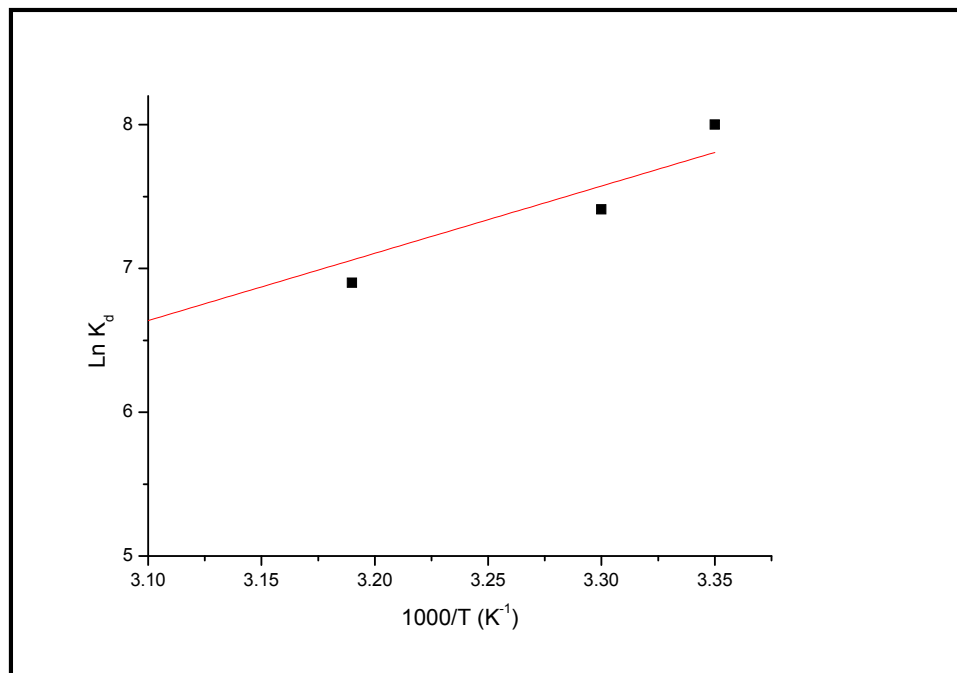


Figure VI.23 : variation du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de la réaction de réduction des ions chrome (VI) à savoir, l'enthalpie (H°), l'entropie (S°) et l'énergie libre de Gibbs (G°), nous avons utilisé les équations suivantes :

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

Où :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

Le coefficient de distribution K_d (mg/l) a été déterminé aux températures: 298, 303, 313 et 323 K en utilisant la relation suivante:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m}$$

Le tracé de la droite $\ln K_D = f(1/T)$ permet d'obtenir la valeur de H° (pente de la droite) et de S° (ordonnée à l'origine).

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau VI.4 ci-dessous :

Tableau VI.4 : paramètres thermodynamique du catalyseur Argile/CuO

Adsorbant	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ. mol ⁻¹)			
			298 K	303 K	313 K	323 K
Argile /CuO	-38.88	-65.37	-19.82	-18.68	-17.98	-18.04

D'après nos résultats les valeurs obtenues de l'enthalpie (ΔH^0), l'entropie (ΔS^0) et l'énergie libre (ΔG^0) sont négatives montrant que la réaction est exothermique et spontanée.

VI.3 Etude comparative de l'adsorption et la photo réduction du Cr(VI) sur les matériaux hétérogènes (Fe₂O₃/argile et CuO/argile)

Les résultats des tests d'adsorption et de la photo réduction des ions Cr⁺⁶ par des semi conducteurs préparés ainsi que par les matériaux hétérogènes (sont montrés par la figure VI. 24 ci dessous

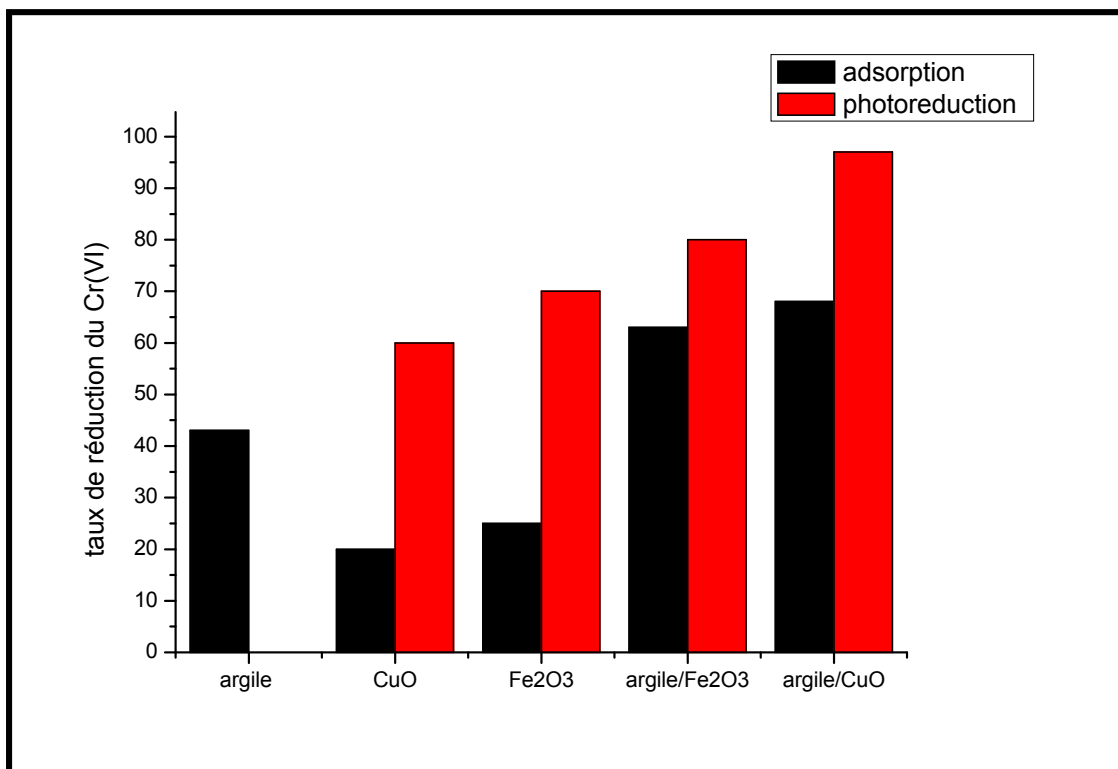


Figure VI.24 : comparaison de l'adsorption et de la photo réduction du Cr(VI) sur semi conducteur et matériaux hétérogènes

Nous avons effectué l'adsorption et la photo réduction des ions Cr(VI) sur l'argile qui se compose principalement d'illite, sur les semi conducteur Fe₂O₃ et CuO et aussi sur les matériaux hétérogènes argile/ Fe₂O₃ et argile/ CuO dans les conditions opératoires suivantes :

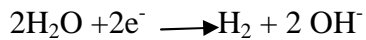
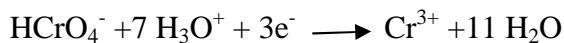
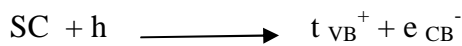
- température : 25°C
- dose de catalyseur égale à 1mg/ml
- concentration de la solution du Cr(VI) 50 mg/l
- temps de contact : 5heures

D'après l'histogramme obtenu, concernant les semi conducteurs le taux d'adsorption des ions Cr^{6+} varie comme suit : $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO}$. Par contre pour les matériaux hétérogènes, il varie comme suit : $\text{CuO/argile} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$. Notons que le support utilisé, l'argile (85% illite) a enregistré un taux de 43%.

De ces résultats on peut conclure que l'imprégnation de l'argile par les oxydes semi conducteur influe sur la vitesse de la réaction photo catalytique d'où l'augmentation du taux de réduction du Cr(VI) en Cr(III).

