

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie
Département d'Hydraulique
Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement (LRHAE)

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

MEKHOUKH Mahieddine

DELLACHE Othman

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER en Hydraulique**

Option : **Hydraulique Urbaine**

INTITULE:

TRAITEMENT ET EVALUATION DE LA DECOMPOSITION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR VOIE PHOTOCATALIQUE EN PHASE AQUEUSE

Soutenu le **17/ 06 /2015** devant le jury composé de :

- Président : M^r **NASRI Kaci**
- Promoteur (s) : M^r **MERABET Smail**
- Examineur (s) : M^r **YAKOUBI Mohamed**

Remerciements

Nous remercions initialement ALLAH le tout puissant.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux, dirigé par Monsieur Merabet Smail, nous tenons à lui exprimer particulièrement notre vive et profonde reconnaissance pour son encadrement tout au long de la période d'étude. La confiance qu'il nous a témoigné en proposant ce sujet et son courage malgré les moments difficiles vécus. Son aide, ses critiques constructives, ses commentaires éclairés, ses judicieux conseils, sa constante disponibilité et ses encouragements nous ont considérablement aidés à mener à terme notre travail dans le meilleur délai. Qu'il trouve donc ici l'expression profonde de notre particulière gratitude. Nous lui sommes profondément reconnaissants pour nous avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et sa qualité humaine.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur, Blaid Kadji, pour avoir acceptée nous Co-encadrer durant tous notre travail et pour nous avoir communiqué des documents sur la photocatalyse. Les discussions enrichissantes que nous avons eu ont beaucoup contribué à l'amélioration de ce document. Nous lui exprimons tout notre respect et notre reconnaissance pour sa sympathie, sa simplicité et surtout sa disponibilité chaque fois que c'était nécessaire.

Dédicaces

Je dédie ce présent travail :

A mes très chers parents et je souhaite qu'avec une chose aussi modeste j'ai pu les récompenser pour l'amour qu'ils m'ont prodigué, et les sacrifices qu'ils ont consentis.

A mes frères : Abd Elghani, Ali ,Farouk et Yahia

A ma belle sœur : Razika

A toute ma grande famille

A tous mes amis :

*sliman,yousaf,sami,faride,abdnor,abdalah,zaki,samir ,ibrahim,
nafaa,hamza ,mahadine,housam,nadjibe,nabile,yassare,mounaim
,nouradine ,lamine,djamal,hayat,mohamed,sifadin,oumar,issam,
hamid,lamin ,yaser,nadjat*

Othman

Dédicaces

Je dédie ce présent travail :

A mes très chers parents et je souhaite qu'avec une chose aussi modeste j'ai pu les récompenser pour l'amour qu'ils m'ont prodigué, et les sacrifices qu'ils ont consentis.

A la mémoire de mes grands-parents toujours présente dans mes pensées.

A et mes frères : Hichem, Aymen , Abderrahime, Abdelhakim

A mes tantes : Naima, Louiza, Wahiba, Yasmine

A oncles : Madjid, Mostafa, M^{ed} Cherif , Halim, Khlifa, Belkacem, Hacem, Omarali et Nasr-eddine et leurs petites familles.

A tous mes

amis(es). Othmane, Houcine (Namoussa), Youcef, Walid, Alouch, Filip, Houcine, Brachi, Fateh, Adel, Said, Khaled, Nouredine, Djamel, Zawi, Khlif, Yazid, Amine, Khalid, Fethalah, Chaabane, Lyes, Hassan, M^{ed}, Grimso, Anis, Nafaa, Nadjib, Mlieh, Boukhrissa, Bilel, Mezhoud, Serrar, Brahmi, Idriss, Aissa, Wahid, Soufiane, Nabil, Amir, Rahim, Hakim, Tarek, Mimou, Mamouni, Zaki, Mounaim, Kamel, Kirdi, Fanicha, Smail, et à tous mes amis qu'ils me chère.

Mahieddine

La dépollution des eaux usées constitue une préoccupation majeure, ce qui mène un grand nombre de chercheurs à apporter leur contribution scientifique pour trouver de nouvelles solutions à ce problème environnemental, et nous comptons parmi ces méthodes, les plus utilisées dans ce domaine, les traitements physico-chimiques et les traitements biologiques et les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced oxydation process) font partie des progrès les plus récents dans le traitement de l'eau. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui permettent l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. Cette étude décrit un nouveau procédé de traitement de rejet non biodégradable « la photocatalyse hétérogène ». La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Les avantages principaux de cette méthode sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de la dégradation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et à des concentrations faibles des effluents. Au regard des critères exigés, la photocatalyse semble être la technique la plus propre et la plus appropriée au traitement de l'eau à des volumes réduits (faible charge et faible débit). Son principe est basé sur l'utilisation d'un catalyseur qui est activé par des photons d'énergie suffisante, dégrade les molécules chimiques absorbées à sa surface. Plus précisément, sous l'effet d'un rayonnement émit à une longueur d'onde appropriée, des paires électrons/trous (un « trou » étant un déficit électronique dans la couche de valence laissé lors du « saut » d'un électron vers la bande de conduction) vont se former à l'intérieur et à la surface du catalyseur, ce qui confère au matériau des propriétés d'oxydoréduction prononcées. Parmi les divers champs de recherche liés à la photocatalyse hétérogène, l'ingénierie des réacteurs photocatalytiques et plus particulièrement des réacteurs photocatalytiques au niveau de laboratoire, reste nouvelle. Dans ce travail, l'objectif est de réaliser expérimentalement un réacteur photocatalytique pour une exploitation dans le domaine des procédés de dépollution des eaux usées. On peut dire lors que préciser le but dans des limites raisonnables, il s'agit de développer un système photocatalytique expérimental pour permettre l'étude de la destruction des polluants dans l'eau à l'aide d'une phase solide catalytique stationnaire (photocatalyseurs). Notre travail ce focalise sur la dégradation des deux pollutant organique en utilisant l'oxyde de zinc ZnO comme catalyseur.

Ce mémoire est composé de deux parties principales. La première partie a été consacrée au point d'aperçu théorique. La deuxième partie présente l'étude expérimentale. Les deux parties se composent de quatre chapitres.

Le premier chapitre donne les généralités sur la qualité de l'eau, sa pollution (origine) et les principales techniques de traitement des eaux usées.

Le second chapitre présente brièvement la photocatalyse hétérogène qui est caractérisé par la production de radicaux hydroxyle et superoxydes, ainsi de présenter son principe, le catalyseur qui sont utilisée et le domaine d'application de ce procédé.

Le troisième chapitre présente les matériaux et les méthodologies suivis.

Le quatrième chapitre détaille les résultats de la photodégradation d'un polluant dans un milieu hétérogène. Nous avons examiné la cinétique de dégradation du polluant en fonction du temps d'irradiation et nous avons évalué l'influence d'un certain nombre de facteurs sur les vitesses de dégradation.

Enfin on termine notre travail par une conclusion générale.

I-1-La pollution

I-1-1-INTRODUCTION

Les eaux usées quelle que soit leur origine, sont généralement chargées des éléments indésirables, selon leur quantité et selon leur composition, représentent un danger réel pour les milieux récepteurs ou leurs utilisateurs. L'élimination de ces éléments toxiques exige de concevoir une chaîne de traitement. Toutefois, avant de concevoir tout procédé d'épuration, il est impératif de caractériser l'effluent à traiter, quantitativement et qualitativement.

I-1-2- Origine de la pollution

Suivant l'origine de substance polluante, on distinguera :

I-1-2-1-la pollution domestique

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par : des germes fécaux ; de fortes teneurs en matières organique ; des sels minéraux (azote, phosphore) ; des détergents. En sortie de la station d'épuration, on trouve les mêmes éléments en quantités moindres (50 à 90% extrait) mais concentrés en un point de rejet.(2)

I-1-2-2-la pollution industrielle

Provenant des usines, elle est caractérisée par une grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau ; tous les produits ou sous produits de l'activité humaine se retrouvent ainsi dans l'eau, qui est un bon solvant : matières organiques et graisses (industrielle agro-alimentaires, équarrissages.....) ; hydrocarbures (raffineries) ; métaux (traitement de surface, métallurgie) ; acides, base, produit chimiques divers (industrielle chimique, tanneries....) ; eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ; matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) ;(3)

I-1-2-3- la pollution agricole

Provenant des fermes des cultures, elle caractérise par : des fortes teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant : des engrais, des purins et lisiers (élevage) ; la présence de produit chimique de traitement (pesticides, herbicides...) (3)

I-1-2-4- phénomènes naturels

Certains auteurs considèrent que les divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de pollution (par exemple, une éruption volcanique, un épanchement sous-marin d'hydrocarbures, le contact avec des filons géologiques (métaux, arsenic), une source thermo minérale...) (3)

I-1-3-COMPOSITION DES EAUX USEES (3)

La pollution des eaux usées se manifeste sous forme minérale organique et microbiologiques.

I-1-3-1-Pollution minérale

Elle est constituée essentiellement des métaux lourds en provenance des industries métallurgiques, de traitement de minerais. On peut citer quelques-uns, comme le plomb, le cuivre, le fer, le zinc, le mercure.

Il y'a aussi le cas de certains sels à forte concentration. Ces éléments sont non biodégradables et de ce fait un traitement tertiaire devient plus que nécessaire.

I-1-3-2- Pollution organique

La pollution organique des eaux urbaines se compose principalement de protides, de glucides et de lipides ainsi que des détergeant utilisés par les ménages. Il est à noter l'existence d'autres substances organiques utilisées ou fabriquées industriellement, c'est le cas des phénols, des aldéhydes et des composés azotés.

I-1-3-3- Pollution microbiologique

Le rejet urbain en général présente des conditions très favorables à la prolifération de certains germes pathogènes et d'organismes vivants. On peut citer les virus, les bactéries, les protozoaires, les vers et les microchampignons. Ces différents éléments garantissent une masse permanente en germes utiles à l'épuration par biodégradation.

I-1-4-Principaux paramètres de la pollution (4)

I-1-4-1- Les paramètres physiques

➤ Température

Elle a une influence déterminante sur l'activité des micro-organismes et sur la réserve d'oxygène pour le processus d'autoépuration.

Pour garantir le bon fonctionnement de certains ouvrages de la chaîne de traitement (dégraisseurs), cette température ne doit pas dépasser 30°C.

➤ **La turbidité**

Elle indique la présence plus ou moins importante des M.E.S d'origine organique ou minérale.

➤ **La conductivité**

La mesure de la conductivité donne une idée sur la salinité de l'eau. Plus la concentration ionique des sels dissous est grande et plus la conductivité est grande.

➤ **Couleur et odeur**

En général, la couleur et l'odeur ont été utilisées comme les premiers indicateurs de la pollution de l'eau.

La couleur d'une eau usée urbaine est grisâtre, mais certains rejets industriels (teinture, papeteries...) contiennent des colorants particulièrement stables. Il existe plusieurs gaz qui donnent des odeurs, résultant d'une fermentation ou décomposition, parmi lesquels on peut citer NH_3 , H_2S ...

➤ **Les matières en suspension (M.E.S)**

Ce sont des matières solides contenues dans les eaux usées qui sont séparables par filtration, décantation ou centrifugation. Les teneurs en MES sont obtenues après séchage à 105°C .

➤ **Les matières volatiles en suspension (MVS)**

Elles sont constituées par la partie organique des M.E.S, elles sont mesurées par calcination à 600°C en deux heures et présentent en moyenne 70% des M.E.S.

➤ **Les matières minérales (M.M)**

Elles représentent la fraction minérale des M.E.S .C'est la différence entre les matières en suspension et les matières volatiles en suspension.

Elles représentent par conséquent le résidu de la calcination.

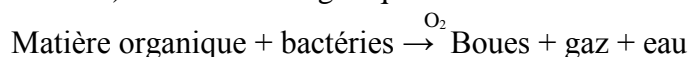
I-1-4-2- Le paramètre chimique de la pollution

➤ **Le potentiel hydrogène (pH)**

Le pH indique la concentration en ions H^+ présent dans l'eau. Les micro-organismes autorisent une gamme de pH allant de 5 à 9 en milieu aérobie et de 6 à 8 en milieu anaérobie.(5)

➤ **La demande biochimique en oxygène (DBO₅)**

Elle représente la quantité d'oxygène nécessaire pour décomposer par oxydation (Avec l'intervention des bactéries) les matières organiques contenues dans une eau usée.



Généralement la pollution est dégradée d'une manière significative pendant une durée de 5 jours, au-delà de 5 jours la consommation en oxygène diminue énormément ainsi on a adopté la notion DBO_5 obtenue après 5 jours d'incubation à 20°C et dans l'obscurité. (5)

➤ **La demande chimique en oxygène**

Elle représente la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation chimique de la totalité des matières organiques et minérales dissoutes dans l'eau.

Le bichromate de potassium agissant au milieu sulfurique pendant deux heures à ébullition, oxyde presque entièrement les matières réductrices.(6)

➤ **Relation entre DCO et DBO_5**

Le rapport DCO/DBO_5 donne une estimation de la biodégradabilité des eaux usées.

La notion de la biodégradabilité représente la capacité d'une substance ou son aptitude à être décomposée par les micro-organismes (bactéries, champignons...)

- Si $2 < DCO/DBO_5 < 5$: Traitement biologique avec adaptation de souches.
- $DCO/DBO_5 > 5$: Traitement physico-chimique. L'eau est pratiquement non traitable par voie biologique.
- $DCO/DBO_5 < \text{ou} = 2$: Le traitement se fait biologiquement.(6)

I-1-4-3 -PARAMETRES COMPLEMENTAIRES

➤ **Le phosphore**

Le phosphore se trouve dans l'eau usée sous deux formes :

-De sels minéraux (Ortho phosphates, poly phosphates)

-De composés organiques.

- La présence des ortho phosphates dans les eaux naturelles est liée à la nature des terrains traversés à la décomposition de la matière organique aux engrais phosphatés industriels entraînés par lessivage ou par infiltration.
- Les poly phosphates sont utilisés dans des nombreuses unités industrielles, industries pharmaceutiques.

Les poly phosphates peuvent être toxiques pour l'homme et sont considérés comme responsables des accidents cardiaques et vasculaires.(4)

➤ **Azote**

L'azote se présente sous diverses formes dans les eaux usées :

- Forme oxydée : azoté nitreux (NO_2^-) et nitrique (NO_3^-) ;
- Forme moléculaire : azote dissous ; N_2

- Forme réduite : azote organique, NH_4^+ .

L'azote est l'un des éléments qui favorise la prolifération d'algues, par conséquent la réduction de sa teneur avant le rejet des eaux est plus que nécessaire.(4)

➤ **Les métaux lourds**

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux usées urbaines à l'état de trace. Des concentrations élevées sont en général révélatrices d'un rejet industriel sans aucun doute.

Leur présence, est nuisible pour l'activité des micro-organismes donc perturbe le processus d'épuration biologique.

Leur élimination se fait au cours de la phase de décantation filtration du traitement.(7)

➤ **L'équilibre nutritionnel**

Le traitement biologique exige un certain équilibre nutritionnel qui permet la prolifération des micro-organismes responsables de la dégradation de la matière organique. Tout déséquilibre entraîne un faible rendement. (5)

L'azote et le phosphore sont utiles pour le bon fonctionnement de l'épuration biologique.