Afin d'éliminer les ions du Cr(VI) ou les réduire en Cr(III) moins nocifs et afin d'optimiser nos résultats concernant cette réduction nous avons opté pour une réaction de réduction en se basant sur le principe de la photo catalyse qui nécessite des catalyseurs ayant un caractère semi conducteur, pour cela nous avons porté notre étude sur les matériaux hétérogènes CuO/argile et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$, une étude comparative a été effectué

Cette réaction se produit à l'interface comme suit :



D'après les résultats de la photo réduction sur l'histogramme nous constatons ce qui suit :

Les taux de la photo réduction des ions Cr^{6+} sur les semi conducteurs varient comme suit: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO}$.

Les taux de réduction des ions Cr^{6+} sur les matériaux hétérogènes varient comme suit: $\text{CuO/argile} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$

En comparant les performances de réduction des ions Cr^{6+} sur les semi conducteurs et leurs hétéros systèmes, nous constatons que le cuivre donne le meilleur hétéro système Cela peut être expliqué comme suit :

Les deux semi conducteurs possèdent des bandes de conduction plus cathodique que celle du niveau du chromate à savoir pour le Fe_2O_3 (-0.76 V_{SCE}) et celle du CuO (-1.03 V_{SCE}) d'où leur réduction du Cr(VI) en Cr(III) [71 ,72]

L'oxyde de fer possède un gap d'énergie plus grand que celui de l'oxyde de cuivre d'où le taux de réduction du Cr(VI) par Fe_2O_3 et plus important que celui avec du CuO , en effet dans le cas du Fe_2O_3 il nous faut plus d'énergie pour pouvoir exciter notre électron pour qu'il puisse quitter la bande de valence et sauter vers la bande de conduction en laissant un trou

En plus de cette énergie de gap qui est assez importante qui retarde le retour de l'électron nous avons utilisé l'acide oxalique comme capteur de trou qui empêche l'empêche d'y retourner d'où l'effet réducteur du Fe_2O_3 plus grand que celui du CuO .

Dans le système hétérogène Argile / CuO nous avons noté précédemment que ses performances sont plus importante que celle donner par le système Argile/ Fe_2O_3 ; ce résultat peut être expliquer par le fait que le système Argile/ CuO en plus de sa possession de CuO comme semi conducteur il contient aussi Fe_2O_3 qui existe dans notre argile et cela d'après les résultats obtenus de l'analyse EDS et diffraction des rayons X, ce justifie sa grande performance de réduction.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objet principal de tester le pouvoir adsorbant d'une argile vis-à-vis l'élimination du chrome et chercher à optimiser nos résultats dans le cadre d'élimination du chrome.

Notre choix s'est porté sur l'adsorption par l'utilisation d'une argile du fait que ce procédé se rapproche beaucoup des phénomènes naturels lors des interactions sédiments/polluants ou argiles/polluants.

Dans notre travail nous avons utilisé une argile naturelle algérienne (provenant de Meghnia) pour des essais d'élimination du Chrome.

Pour cela nous avons tout d'abord identifié l'argile par diffraction des rayons X dont les spectres ont montrés que notre argile est constituée en majorité d'illite ainsi qu'un faible pourcentage de kaolinite et contient aussi des impuretés essentiellement de quartz et de calcite.

Puis nous nous sommes proposés à modifier cette argile par un traitement chimique de purification afin d'éliminer le maximum d'impureté et d'activation par NaCl afin d'améliorer le rendement d'adsorption du chrome.

Afin d'améliorer les performances de cette argile nous avons procédé à la préparation et la caractérisation de catalyseurs hétérogènes à base d'argile dans laquelle nous avons imprégné des semi conducteurs Fe_2O_3 et CuO et ce séparément et leur utilisation dans la réduction des ions du Cr(VI) par le procédé photo catalytiques.

Toutes les études effectuées dans le présent travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La méthode d'imprégnation nous a permis de préparer les catalyseurs hétérogènes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$ et CuO/argile cette méthode nous permet d'augmenter la surface spécifique.
- La technique de diffraction des rayons X nous a permis l'identification des semi conducteurs et les catalyseurs hétérogènes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$ et CuO/argile .
- La technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si et Al-O liées aux tétraèdre formant la structure des minéraux argileux ainsi que des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Fe-O-Fe et Cu-O-Cu qui forme la structure des

oxydes semi conducteurs . Des sites appartenant aux groupements hydroxyles OH⁻ ont aussi été mis en évidence par cette technique.

- L'observation à l'aide de microscope électronique à balayage a permis de déterminer la morphologie des grains d'argile ainsi que celle des catalyseurs préparés.
- La technique de spectroscopie d'énergie dispersive(EDS) a permis de révéler qualitativement les composés qui constituent notre argile ainsi que les catalyseurs préparés.
- La caractérisation de ces argile(brute et traité par NaCl) ainsi que des catalyseurs (CuO/argile et Fe₂O₃/argile) par la technique d'adsorption d'azote (BET) a permis de montrer l'effet efficace de traitement chimique par NaCl et l'imprégnation de l'argile par les oxydes semi conducteur. Ces traitement ont permis l'augmentation de la surface spécifique de l'argile brute de 91.97 m²/g à 98.91 m²/g.la surface spécifique de (Fe₂O₃/argile a été estimé à 149.90m²/g) et celle du CuO/argile à 154.13 m²/g.

Dans une troisième partie nous avons étudié l'adsorption du Cr(VI) sur cette argile traitée par NaCl.

- L'étude cinétique de l'adsorption du Chrome sur l'argile traité montre que la réaction est néanmoins rapide et conduit à un temps d'équilibre de 175 min avec un pourcentage d'élimination moyen de 43%. Cette réaction mène également à une amélioration des rendements d'élimination du chrome(VI) au fur et à mesure de l'augmentation des doses d'argile.
- Par ailleurs, il faut signaler que la rétention du chrome sur l'argile d'effectue selon plusieurs d'autres mécanismes compétitifs tels que le pH, la température et la concentration initiale du Cr(VI) qui influent soit positivement ou négativement sur l'adsorption.
- L'étude thermodynamique montre que la fixation des ions du chrome Cr(VI) est une réaction endothermique ($\Delta G^{\circ} > 0$) et qu'elle est favorisée à l'augmentation de la température.

Dans une quatrième partie nous avons étudié la photo réduction du Cr(VI) en solution très nocif en Cr(III) moins nocif et cela en utilisant les catalyseurs hétérogènes.

Différents paramètres réactionnels ont été considérés et variés. Ainsi, l'influence de la masse de matériaux hétérogènes introduits, des concentrations initiales en chrome et du pH a été étudiée sur le pourcentage d'adsorption et le taux de réduction des ions chrome (VI).

De l'ensemble des résultats on retiendra que :

- Les matériaux élaborés semi conducteurs (Fe_2O_3 et CuO) ont été testés dans l'adsorption du Cr(VI) et ont donné :
 - un taux de réduction qui varie entre 20 et 25% , les performances de ces semi conducteurs varient comme suit : $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO}$;
 - par contre les matériaux hétérogènes ; par contre les matériaux hétérogènes ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$ et CuO/argile) ont donné un taux de réduction de : 60 à 70% ce qui confirme que l'imprégnation de l'argile par les oxydes semi conducteur favorise l'augmentation de l'adsorption du Cr(VI), les performances de ces hétéro systèmes varient comme suit : $\text{CuO}/\text{argile} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$.
- Les résultats de la photo réduction montrent les performances suivantes :
 - Sur les semi conducteurs préparés : $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CuO}$
 - Sur les matériaux hétérogènes : $\text{CuO}/\text{argile} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argile}$
- L'étude paramétrique a permis l'optimisation de cette réaction à savoir : temps d'équilibre 3heures, concentration du Cr(VI) en solution (50mg/l), pH=2 ; dose de catalyseur 1mg/ml et température 25°C
- L'étude cinétique de la photo réduction du Chrome(VI) sur les catalyseurs hétérogènes montre que l'équilibre est atteint au bout de 3heures avec un pourcentage de 97% pour le système (CuO/argile) et un pourcentage de 82%. Il a été trouvé que la réaction est du premier ordre rationalisé par le modèle de Langmuir-Hinshelwood
- L'étude thermodynamique que la photo réduction du Cr(VI) est une réaction exothermique et spontané ($\Delta G^\circ < 0$).

En perspective, nous souhaitons qu'il y'aurait une continuation à utiliser d'autre cations nuisibles à l'environnement et améliorer les résultats obtenus par l'optimisation des conditions d'élaboration et utilisation d'autres moyens de caractérisation.

Références bibliographiques

Références bibliographique

- [1] DUCHAUFOR P.(1995) pédologie- sol, végétation, environnement, Ed. Masson , Paris
- [2] DEGREMONT. (1989) Mémento technique de l'eau, 9ème Ed, Ed Lavoisier, paris
- [3] COUSIN S. contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argile au cours des traitement de fluctuation-décantation, thèse de doctorat troisième cycle, université paris V, France.
- [4] ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T.Z & GAID A. (1988), Physical and structural characteristics of some bentonic clays for north-western algeria, analysis, p 292- 299
- [5] RENAUD C., LE GLOIREC P., BLANCHARD G. ,MARTIN G .(1980) possibilité d'élimination de cations toxiques dans les eaux au moyens de clinoptilolite, TSM l'Eau, 75,6,259-264.
- [6] R.C. Mackenzie, De Natura Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Miner, Pergamon Press, (1963) 11.
- [7] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees., Clays and Clay Miner, 43 (2), (1995) 255.
- [8] S.W. Bailey, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, Clays and Clay Miner, 28 (1980) 73.
- [9] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1^{ère} édition, Masson, Paris, 1963.
- [10] Hanawalt, Rinn, Frevel. Ind. Eng., Chem. Anal, t.10, (1938) 456.
- [11] R. Stevens, Géologie-surv., Bull, 950 (1945) 101.
- [12] L. LE Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2002).
- [13] G. Millot, « Géologie des argiles », Masson, Paris (1954).
- [14] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2^{ème} édition, Masson, Paris (1982).
- [15] G.W. Brindley, Min, SOC, Great Britain Monograph, Londres, (1951) 345.

- [16] C. Brown. Min. Soc. Londres, (1961) 544.
- [17] G. Pédro, Les minéraux argileux–Pédologie (2– Constituants et propriétés du sol). Eds. Duchaufour Ph. Et Southier B. Masson, Paris, 665 (1994) 47.
- [18] N. Jozja, Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [19] Whille, 1999. Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell.
- [20] WEIBULL W., A statistical theory of the strength of materials, Proc. Ing. Vetenskap Akad. Handl., 1939, 151.
- [21] ZANZOUN H., Optimisation des étapes d'élaboration de céramiques à partir d'argiles du Maroc, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle de l'Université Ain Chock Casablanca, 1995.
- [22] JOHANSEN K.M., RICHERSON D.W., SCHULDIES J.J., Ceramic Components for Turbine Engines, AiResearch, 1980, 21-2794(08).
- [23] J. Thorez, 1976. Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Lelotte ed., Dison, Belgique.
- [24] J. Thorez, 1989. Agilloscopy of weathering and sedimentation. Bull. Soc. Geol. Belgique 98-2, 245-267.
- [25] ALAIN MEUNIER, (2002). Argiles. Edition scientifique GB.
- [26] QUNAIBIT ET COLL, the adsorption of Cu(II) ions on bentonite – a kinetic study journal of colloid and interface science 283,316-321, (2005)
- [27] VIALIS TERRISSE H (2000). Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse de doctorat, université de Bourgogne, 219P
- [28] Morel, R., (1989) Les sols cultivés. Lavoisier, 373 P.
- [29] Sposito, G. (1984). The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York
- [30] Zachara, J. M., Schmidt R. L., Cowan, C. E., Ainsworth C. C. (1988) Chromate adsorption by kaolinite. Clays and clay minerals **36** 317-326.
- [31] K. Jasmund and Jagalsky. Tone-mineral and tone structuren eigenschaftén, anwendung und einsetz in industrie und umwelt. steinkopff verlag, 1992
- [32] Callender, E. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67- 105, 2003.

- [33] Alloway, B.J. et Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp, 1997.
- [34] Du Bray, E., 1995. Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models, 1. United States Geological Survey, Denver, 272 pp.
- [35] Larocque, A.C.L. et Rasmussen, P.E., 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33(2-3): 85-91.
- [36] Nriagu, J.O. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224, 1996.
- [37] BRGM, DGEMP, FEDEM, SIM. www.mineralinfo.org. Site rassemblant un certain nombre d'informations relatives à l'extraction minière en France, 2006.
- [38] Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310, 2003. 144(3): 726-735, 2006.
- [39] Guha-Mazumder, D.N., Haque, R., Ghosh, N., De, B.K., Santra, A., Chakraborti, D. et Smith, A.H. Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *International Journal of Epidemiology*, 29: 1047-1052, 2000
- [40] Fergusson, J.E. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp, 1990.
- [41] T. Missana et al., "Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment" *Applied Clay Science* 26 (2004), 137– 150
- [42] HSDB - Chrome. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> (1999).
- [43] Li, Y.-H., Burkhardt, L. et Teraoka, H. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10): 1879-1884, 1984.
- [44] Sukandar, S., Yasuda, K., Tanaka, M. et Aoyama, I. Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution*, 144(3): 726-735, 2006.
- [45] Jacques Goupy, *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*.
- [46] Robert Perrin ; Jean-Pierre Scharff, *Chimie industrielle*, 2eme édition ; Dunod 1999.
- [47] Mahan, B.H., 1987. *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- [48] Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. et Elbaz-Poulichet, F. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95(3): 655-662, 2000.

- [49] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [50] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).
- [51] Suzuki M. Adsorption engineering. Elsevier. 1990.
- [52] Slasli M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale;Université de Neuchatel, 2002.
- [53] Statterfield. C. N. Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut of technology, (1978).
- [54] Greanga M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable. 2004..
- [55] Edeline F.1998 l'épuration physico chimique, théorie et technologie des eaux
Ed.Cebedoc Sprl, Liège
- [56] Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V.et Krimissa M. sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, Vol. 22 , 2007, pp. 294-275
- [57]Qunaibit Et Coll, the adsorption of Cu (II) ions on Bentonite- a kinetic study journal of colloid and interface science 283,316-321, (2005)
- [58] Calvet R (2003). Le sol propriétés et fonction –tome 1: constitution, structure phénomènes aux interfaces, édition France Agricole.
- [59] Allen S.J, Mckay G. Khander K.Y.H (1989) equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. J. Chemical Technology and Biotechnol, Vol 45 P 291-302 ;
- [60] Ho Y.S et Mckay G (1998) sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem.Eng. J 70 (2), PP. 115-124
- [61] Scacchi G. Bouchy B , Foukout J.F.Zarhra O. Cinétique et catalyse, tec et do-clavoisier, paris,(1996).
- [62] Cunningham J.,Sedlak P., Interrelationships between pollutant Concentration, extent of adsorption , TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping, additives Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry,77(1994) 255-263.
- [63] Brezova V.,Blazkova A., phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, Journal of photochemistry and photobiology A:chemistry,109,177-183(1997).