Equilibre nutritionnel :

$$\text{DBO}_5 / \text{N/P} = (100 \text{ à } 150) / 5/1$$

$$\text{DBO}_5 / \text{N} = 20$$

$$\text{DBO}_5 / \text{P} = 100$$

$$\text{DCO} / \text{DBO}_5 = 2,5(5)$$

I-1-4-4-Paramètres biologiques de la pollution

Les micro-organismes qui ont présentés dans les eaux usées sont à l'origine du traitement biologique, ils sont constitués de :

- Des germes pathogènes (mycobactéries, colibacilles etc...);
- Des parasites (Kyste d'amibes, des œufs de vers etc...);
- Des champignons. (4)

I-1-5- Effet de la pollution des eaux sur l'environnement

Lorsque l'homme utilise l'eau, il ne fait pas que la consommer, mais il en rejette une partie dans l'environnement(8). Les eaux usées contiennent des composés chimique toxiques très persistants et qui ont une grand lipophylicite, parmi ces composés on peut citer les hydrocarbures polycycliques, les olky-phénols, clorophénls, phlates les pesticides et les résidus pharmaceutique(9) actifs outre les pollutions accidentelles, il ya des effets à plus long terme qui ne sont pas les moins dangereux, car

souvent irréversible, modification de la répartition des espèces animales et végétales avec disparition des espèces les plus fragiles ; eutrophisation des lacs et rivières à faible courant, qui accélère la croissance des algues et raréfie le dioxygène dissous... ; sans compter les maladies transmises à l'homme par l'intermédiaire de l'eau. Certains composés ont un pouvoir de perturber le système endocrinien.(10)

Plusieurs conséquences peuvent être engendrées par la pollution hydrique :

➤ **Conséquences sanitaires**

Les conséquences sanitaires peuvent être importantes, voire même mortelles. Dans les années 1950/1960, au Japon, une pollution au cadmium dans les rizières a déclenché de nombreux troubles rénaux et osseux entraînant une importante mortalité dans les populations de ces régions.(8)

➤ **Conséquences écologiques**

Les impacts des agents polluants sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques et une modification de son équilibre :

- Elle peut entraîner la mort des bactéries aérobies ;
- Provoque la mort de nombreuses espèces ;
- Elle peut créer une fermentation anaérobie avec augmentation de la température du milieu (pollution thermique). (8)

Les risques toxiques véhiculés par l'eau représentent une préoccupation planétaire qu'il s'agisse de risques aigus ou de risques chroniques avec la problématique difficile des conséquences pour la santé humaine des faibles doses répétées de toxiques cumulatifs ou additifs.(11)

I-1-6 Conclusion

Pour déterminer les caractéristiques d'une eau usée et connaître son degré de pollution, il est impératif de déterminer ses différentes composantes et les paramètres qui sont mis en jeu. Cependant, selon le besoin, nous sommes, souvent, amenés à déterminer les paramètres essentiels qui entrent directement dans la conception d'un procédé d'épuration.

I-2-Traitement des eaux

I-2-Introduction :

Les eaux usées constituent d'un effluent très chargé en matières polluantes, nuisibles aussi bien au milieu récepteur qu'aux utilisateurs.

Pour remédier à cette pollution, l'eau usée doit subir une épuration avant son rejet ou sa réutilisation.

I-2-2-Principaux type de traitement

I-2-2-1-Traitement physique(12)

Les traitements physique sont au nombre de 7 : filtration, décantation, coagulation-floculation, flottation, adsorption, électrodialyse, osmose inverse.

➤ **Filtration**

On distingue deux types :

- La filtration de surface est une filtration dans laquelle la maille du réseau poreux et de taille inférieure à la taille de particules à retenir. Il ya alors accumulation en surface des produits retenus ;
- La filtration en profondeur fait appel à des phénomènes physiques plus subtils.

➤ **Décantation**

Elle à pour principe d'éliminer les particules en suspension par gravité.la vitesse de décantation est fonction de la vitesse de chute des particules qui elle-même fonction de divers autres paramètre parmi lesquels : grosseur, densité et des particules.

Elle peut être accélérée par centrifugation.

➤ **Coagulation-floculation**

Son principe consiste à annuler les charges électronique des particules qui maintenant la suspension à l'état colloïdal par addition de sels minéraux cationique ou de poly-électrolytes organique.les particules perdent leur charge électrique : c'est la coagulation, puis s'agrègent : c'est la floculation suivie de la décantation.

➤ **Flottation**

Climatiquement, c'est l'inverse de la décantation en ce sens qu'elle permet de recueillir à la surface de l'eau les matières plus légères qui viennent s'y assembler. Cette différence de densité peut être naturelle (hydrocarbures) ou provoquée par apport extérieur de bulles d'air qui viennent

se coller aux particules et facilitent leur ascension. En surface, des racleurs viennent régulièrement retirer les produits ainsi éliminés.

➤ Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface consistant à la fixation de certains ions ou molécules du corps adsorbé sur les molécules du corps adsorbant.

En fait l'adsorption n'est pas uniforme sur toute la surface des particules. Elle se fait de façon préférentielle dans des endroits appelés «sites actifs» caractérisés par la présence de groupements fonctionnels susceptibles de réagir de façon plus ou moins réversible avec les molécules ou les ions des corps adsorbés.

L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif, d'origine végétale ou minérale, que nous retrouverons lors de l'étude de traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

➤ Electro dialyse

Le principe est comme suivant : deux membranes, l'une négative, perméable aux seuls cations et l'autre positive, perméable aux seuls anions, sont intercalées entre les 2 électrodes d'une cuve à électrolyse.

➤ Osmose inverse

Deux solutions de concentrations salines différentes sont séparées par une membrane semi-perméable. Dans ces conditions la solution la moins concentrée traverse la membrane et vient diluer la solution la plus concentrée. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la pression, dans le compartiment de la solution la plus concentrée, vienne équilibrer la tendance de la solution la moins concentrée à diffuser travers la membrane. Cette pression s'appelle la «pression osmotique» pour un système donné.

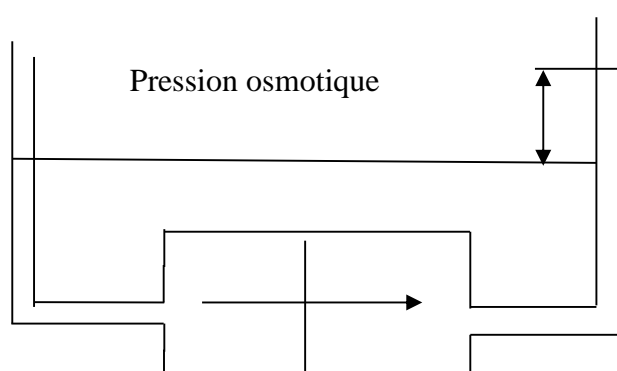


Figure1-1 : principe de l'osmose inverse

Si l'on applique une force supérieure à la pression osmotique, à la solution concentrée le système va fonctionner à l'envers et de l'eau pure va passer dans le compartiment de la solution la moins concentrée. C'est ce que l'on appelle l'osmose inverse.

Ce procédé est appliqué pour le dessalement de l'eau de mer en Arabie saoudite ou encore pour le traitement d'effluents de tanneries pollués par le chrome hexavalent. Il est également utilisé pour purifier l'eau destinée à l'hémodialyse rénale.

I-2-2-2-Traitement chimique (12)

Ces traitements visent, à l'aide d'une réaction chimique, soit à transformer certains produits réputés polluants en d'autres produits moins polluants soit encore en d'autres produits tout aussi polluants mais d'élimination plus facile. Il existe beaucoup de procédés nous n'en retiendrons que 4.

➤ **Neutralisation**

C'est l'ajustement du pH à la neutralité ce qui peut se faire soit par addition de substance acides ou basiques soit encore par mélange effluent acide-effluent alcalin dans la mesure où ce type de mélange ne provoque pas de réactions secondaires nuisibles.

➤ **Précipitation**

Elles sont fondées sur la formation d'un produit insoluble facilement éliminable par décantation, filtration ou encore flottation.