- [64] Dordor P. Marquestaut E.Salducci C, dispositif automatique de mesures de résistivité entre 4 et 1100 K =automatic equipment for resistivity measurements between 4 and 1100K, revue de physique appliquée, 20(11) (1985) 795-799
- [65] Hoang L.V comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques procédés d'oxydation avancés en milieux aqueux, thèse doctorat ESIP- poitiers-France, 2009
- [66] D.E.Scaif, Solar Energy, 25(1980)41
- [67] P.Rollet et R. Bouaziz, l'analyse thermique- les changements de phase. Ed. Gautier-Villards, Tomel , Paris,(1972).
- [68] Voinovitch et coll., L'analyse des silicates. Edition Scientifique Hermann, (1962).
- [69] SAMAKE,D (2009) traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat université bamako
- [70] dionex, determination of cr(VI) in water wastewater and solide waste extracts ,technical note 26 Lpn 34398-011m7/96 dionex corporation
- [71] H. Mekatel, S. Amokrane, B. Bellal, M. Trari, D. Nibou, Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study, Chem. Eng. J. 200-202 (2012) 611–618
- [72] N.Helaili, Y.Bessekhouad, A.Bouguelia, M.Trari, visible light degradation of orange II using xCu_YO_Z/ TiO₂, journal of hazardous materials. 168(2009) 484-492
- [73] P. Rollet et R. Bouaziz " l'analyse thermique, les changements de phase" Edition Gauthier, Villars, Tome 1, paris, 1972.
- [74]C.E. Chitour" Physico-Chimie des surfaces" Edition. Office des publications universitaires, Tome 2, Alger, 2004.
- [75] W. KETIR, Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des Nitrates et des Métaux, thèse de magister, Faculté de chimie-USTHB, 2007.
- [76] J. Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique ; édition Ellipses

Annexe

ANNEXE I : Techniques de caractérisation structurales et microstructurales

L'argile activée et les différents catalyseurs hétérogènes et les semi conducteurs ont été caractérisés et identifiés par différentes techniques d'analyses. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous.

I.1 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Cette technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X, et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser. La technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants.

Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan (figure I.1). Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut : $2d \sin \theta = n\lambda$ où d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, connue sous le nom de "loi de Bragg", montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif.

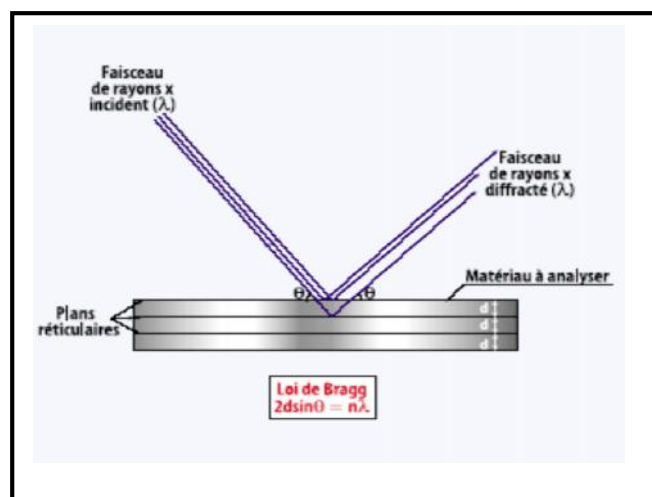


Figure I.1 : Principe de la diffractométrie des RX.

Le principe de la méthode de spectrométrie des rayons X est basé sur la loi de Bragg.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{IV.1})$$

Où θ : est la moitié de la déviation

n : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction»

λ : est la longueur d'onde des rayons

d_{hkl} : distance entre 2 plan d'indice Miller hkl en Å

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés de manière systématique, Le schéma de principe du diffractomètre est donné par la figure I.2

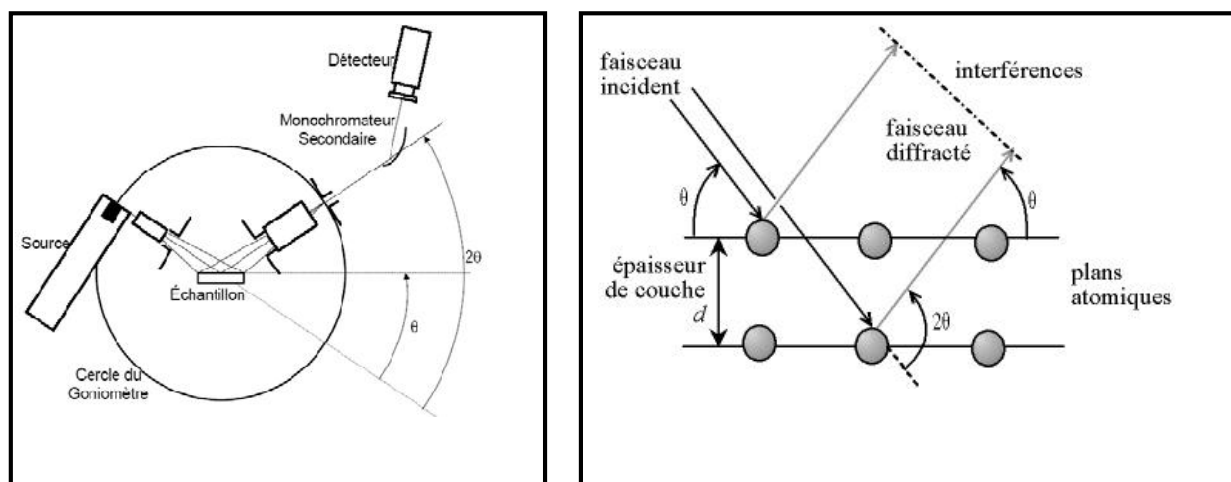


Figure I.2 : Principe de fonctionnement du diffractomètre.

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre PANALYTICAL / XPERT –PRO en mode Debye-Scherrer utilisant la raie K_1 du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le monochromateur avant utilisé est un cristal courbe de germanium (plan (111)) qui permet d'obtenir un rayonnement parfaitement monochromatique. Les analyses ont été réalisées pour des valeurs de 2θ comprises entre 2° et 70° avec un pas de $0,0167^\circ$ et une vitesse de balayage est estimée à $0,024757 [^\circ/\text{s}]$.

Les positions et les intensités de pics observés sont comparées aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible [73].

I.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (M.E.B) pratiquée sous ultra vide et associée à des analyses, permet de décrire tous les aspects du solide: topographie, cristallographie.

Les premières applications du M.E.B sont l'observation de la forme et de la taille des phases solides, des vides laissés par ces phases (porosité) et des relations de ces phases entrent-elles.

Tous les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM 6360 muni d'un analyseur EDS.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau.

La figure I.3 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).

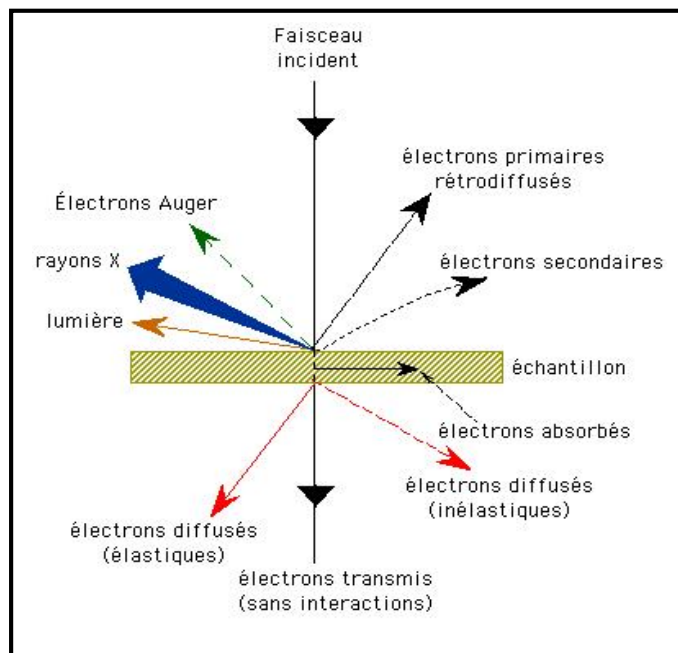


Figure I.3 : Principe de fonctionnement du MEB.

Les résultats de l'interaction des électrons d'énergie primaires E_p avec la matière conduit à une distribution d'électron $n(E)$ allant de l'énergie de vide (zéro des cinétiques) à l'énergie primaire.

Cette distribution comprend :

- Le pic élastique traduisant la rétrodiffusion sans perte d'énergie des électrons primaires
- Les pics de pertes d'énergies subies les électrons primaires
- Les pics dus aux émissions d'électrons secondaires et d'électrons Augé
- Le fond continu.

I.3 Caractérisation par spectroscopie d'énergie dispersive

L'analyse par la microsonde électronique est une méthode d'analyse élémentaire inventée en 1951 par Raimond Castaing, permet la caractérisation chimique des matériaux. Cette technique d'analyse utilise le rayonnement X primaire excité par un faisceau incident très fin d'électrons. Les rayonnements X caractéristique d'un atome étant, en première

approximation, indépendants de son état chimique, on obtient un aspect qui est très simple, mais ne renseigne que sur la composition élémentaire.

Il existe des microsondes seules (qui ne servent que pour l'analyse élémentaire la microsonde de Castaing), mais souvent, les microsondes sont couplées à un microscope électronique à balayage. Dans cette technique on a utilisé le même appareil de la caractérisation morphologique (MEB). L'analyse du spectre X peut se faire: Par dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy), c'est-à-dire que les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal, ou bien par spectroscopie d'énergie dispersive (ou EDS : Energie Dispersive Spectroscopy), le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon.

Le premier objectif de ces analyses est d'identifier les différents éléments présents dans le matériau étudié. Cette méthode permet de caractériser les espèces présentes en concentration importante (> 1 %).

Afin d'exciter les éléments du matériau, des électrons sont envoyés avec une énergie d'impact qui peut varier de quelques centaines d'eV jusqu'à 50 keV sur une fine section du matériau solide. Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par les spectromètres à rayons X qui peuvent être de type WDS (dispersion de longueur d'onde) ou EDS (dispersion de l'énergie).

I.4 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une technique largement utilisée dans un laboratoire de catalyse, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareille que nous avons utilisé est de type NICOLET magna IR 560 SPECTER ESP.

A/ Principe

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistra une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400cm^{-1} (2.5-25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption et cela dépend de la géométrie de

la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde que le matériau absorbe aussi que les intensités de l'absorption

I.5 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre essentiel dans le choix des conditions expérimentales de sorption. En effet, la détermination de la surface spécifique permet d'estimer la quantité de sites susceptibles de réagir avec les ions en solution et d'en déduire le taux de recouvrement.

La surface spécifique de nos matériaux a été déterminée par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET) d'adsorption d'azote. Cette méthode consiste à mesurer la quantité de Molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à Déterminer l'aire spécifique. Connaissant la quantité de molécules de gaz adsorbées à la Surface ainsi que leur dimension et en supposant que le gaz est adsorbé sur une monocouche, il est possible d'en déduire la surface spécifique du matériau.

L'appareil utilisé est de type NOVA 2000e Les échantillons sont soumis à un dégazage sous vide pendant 120 minutes préalablement aux mesures afin d'éliminer toute trace d'eau adsorbée sur la surface du solide.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, d'où la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide « dite équation BET » permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (V_m). Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation BET valable dans un domaine de valeurs de P/P_0 allant de 0.02 à 0.35 [74] :

$$P/V_{\text{ads}} (P_0 - P) = 1/V_m C + C - 1/V_m C^* P/P_0$$

Où :

V_{ads} : volume adsorbé ;

V_m : volume de la monocouche ;

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbât à la température de l'expérience ;

C : constante caractérisé du couple adsorbât- adsorbant.

V_m et C sont déterminés par le tracé de $P/V_{\text{abs}}(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 la courbe obtenue est une droite de pente $C-1/V_m C$. Et d'ordonnée a l'origine La surface spécifique (S_{BET}) est calculée a partir de V_m par l'équation

$$S_{\text{BET}} = V_m n_a a_m / m V$$

Où

n_a : constant d'avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$)

a_m : l'aire de la section transversale occupé par la molécule d'azote (16.2 Å a 77 K)

V : volume molaire du gaz (22414 cm^3)

ANNEXE II. Théorie des semi-conducteurs

II Théorie de la bande

Dans un solide, trois bandes solides peuvent être distinguées. Les bandes énergétiques d'un semi-conducteur sont données par la figure II.1 [75].

Bande de valence : c'est la bande contenant l'énergie des électrons qui contribuent dans la cohésion locale. Les niveaux électroniques des électrons localisés autour de l'atome sont caractérisés par une très basse énergie. Les états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant dans la cohésion ont une énergie située dans la bande de valence.

Bande de conduction : c'est la bande où se situent les états d'énergie supérieurs délocalisés. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction ou libres. Ces électrons sont à l'origine du courant électrique, ils ont assez d'énergie pour qu'ils soient accélérés par un champ électrique.

Bande interdite : en physique de solides, la bande interdite est la différence entre la limite supérieure de la bande de valence et la limite inférieure de la bande de conduction

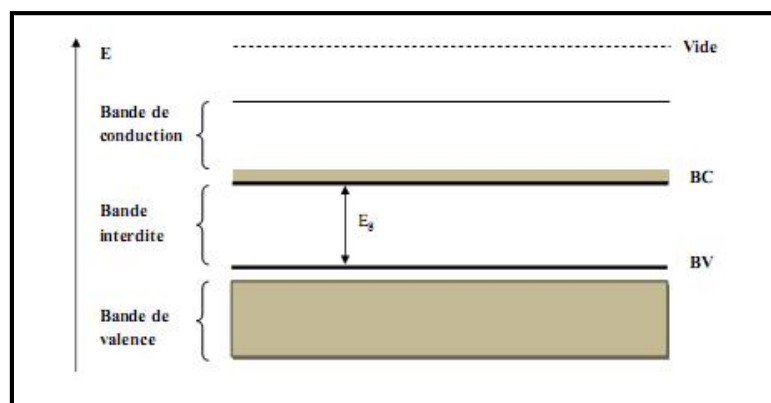


Figure II.1: Bandes énergétiques d'un semi-conducteur

II.2 Types de matériaux

La distinction entre conducteur, semi-conducteur et isolant est donnée par l'intervalle d'énergie

de la bande interdite, appelée aussi énergie d'activation intrinsèque et notée E_g (band gap).

Peut être conducteur ou semi-conducteur sous une variété allotropique et isolant sous une autre, ceci est intimement lié à la nature du remplissage des bandes énergétiques qui est en fonction des liaisons inter atomiques au sein du réseau cristallin [76].

Les solides ne possédant pas de bande interdite seront considérés comme conducteur. Des autres ont une bande interdite très large seront des isolants et ceux possédant une bande interdite étroite, de l'ordre de 3 eV et moins seront appelés des semi-conducteur, ils possédant des propriétés électriques comprises, aussi, on distingue les trois types de matériaux qui sont représentés sur la figure II.2.