➤ **Oxydoréductions**

Elles sont intéressantes uniquement dans la mesure où elles permettent la formation de composés non toxiques ou facilement «parables» sous forme de gaz ou de précipitation.

Parmi les réactions classiques citons :

-l'oxydation des cyanures en cyanates et même en CO_2 ;

-la pyrolyse qui oxyde à haute température (1300-1600°C) les liquides à traiter.

➤ **Echangeurs d'ions**

Ce sont des résines synthétiques dont les molécules présentent des radicaux soit à fonction acide (R-H) soit à fonction basique (R-OH) susceptibles d'échanger sans altérer ni leur structure ni leur aspect leur ion H^+ ou leurs ion OH^- contre des ions de même signe contenus dans une solution. On distingue donc les échangeurs de cations (type R-H) et les échangeurs d'anions (type R-OH).

Les réactions de substitution étant généralement réversibles, la plupart des échangeurs d'ions peuvent être régénérés facilement.

Tableau1- 1 : Avantages et inconvénients du traitement physico–chimique

Avantages	Inconvénients
-Réponse immédiate aux variations de charge ; -Capacité des installations, meilleure intégration au site ; -Bonne élimination de la pollution toxique ; -Déphosphoration simultanée.	-Plus grande quantité de boues produites ; -Le coût élevé occasionné par les réactifs ; -Rendement d'épuration inférieur à l'épuration biologique ; -Risque de coloration (sels de fer sur eaux septiques).

I-2-2-3-Traitement biologique

Le traitement biologique des eaux résiduaires a pour but d'éliminer la matière organique dissoute par action des bactéries et micro–organismes.

Il permet de passer des éléments présents sous forme soluble ou colloïdale en éléments flocculables et de constituer des agrégats que l'on peut séparer de l'eau.

Il faut aussi signaler que la plupart des procédés biologiques exigent un domaine optimum de pH compris entre 6,5 et 8,5 quant à l'activité microbienne, elle est optimale à 30°C et requière des quantités suffisantes en nutriments.

On peut grossièrement classer les micro–organismes en :

- Germes aérobie qui exigent de l'oxygène pour leur métabolisme ;
- Germes anaérobie qui tirent leurs besoins énergétiques de la matière organique en absence de l'oxygène ;
- Germes aérobies facultatifs qui ont un métabolisme aérobie et un métabolisme anaérobie.

L'épuration des eaux usées fait appel à deux types de procédés :

- Les procédés extensifs ;
- Les procédés intensifs.(13)(14)

I-2-2-3-1-Les procédés extensifs :

➤ L'épandage :

a-Principe

C'est le procédé le plus ancien, il consiste à déverser directement sur le sol perméable des eaux usées, où les granulats constituant le sol sont alors un matériau de support de micro-organismes, ces derniers servent à dégrader la matière organique. Ce procédé peut être dangereux dans la mesure où les eaux qui s'infiltrent à travers le sol peuvent contaminer la nappe.(4)(14)

b-Avantages et inconvénients de l'épandage :

• Inconvénients

L'épuration par épandage présente un certain nombre de risques qui peuvent être : L'intoxication à travers la chaîne alimentaire, la contamination des nappes et le risque de colmatage des sols.

• Avantages

L'épandage présente l'avantage d'être un procédé simple et très économique, n'exigeant pas de grands moyens de mise en œuvre ou d'exploitation et permet la fertilisation des sols pauvres par un apport de substances nutritives contenues dans l'effluent.

➤ Le lagunage

On distingue principalement deux types de lagunage :

- Le lagunage naturel ;
- Le lagunage aéré.

Le lagunage naturel est un procédé de traitement des eaux usées fondé sur un écosystème constitué principalement d'algues et des bactéries aérobies et anaérobies. Le rayonnement solaire est utilisé comme source énergétique pour la production de l'oxygène par photosynthèse par les algues microscopiques.

Ce type de lagunage se caractérise essentiellement par un temps de séjour très élevé des effluents, plusieurs dizaines de jours et par des mécanismes de fonctionnement biologique fortement liés à la température et aux saisons.

Dans le lagunage aéré, un support supplémentaire de l'oxygène nécessaire à l'assimilation des matières organiques par les bactéries est fourni par brassage de surface grâce à des aérateurs mécaniques.

.a- Avantages et inconvénients du lagunage naturel

- Avantages :

- Adaptation aux variations de charges polluantes ;
- Contrôles et entretien réduit ;
- Aucune source d'énergie ;
- Investissement modéré si le terrain est disponible à bas prix ;
- Bon rendement sur les germes pathogènes ;
- Bon rendement sur le phosphore.

- Inconvénients :

- Surface nécessaire très importante ;
- Imperméabilité des bassins nécessaire ;
- Rendement faible au climat froid ;
- Temps de séjour élevé.(15)

I-2-2-3-2-Les procédés intensifs

➤ Le lit bactérien

a. Principe :

Ce traitement est basé sur le principe d'infiltration à travers le sol. Un lit bactérien se présente comme une colonne circulaire pouvant atteindre 4 à 5 mètres de hauteurs dans laquelle se trouve un matériau poreux.

Les eaux à traiter ruissellent à la surface de la pellicule biologique qui prolifère sur le support, celles-ci renferment une forte concentration de bactéries et de champignons.

Ces organismes absorbent et métabolisent la matière organique de l'effluent, s'appauvrissent progressivement au cours de son trajet.(13)(14)

b-Avantages et inconvénients du lit bactérien

- Avantages :

Un bon rendement est atteint avec un choix convenable du matériau et des dimensions des pores (augmentation de la surface spécifique). Les lits bactériens sont aussi performants dans le

cas d'effluents urbains ou dans le cas de certaines industries spécifiques (parfumeries, agro-alimentaires).

Entre autre, l'exploitation d'une station à lits bactériens reste très simple : pas de gestion de stock de boues.

- **Inconvénients :**

Les traitements préalables doivent être performants, faute de quoi, un encrassement progressif apparaît qui contraint à vider, laver et remettre en place le matériau du lit.

Les fréquentes odeurs enregistrées au changement de saisons. (3)(14)

➤ **Le disque biologique**

a.-Principe

Dans le procédé à biodisque, le support est constitué par des disques parallèles régulièrement espacés sur un axe horizontal, tournant à faible vitesse et immergés sur la moitié de leur hauteur. Ce mouvement induit une oxygénation de la culture pendant la période d'immersion.

Les performances de ce procédé sont liées à :

-La profondeur d'immersion des disques (généralement deux mètres) .

-La vitesse de rotation de l'arbre qui doit être optimale pour permettre une aération et une fixation des bactéries convenable.

-La température qui doit être comprise entre 15 et 29°C.(3)(14)

b- Avantages et inconvénients

- **Inconvénients**

Les disques ne s'adaptent pas au traitement à forte charge, ils sont très sensibles à la qualité des eaux à traiter, aux pointes excessives des concentrations et de débits, aussi ce procédé par biodisque ne s'adapte qu'au traitement des effluents de petites agglomérations.

- **Avantage :**

Ce procédé est d'une extrême simplicité d'exploitation et économique.

➤ **Les boues activées**

a-Principe

C'est le procédé le plus répandu actuellement pour l'épuration des eaux résiduaires urbaines des petites, moyennes ou grandes collectivités.

Le procédé à boues activées est un système en continu dans lequel des micro-organismes sont mis en contact avec des eaux usées renfermant des matières biodégradables pendant un temps suffisant.

Ces amas biologiques sont maintenus en agitation au sein de l'eau de façon à assurer un contact avec toute la partie de l'effluent. L'oxygénation est fournie en quantités suffisantes par des aérateurs.