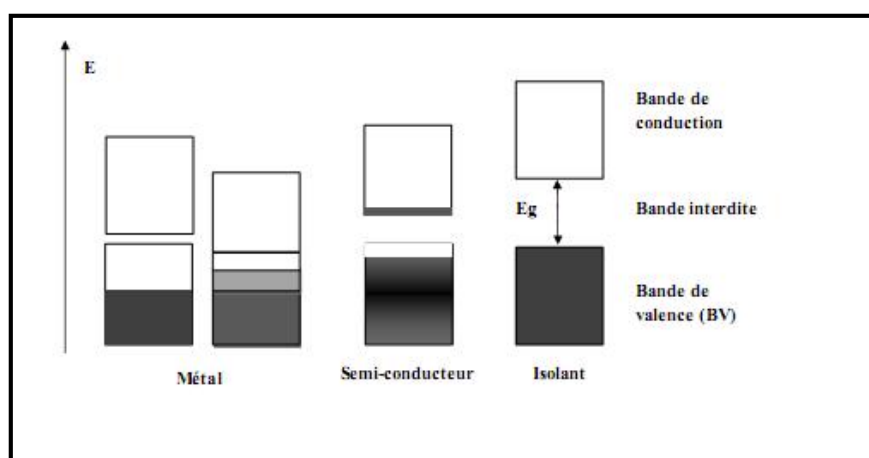


Figure II.2 : Les différents types de matériaux

- **Les métaux conducteurs** : ils ont une bande de conduction non remplie d'où la possibilité de conduire le courant électrique. Ce sont des matériaux ayant un gap nul et les deux bandes de conduction et de valence se chevauchent. Les électrons libres assurent la conduction sous l'effet d'une différence de potentiel. On obtient pour le cuivre $\rho_{Cu}=1,7.10^{-8} \text{ .m}$
- **Les semi- conducteurs** : ce sont des matériaux possédant un gap de l'ordre de quelques eV (<3 eV). Le remplissage de la dernière bande est très faible ou bien très important. La conduction est faible et étroitement liée à la température. Par exemple, à 300 k celle du silicium est $\rho_{Si}=2400 \text{ .m}$ et celle du Germanium est $\rho_{Ge}=0.5 \text{ .m}$
- **Les isolants** : ce sont des matériaux dans les quels la dernière bande ayant une faible énergie est entièrement pleine et le gap est important (>5 eV). Il n'y a pas de niveau d'énergie accessible et pas de bande. Exemple, la résistivité du diamant est $\rho=1.10^{12} \text{ .m}$.

II.3 Énergie de fermi

Dans un semi-conducteur, les électrons suivent une statique de Fermi Dirac, nous montrons que la probabilité pour qu'un électron possède une énergie E s'écrit comme suit :

$$Ff(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_f)/KT}}$$

Avec E_f est l'énergie de fermi correspond a l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vide , cette énergie est caractéristique du matériaux.

D'après la relation donne ci-dessous, on constate que la concentration en porteur de charge est étroitement liée à la température. Cette concentration augmente au fur et a mesure que la température s'élève en favorisant une bonne conductivité [76]

II.4 Mécanisme de la conduction

Un électron (e^-) excité dans la bande de valence migre vers la bande de conduction en laissant un trou (t^+) positif dans la bande de valence. Sous l'action de champ électrique, cet électron se déplace et le trou qu'il a lissé dans la bande de valence est comblé de proche en proche par les électrons restés dans celle-ci : tout se passe comme si une particule positive se déplaçait en

sens contraire. Le courant total est donc la somme d'un courant électrique dans la bande de valence et d'un courant de tous dans la bande de conduction.

II.4.a Semi-conducteur intrinsèque

C'est un semi-conducteur caractérisé par une haute pureté, sa conductivité, dite intrinsèque, n'est liée qu'à sa pouvoir conductrice, elle n'est pas liée aux d'autre impuretés, comme le cas des matériaux dopés. La bande de conduction vide au zéro absolu est séparée de la bande de valence remplie par une bande interdite d'épaisseur E_g . Quand la température augmente, les électrons deviennent thermiquement excités, en acquérant une énergie supérieure à la barrière énergétique (E_g), migrent de la bande de valence vers la bande de conduction. ces électrons ainsi que les trous créés contribuent la conduction du courant électrique. Dans un semi-conducteur intrinsèque, la concentration des électrons (N_e) et des trous (N_t) sont égales et le niveau de fermi se positionne au milieu de la bande interdite. Pour ce cas, la concentration (en électrons et en trous) est donnée par la relation suivante [63]

$$N_e = N_t = N_0 e^{\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)}$$

$$N_0 = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 298\text{K}$$

$$K = 1.3803 \cdot 10^{-23} \text{ est la constante de boltzman}$$

II.4.b Semi-conducteur extrinsèque

Afin d'améliorer les propriétés conductrices de certains semi-conducteurs, dans lesquels, impuretés sont incorporées d'où le terme de dopage des matériaux. Pour ce type de matériaux, deux cas surviennent : si le nombre de valence de semi-conducteur est supérieur à celui de l'importé, nous parlons alors de semi-conducteur de type (P) : pour ce cas l'impureté ajoutée a un déficit des électrons pour assurer la liaison avec les atomes du matériau voisins. Un faible apport d'énergie suffit pour qu'un électron de média semi-conducteur soit capté par l'importé et donc formation d'un trou. On constate que le nombre des trous sera supérieure à celui des électrons, en outre, le niveau de fermi est proche de la bande de valence, pour cela la conduction est assurée par les trous. En revanche, si le nombre de valence de l'impureté est supérieur de celui du semi-conducteur, on le cas d'un semi-conducteur de type (n). Dans ce cas le matériau incorporé a un excès d'électrons par rapport à la matrice semi-conducteur, ces électrons excédentaires ; peu liés à la matrice solide, peuvent facilement déplacer vers la

bande de conduction et par conséquent les porteurs libres majoritaire sont les électrons, le niveau de fermi est proche de bande de conduction qu'est assurée par les électrons.

La figure II.3 ci-dessous indique les deux types de conduction pour les deux cas des semi-conducteurs extrinsèques [63].

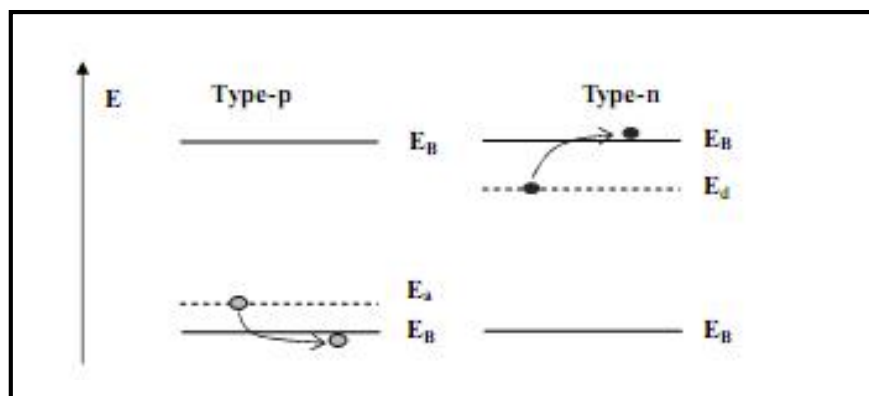


Figure. II.3 : Schéma d'un semi-conducteur dopé

II.5 Jonction semi-conducteur /électrolyte

Quand un semi-conducteur de type (p) est immergé dans une solution contenant un couple redox, une région appelée région de charge spatiale (RCS) se forme au voisinage de la surface du semi-conducteur. dans de telles conditions, tous les électrons en excès migrent vers l'interface et les trous se déplacent en sens inverse ., lorsque l'interface est rayonnée avec une source lumineuse d'énergie supérieure a celle de la bande interdite (E_g). Le photon sont absorbés et les paire électrons- trous (e^-/t^+) séparent. Quelques paire (e^-/t^+), notamment celle qui sont formées au-delà de région de charge spatial, peuvent se recombiner en induisant un effet thermique (Figure II.4) [63].