Ainsi, dans le bassin d'aération, en présence d'oxygène, les micro-organismes vont se développer et se reproduire aux dépens des matières biodégradables formant ainsi des flocons décan tables, orientés par la suite vers un clarificateur. A la sortie une eau traitée et des boues seront produites, une partie de ces boues sera expédiée vers les organes de traitement de boues et l'autre partie réintroduite dans l'aérateur.(3)(14)

b- Avantages et inconvénients du procédé à boues activées

- **Avantages**

Le procédé à boues activées permet de réduire le temps de séjour de la pollution ainsi que les surfaces du terrain utilisées.

Le procédé à boues activées offre l'avantage d'une recirculation de la culture bactérienne ceci conduit à un enrichissement du bassin par les micro-organismes épurateurs.

- **Inconvénients**

Les installations à boues activées sont très coûteuses vue l'équipement qu'elles comportent (ouvrages en béton, ouvrages métalliques, appareillages électromécanique...).

L'exploitation de ce type de station exige un personnel qualifié et une vigilance permanente, le bon rendement repose sur le bon fonctionnement des aérateurs.

I-2-2-4-Le traitement tertiaire

En générale, les techniques d'épuration, même les plus énergiquement poussées, laissent passer dans l'eau épurée des matières organiques difficilement biodégradables et échappant à la meilleure décantation.

Ainsi même après un traitement secondaire l'eau véhicule presque toujours des micro-organismes et des micropolluants qui risquent de provoquer des dangers. Si une éventuelle réutilisation de cette eau est envisagée, il convient par conséquent d'utiliser des procédés à

l'élimination de cette pollution résiduelle. On parlera donc des corrections chimiques ce qui permettra de donner à l'eau une qualité meilleure pour sa réutilisation.

La méthode principale utilisée est la désinfection par le chlore, qui doit être appliquée avec des doses très fortes et des temps de contact plus long. Mais il convient de signaler que les chloramines formés sont toxiques et présentent un danger pour la vie aquatique, ainsi il y a lieu de penser à une opération de dé chloration avant le rejet.

A côté de la désinfection par le chlore, d'autres procédés existent également mais qui restent pratiquement inutilisables dans les domaines de l'épuration des eaux usées. Ceci s'explique par leurs coûts qui restent excessivement élevés, mais qui donnent une eau de qualité qui laisse à désirer. On peut citer pour exemple des échanges d'ions et l'absorption par du charbon actif. Toutefois le coût excessif d'un traitement tertiaire, montre le pourquoi de son absence dans la majorité des stations d'épuration, son prix ne renferme pas seulement le prix des réactifs ou des équipements mais surtout celui d'un personnel hautement qualifié. (14)

I-2-3-conclusion

Ces différents procédés permettent d'obtenir une eau débarrassée d'une grande partie de ces polluants et des boues constituant un sous produit de l'épuration.

L'eau épurée peut enfin être rejetée dans le milieu naturel sans risque majeur.

I-3-Les pollution phénolique

I-3-1-Introduction

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries.(16)

I-3-2-Définition

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Rappelons que chez les alcools le groupe OH est lié à un atome de carbone saturé. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols. La communauté européenne a utilisé en 2006 environ deux million de tonnes du phénol.(17)

I-3-3- Propriétés du phénol

Le phénol, C_6H_5OH , pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur acre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 mg/l (ETSC, 2008 ; INRS, 2008). Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80g/l à 25°C. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diméthyle. Il est facilement soluble dans l'éther.(16)

I-3-4- La présence du phénol dans l'environnement

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation de phénol.

Les gaz d'échappement de moteurs thermiques, la dégradation photochimique de benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même des signes de cokéfaction et de carbonisation à base température, de la combustion du tabac et du bois.(18)

I-3-5- Effluents phénoliques

Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de médicaments, de produits chimiques, de caoutchouc, de engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et de le raffinage d'huiles.

Les phénols sont largement présents dans l'environnement en raison de leur présence dans les effluents de nombreux processus industriels. Chaque année 1.3tonnes de composés phénolique sont rejetée par les pays européenne.

La concentration de phénol dans les eaux résiduaires de l'industrie est importante. Elle est égale à 4g/l dans les effluents d'usines à gaz, à 1-2g/l dans les eaux de gaz à four à coke et à plus de 10-15g/l dans les eaux d'extinction d'ateliers de transformation du lignite. Il est donc primordial de traiter les eaux phénolées.

I-3-6- Les risques de pollution de l'environnement

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

- Le milieu aquatique le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.
- Atmosphère les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.
- Sol dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux.(17)

I-4- Conclusion

La pollution des eaux reste un problème majeur des civilisations, un grand défi à résoudre pour assurer la bonne protection de milieu récepteur et que les milieux aquatiques soient bien protégés de différentes menaces, pour cela plusieurs recherches ont été focalisées sur les différentes méthodes de traitement.

II- Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

II-1- Généralités

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années (19) ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux telles que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs). Les Procédés d'Oxydation Avancées sont définis par Glaze et al. (20) comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant et le radical hydroxyle (OH^\cdot). (1)

Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon active ou osmose inverse. Cependant, dans le cas de fortes concentrations en carbone organique totale. (21) Ou dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène est supérieure à 5 g/L ($\text{DCO} > 5 \text{ g/L}$) (22), il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. L'oxydation par voie humide, ou l'incinération de l'effluent pour une charge organique très importante, seront donc privilégiées.

Les POAs présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O .
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.(1)

II-2-Historique et domaines d'application de la photocatalyse

La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz (23) où il a évoqué le changement de couleur du TiO_2 irradié par la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel (24) a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO_2 illuminé. L'oxydation du CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par Doerffler et Hauffe en 1964 (25).

En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée à Lyon par Formenti et Teichner (26) où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures

oléfiniques. En 1972, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence de TiO_2 (27) .

En 1972, Fujishima et Honda (28) ont démontré la décomposition de l'eau par la photocatalyse à la surface d'électrode de TiO_2 . En 1983, Fox et Chen (29) ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le TiO_2 en suspension. Par la suite, la photocatalyse au TiO_2 a été appliquée pour la dégradation des divers polluants comme les pesticides, les insecticides (30), les composés azotés, les colorants qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en CO_2 et H_2O . La photocatalyse est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons (31)

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) qui provoquent des pluies acides (32), l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) (33). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques (34).

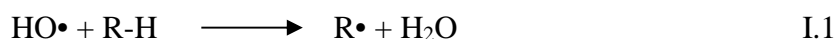
II-3-Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH^\cdot

Le radical hydroxyle OH^\cdot est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome (35). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très peu sélectif (22), il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus forts pouvoirs oxydants, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec (36). Le radical OH^\cdot ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés.(1)

II-3-1 Mécanisme d'oxydation par le radical hydroxyle

Les réactions du radical HO^\cdot avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés (43.44):

- par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H:



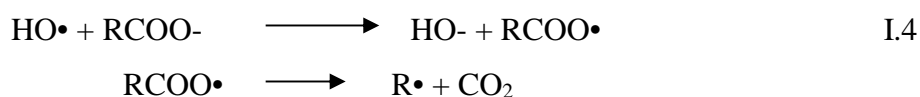
- par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques:



- par transfert d'électron, cas dans lequel $\text{HO}\cdot$ est l'accepteur d'électron :



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical $\text{RCOO}\cdot$ qui subit une décarboxylation (I.4) :



II-4-Procédés photochimiques d'oxydation avancée (homogène)

Introduction

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux Hydroxyles par la photolyse directe de l'eau (H_2O), ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) (37) ou par l'excitation d'un semi-conducteur (38).

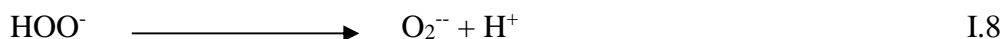
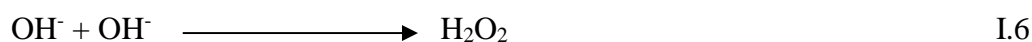
II-4-1-Photolyse de l'eau (UV/ H_2O) et des substances chimiques

Lorsque l'eau est à l'état liquide et soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyle. [Eq. I.5]



En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement Ultraviolet du vide (Vacuum Ultraviolet (VUV) en anglais).