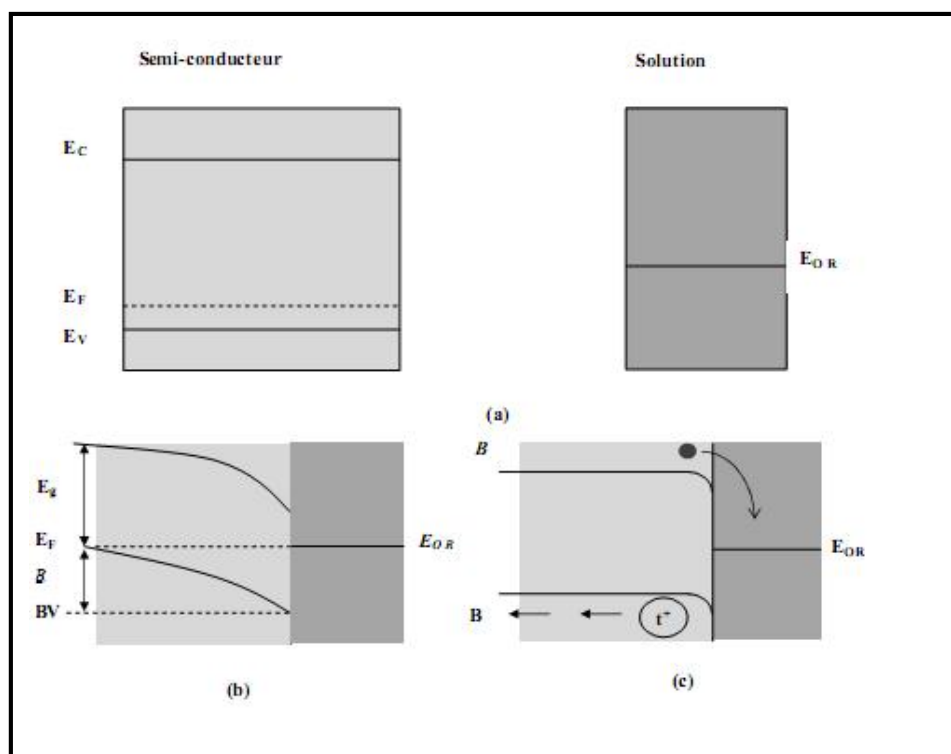


Figure II.4 : Schéma d'une jonction entre un semi-conducteur de type (p) et une solution contenant un couple redox

(a) : Avant mis en contact dans l'obscurité,

(b) : Après mis en contact dans l'obscurité, un équilibre électrostatique est réalisé

(c) : jonction sous irradiation lumineuse.

L'irradiation d'un matériau de type induit une photo courant typique représentée en fonction du voltage est donnée par la figure II. 5.

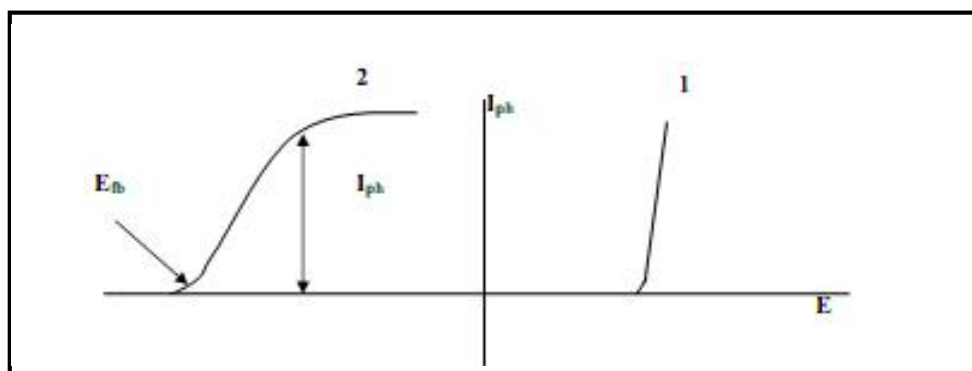


Figure. II.5 : courbe intensité/ potentiel) (I-V) pour un semi-conducteur de type (p) mis en contact d'une solution contant un couple ox/red.(1) dans l'obscurité et (2) sous une irradiation lumineuse.

II.6 Structure énergétique d'un semi-conducteur, potentiel de pliage

II.6.1 Semi-conducteur plat

Nous considérons la distribution du potentiel à l'interface de semi-conducteur /électrolyte qui résulte d'une distribution de la charge, ceci est lié à une différence de potentiel des niveaux de fermi entre l'électrolyte ($-qE_{(R/ox)}$) et le semi-conducteur ($-qE$) ; De part et d'autre de l'interface se présentent deux couches : la couche d'Helmholtz dans la phase électrolyte ou règne une distribution de la charge, notamment en cas d'une concentration élevée du soluté traité ($>0.5M$). la deuxième couche est bien la région la charge spatial, caractérisée par une largeur w , pleine de trous (type n), la largeur de cette couche est étroitement liée à la concentration de l'agent générateur (accepteur) d'électron incorporé dans le média semi-conducteur. Après contact entre le semi-conducteur et électrolyte, les deux niveaux de fermi s'alignent via la formation de cette double couche électronique, une distribution de potentiel ainsi apparaît (Fig.II.6).

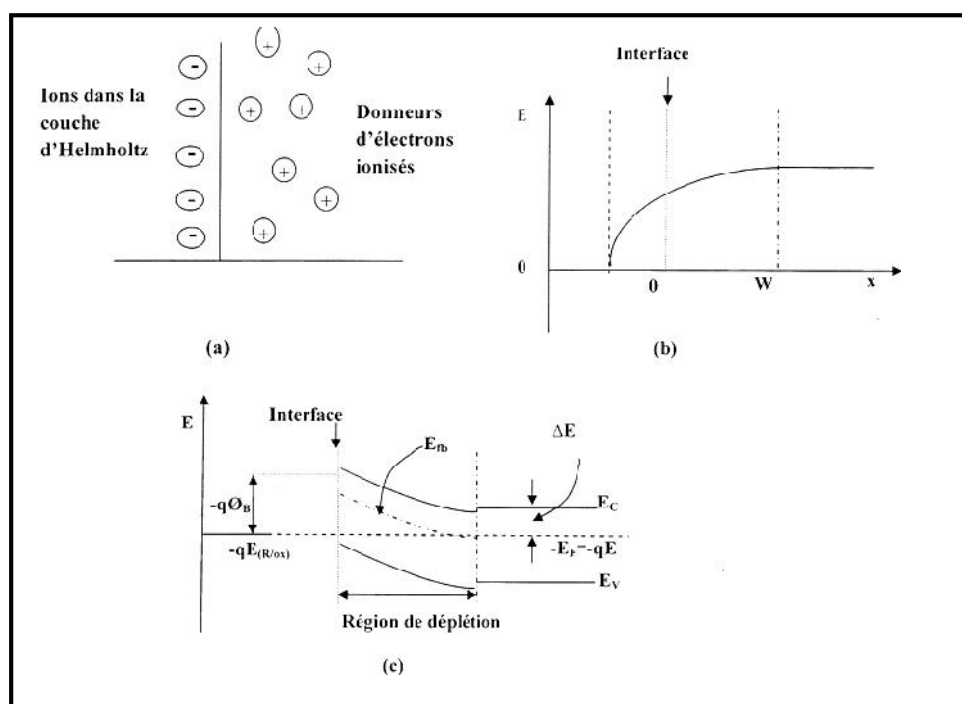


Figure II.6 : Les phénomènes d'interface semi-conducteur (type n)/électrolyte :(a)distribution de la charge, (b) distribution de potentiel, pliage des bandes.

II.6.2 Forme d'une particule

Dans la plus part des applications, un semi-conducteur est utilisé sous forme de poudre afin d'avoir une surface spécifique la plus grand possible pour augmenter son efficacité. Nous assimilons une particule du média photo catalytique a une sphère de rayon R .quand les deux fermi s'alignent et l'équilibre est atteint, le niveau d'énergie a l'interface est fixé, d'où l'apparition de la région de déplétion. le potentiel de pliage des bandes énergétiques dans un semi-conducteur est donné par l'équation de poisson- boltzmann :

$$\phi = \frac{KT}{6\epsilon L_D^2} (r - R + w)^2 \left[1 + 2\frac{R-w}{r}\right]$$

la région de charge maximum de pliage est donnée comme suit :

$$\phi = \frac{KTR^2}{6\epsilon L_D^2}$$

L_D : longueur de diffusion,(m)

T : température (k)

W : longueur de la région de charge spatial ,(m)

R : rayon particulaire

K : constante de boltzmanne

e : charge élémentaire

L_D et w sont donnée par :

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 KT}{e^2 N_A}\right)^{1/2} \quad W = \left(\frac{2\phi \epsilon \epsilon_0}{e N_A}\right)^{1/2}$$

Avec

ϵ : constante diélectrique

ϵ_0 : Constante **diélectrique du vide** ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$)

Pour le cas d'une particule ayant une dimension plus grand que la largeur de la région de charge spatial ($R \gg W$) le potentiel de pliage ϕ_0 au centre de particule devient équivalent à ϕ_{sc} , les figures II.7 montrent ce potentiel pour les deux cas de particule, grande et petite dimension ($R \ll W$). Donc le cas ou $R = L_D$, le potentiel de pliage devient très petit, estimé de l'ordre de 10^{-4} V , donc, contrairement a une surface plane, la séparation des paire e^-/h^+ photo générés n'est pas responsable sur l'apparition de la couche de déplétion

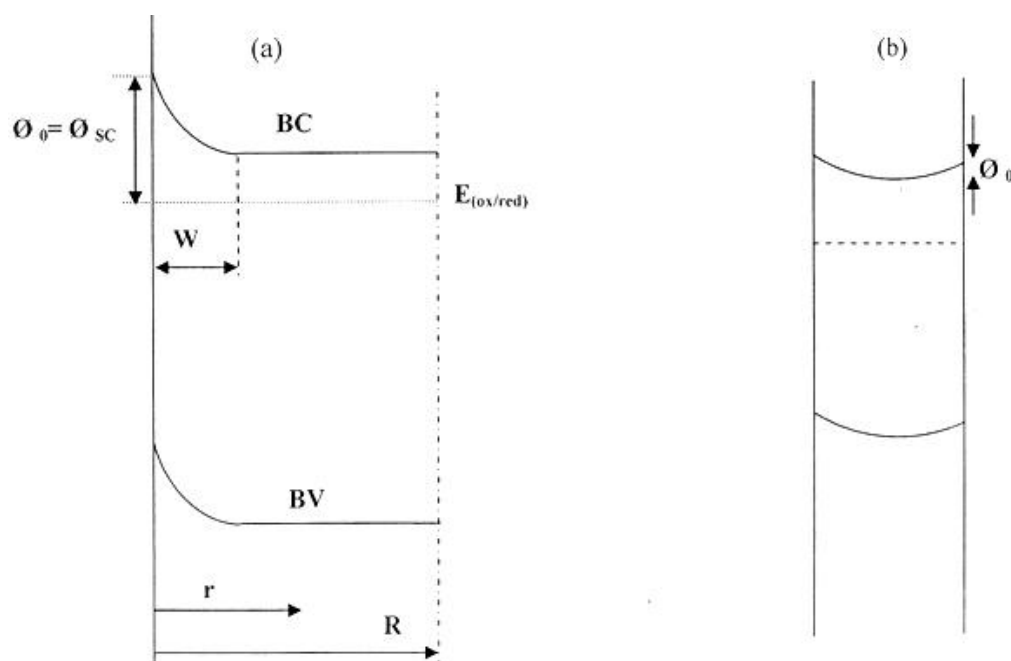


Figure.II.7: (a) Grande particule , (b) Petite particule[75]

Méthode optique de mesure du gap

Nous traçons la réflectance diffusée ($R\%$) en fonction de la longueur d'onde (λ), le point d'inflexion correspond à λ_0 . La largeur de la bande interdite E_g (eV) est évaluée à partir de ce tracé utilisant l'expression :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g}$$

h : constante de planck ($6.62 \cdot 10^{-34}$)

c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s)

La largeur de la bande interdite peut être déterminée en traçant $(\eta h \nu)^n$ en fonction de $(h \nu)$ η est le rendement quantique et $(h \nu)$ l'énergie du photon. La valeur de n , déduite à partir de la mesure de la réflectance diffuse, détermine la nature de la transition. On distingue deux cas : le cas de d'une transition directe ($n=2$), elle correspond à la largeur minimale de la bande interdite, un électron est un trou créés suite à une absorption d'un photon. Le cas de la transition indirecte ($n=1/2$) concerne la largeur maximale de la bande interdite et elle fait intervenir un photon et un phonon. Un semi-conducteur à transition directe (figure II.8.a) [75]) possède un minimum de la bande de conduction qui correspond au maximum de la bande de valence. En revanche, un semi-conducteur dont le minimum de la bande conductrice

ne correspond pas au maximum de la bande de valence est appelé un semi-conducteur à transition indirecte (figure II. 8.b) .

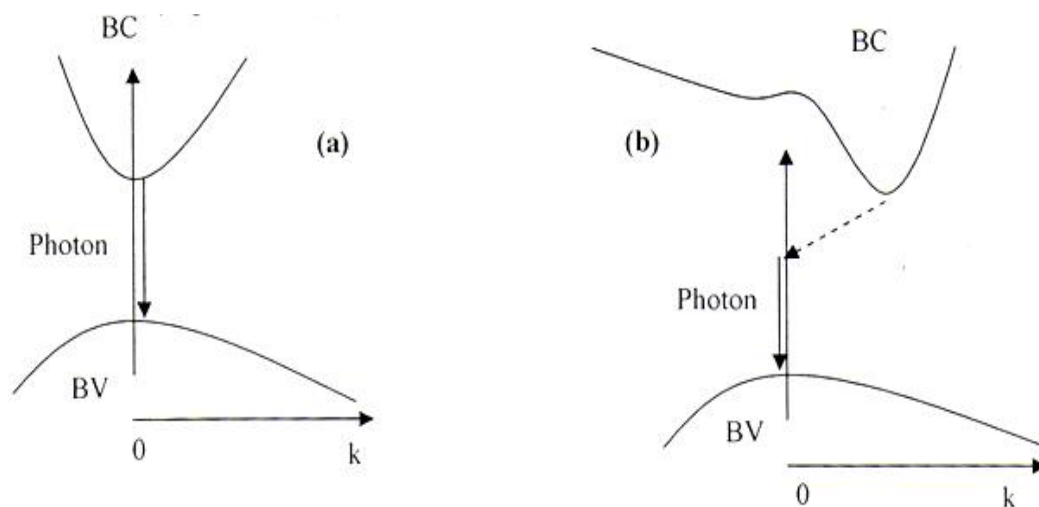


Figure. II.8 :(a) semi-conducteur à transition directe, (b) semi-conducteur à transition indirecte.

Mobilité

Au sein d'un solide, la mobilité d'un électron (ou d'un trou) relie sa vitesse de diffusion au champ électrique. $v_d = \mu E$. lorsque le matériau est soumis a un champ électrique, les électrons sont accéléré .mais ils rentrent en interaction avec les atomes et décelèrent a cause des chocs. Pour modaliser le modèle de Drude. On indique dans cette approche que la mobilité d'une particule est donnée par :

$$\mu = \frac{q \tau}{m^*}$$

où q est la charge élémentaire, τ le temps moyen entre deux collision, m^* est la masse particulaire effective [74]

Dans un semi-conducteur, la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous. Elle s'exprime souvent en $\text{cm}^2/\text{V.s}$. elle dépend largement des importés et de la température.

Quand un porteur est dominant, la connectivité est proportionnelle à sa mobilité.