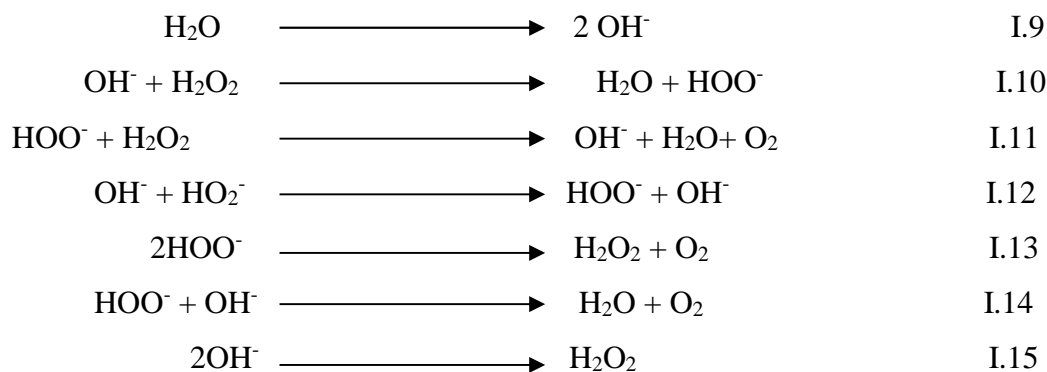
En absence d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène [Eq. I.6], et les radicaux hydrogène peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxide [Eq. I.7]



Durant la photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre UV-Visible, se prête donc à une large gamme de substances chimiques (39).

II-4-2-Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Le procédé UV/H₂O₂ se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles [Eq. I.9] qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations [Eq. I.10 – I.15] (40) .

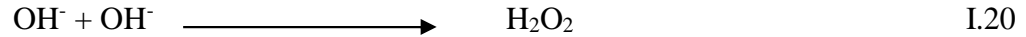
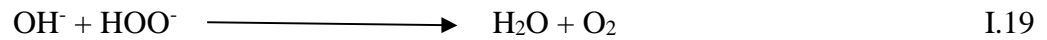
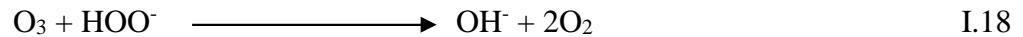


Pour être efficace, ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Ainsi, les eaux turbides contenant des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter la dose d'UV, ce qui augmente le coût du processus.

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, et du benzène Ce procédé est utilisé aussi pour supprimer des esters phosphoriques de l'eau potable (41).

II-4-3- Photolyse de l'ozone (UV/O₃) :

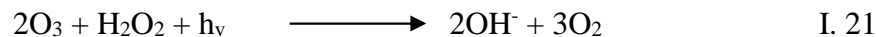
Le traitement avec l'ozone (O₃) peut également être augmenté au moyen du rayonnement ultraviolet pour produire d'avantage de radicaux hydroxyles [Eq. I.16-20]. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens.



Le procédé UV/O₃ est plus efficace que UV/H₂O₂ pour la génération des radicaux hydroxyles pour des concentrations égales en oxydants et en utilisant des lampes UV à basse pression. Cette efficacité plus importante est due au coefficient d'extinction molaire à 254 nm d'O₃ (3600 M⁻¹ cm⁻¹) qui est largement supérieure à celui de H₂O₂ (18.6 M⁻¹ cm⁻¹) [4]. Ainsi, une dose UV ou une concentration de H₂O₂ plus importante sont nécessaires pour générer le même nombre de radicaux hydroxyle par UV/H₂O₂ que par UV/O₃. Ce couplage (UV/O₃) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides, les herbicides et les colorants (42) .

II-4-4-Procédé UV/H₂O₂/O₃

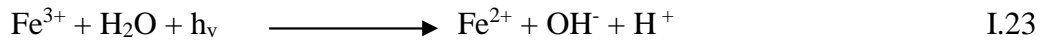
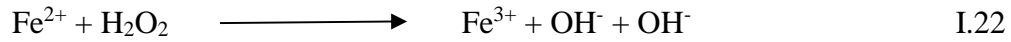
L'addition du H₂O₂ au procédé UV/O₃ accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyles. Ce procédé UV/H₂O₂/O₃ permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H₂O₂ et UV/O₃. L'équation globale de ce procédé UV/H₂O₂/O₃ est alors obtenu [Eq. I.21] :



Mandavgane et al. Ont étudié la dégradation de l'acide salicylique par différents procédés : photoperoxone (UV/H₂O₂/O₃), photofenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) photoperoxydation (UV/H₂O₂) et photolyse (UV). Les auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/H₂O₂/O₃.(1)

II-4-5-Procédé de photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton [Eq. I.22], utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis (λ < 580 nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ [Eq. I.23].



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} . Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe^{2+}) par photoréduction des ions ferriques (Fe^{3+}) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle (43).

Des procédés de Fenton, électro-Fenton, sono-électro-Fenton et photo-électro-Fenton ont été appliqués pour la dégradation du phénol. Les auteurs ont montré une efficacité plus importante du traitement photo-électro-Fenton. Après 30 min, l'élimination complète du phénol et une minéralisation de 64% a été observée après 30 min. L'efficacité de la dégradation a été observée dans cet ordre: photo-électro-Fenton > sono-électro-Fenton > électro-Fenton > Fenton.(1)

L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton est la nécessité de travailler à faibles valeurs de pH. Un pH de 2,8 a été fréquemment trouvé comme valeur optimale. En effet, à ce pH la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce dominante de fer en solution est $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Au delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 5,0, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.(1)

II-5- La photocatalyse hétérogène :

II-5-1 Catalyse, Catalyseur, catalyse hétérogène, photocatalyse :

Définitions :

II-5-1-1Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable (44).

II-5-1-2-Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse.(45)

II-5-1-3-Catalyse hétérogène :

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.(46)

II-5-1-4-Photocatalyse

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide.

Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction.

L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène.(44)

II-5-2-les matériaux semi-conducteurs

Selon Herrmann, un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (44)$$

Avec

σ_0 : facteur pré exponentiel (S.m⁻¹)

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur.(44)

On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10⁻² à 10⁹ Ω.cm. Ils se

situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega.cm$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.cm$)^{42b}. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.⁽⁴⁴⁾

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situés sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure 1, gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure 5, droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.⁽⁴⁴⁾

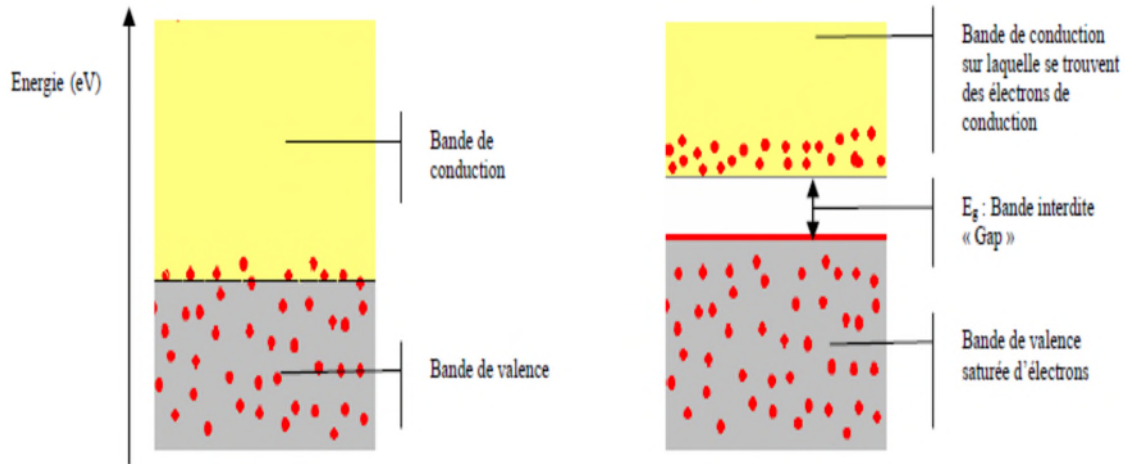


Figure2-1: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ». Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure 2). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel (plusieurs eV) qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.⁽⁴⁴⁾

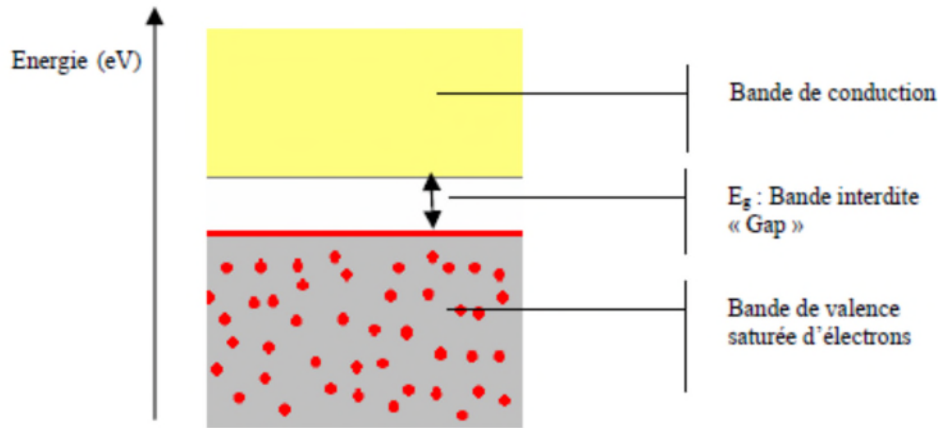


Figure2-2: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.(44)

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber(47): il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).(44)

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin (48).

II-5-3- Le photocatalyseur TiO₂

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux.

TiO₂ appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO₂ joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire et pharmaceutique.

TiO₂ existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO₂(-B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO₂(II) (structure similaire au PbO₂) et TiO₂(H) (structure hollandite).(44)

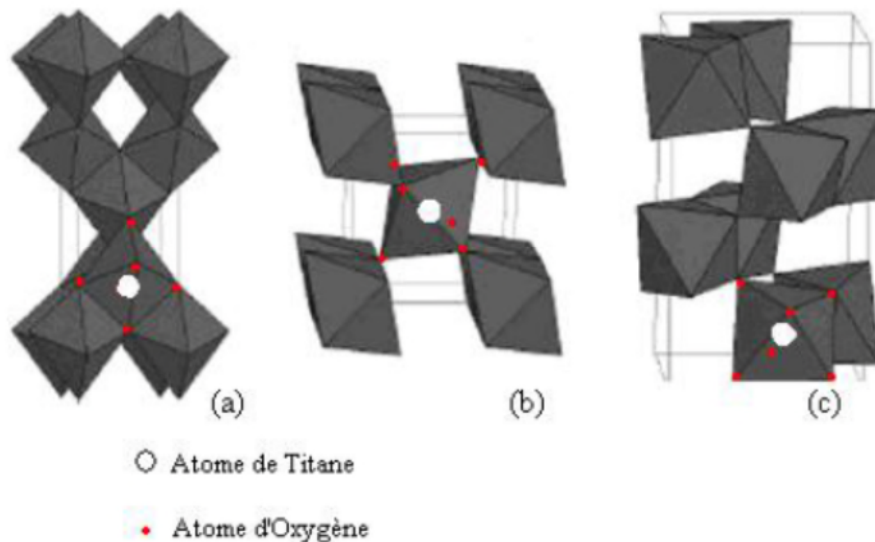


Figure 2-3: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la Figure 3. Chaque octaèdre est une structure TiO₆ centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est

en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.(44)

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase reste la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile(44,45). De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase (49). De nombreux autres solides (oxydes et sulfures) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs : ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc. Mais leur activité photocatalytique est moindre.(50)

II-5-4- Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles ou totales, déshydrogénations(50), transfert d'hydrogène, échanges isotopiques, déposition métallique, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air.(44)

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure(50). Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes(51)

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite
- 2- Adsorption en surface de TiO_2
- 3- Réaction de la molécule adsorbée
- 4- Désorption des produits de réaction
- 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution (44)

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.(44)

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée

par élévation thermique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou (e^- / h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique. La Figure 4 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici TiO_2 .(44)

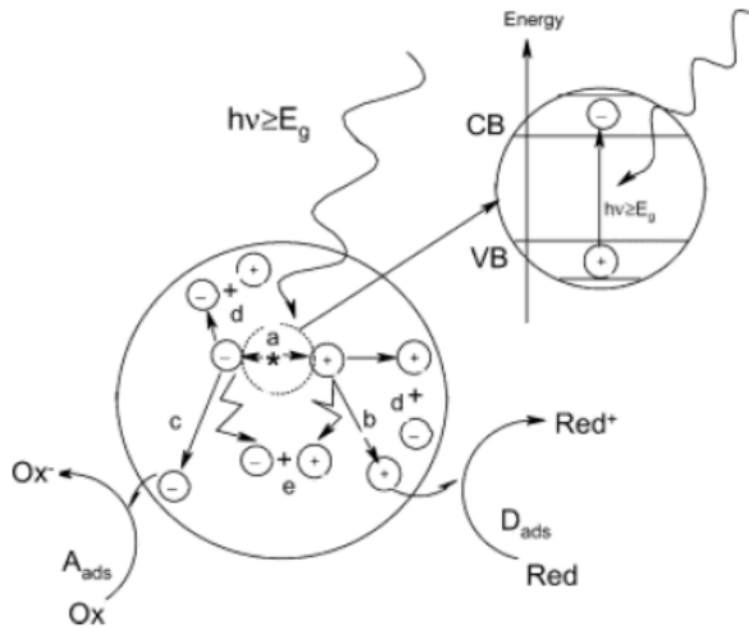
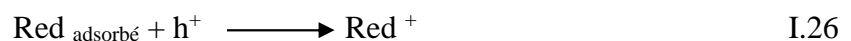
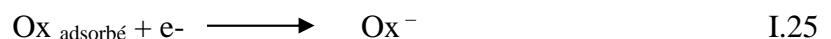
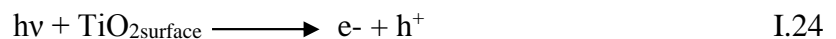


Figure2-4: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement . (44)

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées (étape 3) en surface du grain de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de TiO_2 peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires électron-trou peuvent initier des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives $^{\circ}OH$ entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité. Cependant, la faible durée de vie des $^{\circ}OH$ due à

leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les $^{\circ}\text{OH}$ ont lieu en surface de TiO_2 . Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par la Figure 5.(44)

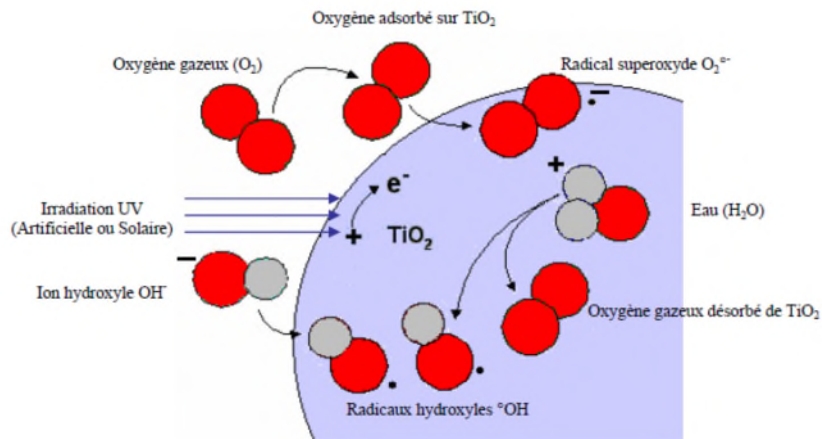


Figure2-5: formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions Hydroxydes.

Il a été établi en laboratoire, ou plus récemment à l'échelle préindustrielle, que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytiques des composés organiques en solution aqueuse :

1. la masse de catalyseur mise en jeu
2. la longueur d'onde et rayonnement lumineux
3. l'intensité du rayonnement lumineux
4. la concentration initiale en polluant
5. la température de la solution.

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices. Le dopage, c'est à dire l'introduction contrôlée en quantité connue d'impuretés dans le réseau cristallin (Pt, Fe, Cu) a intéressé certains auteurs qui espéraient conférer de nouvelles propriétés à TiO_2 : absorption de rayonnement dans le visible, augmentation de l'activité photocatalytique, etc. Il apparaît que le

dopage cationique fait baisser l'activité photocatalytique de TiO_2 car cela favorise en général les recombinaisons électron/trou et diminue donc l'occurrence des réactions en surface(50).

II-5-5- Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène (1)

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

II-5-5-1- Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO_2]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO_2 . Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.(1)

II-5-5-2- Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis pour décrire des réactions liquide-solide.(1)

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont comme suivantes:

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.

- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.(1)

II-5-5-3- Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle ne s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé. Herrmann et al. ont indiqué qu'une élévation de pH au dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH° .

Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisé et l'efficacité photocatalytique fortement diminuée. Guillard et al. [90] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Contrairement, la charge négative d'OG a empêché son adsorption à pH élevé. Norzita et al. ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.(52)

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de divers composé azotés, des acides aminés et aussi des bactéries (53).

II-5-5-4- Influence du flux lumineux (1)

Plusieurs auteurs ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $I^{0,5}$ ($v = k I^{0,5}$), indiquant qu'une

valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0,0}$) [Figure 2-6].

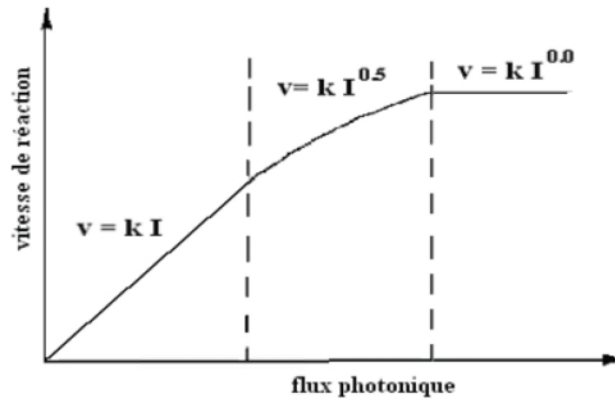
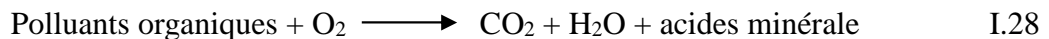


Figure 2-6: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique.

II-5-5-5-Influence de l'oxygène dissous (1)

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2 . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

II-5-5-6-Influence de la température (1)

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80° , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

II-6-les avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante

- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie

II-7-les inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le transfert de mass.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limite.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique

II-8-Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les principes de la photocatalyse, nous avons parlé sur les facteurs influençant ce procédé et le domaine d'application.

III-1-Introduction

Ce chapitre présente les matériels, les méthodes et les polluants organiques utilisées pour réaliser l'étude de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation d'une molécule organique et l'effet des certains paramètres.

III-2-Matériaux utilisés

III-2-1-Réacteur de laboratoire a recirculation

➤ photo-réacteur1

Cette photo réacteur (figure.III.1.) est constitué d'un bâti sur lequel sont installés un réservoir en verre , un réacteur en verre de volume de 1l est recouvert de l'extérieur par un papier d'aluminium empêchant la propagation et la diffusion des UV vers l'extérieur d'une part et d'autre part refléter les rayonnements à l'intérieur de la solution à traiter entre le réacteur et le réservoir qui est de volume de 1,5 L .Le réacteur et le réservoir comportent deux enveloppes qui permettent de thermostatier l'enceinte de réacteur par la circulation d'un fluide fixé(l'eau distillée) à une température bien définie.

Il est équipé d'une lampe placée au centre d'une enveloppe de verre refroidi par la recirculation d'eau.

Un flux d'air est injecté dans la solution pour favoriser la photo-dégradation de polluant et ce débit d'air est contrôlé par une pompe d'air.

La lampe utilisée au cours de ce travail, afin d'assurer une illumination adéquate du milieu réactionnel est une lampe fluorescente produite par Philips. Le spectre d'émission est fixé vers 631 nm.

➤ photo-réacteur2

Cette appareil qu'on a travaillé avec laquelle est constituée de plusieurs escaliers qui ont une pente dont l'eau passe au-dessus et renverse par la suite dans un réservoir, une pompe placée dans le réservoir en bas de l'appareil pour refouler l'eau à la haut de l'appareil pour assurer la circulation de la solution qu'on a fait dans chaque expérience et une vanne placée entre la pompe et l'appareil pour régler et changer le débit. Le haut de l'appareil est fabriqué par le bois et couvert par un papier d'aluminium, cette partie contient trois lampes pour éviter à la lumière de passer à l'extérieur.

III-2-2- la centrifugeuse

C'est un appareil utilisé pour la décantation des mes qui se trouvent dans l'échantillonnage centrifugation a été réglé à 1500tr/min pendant 3min.



III-2-3-L'agitatrice

Est utilisée pour l'agitation de la solution lors de sa préparation et au cour de traitement pour assurer une bonne homogénéisation de la solution irradiée .notre agitation a été pendant 30min.



III-2-4-Spectrophotomètre

C'est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution pour différent longueur d'onde à la cour de la réalisation de notre travail on a utilisé un spectrophotomètre avec des longueurs d'ondes qui sont égale à 270 nm et 277nm.



III-2-4-autre Equipement

pH mètre	Un pH mètre est utilisé pour la mesure des pH de différentes solutions.
Multi-paramètre	Le multi-paramètre sert à la mesure de la conductivité, TDS et salinité.
Oxymètre	L'oxymètre mesure la teneur en oxygène dissous dans les solutions.

III-3-Produits et réactifs utilisés

III-3-1.Les polluants

Au cours de la réalisation de notre travail on a utilisé deux organiques :

III-3-1-1-L'indole

L'indole et méthyle indole est un composé qui se produit naturellement en résidus humains, il est due à la biodégradation des protéines , cette molécule est naturellement présente dans le goudron de huile, dans des nombreux composés organique .L'indole est un solide a la température ambiante qui possède une odeur fiscale intense , même en très faible concentration d'indole et ces diverses peuvent provoquer un endommagement et destruction des organismes qui sont des produits très toxiques et cancérigènes .Le noyau d'indole est présent dans des composés impliqués dans la recherche pharmaceutique. (65)

Caractéristiques	Grandeur
-Formule chimique	C_8H_7N
-Masse moléculaire	117,15u
-Densité	1,22g /cm ³
-Densité de gaz	5,6(air=1)
-Température de fusion	326K
-Température de vaporisation	526K
-point d'éclair	1,9g/l a 20 °C
-Solubilité	1,6Pa a 25°C
-Pression de vapeur	110°C

Tableau-3-1: caractéristique d'indole

III-3-1-2- Le para-crésol

Le para-crésol est un composé organique, sa formule moléculaire brute est C_7H_8O . Il est l'un des trois isomères qui composent le crésol ou crésylol ou méthylphénol, ces isomères 'appartiennent tous à la famille des phénols.

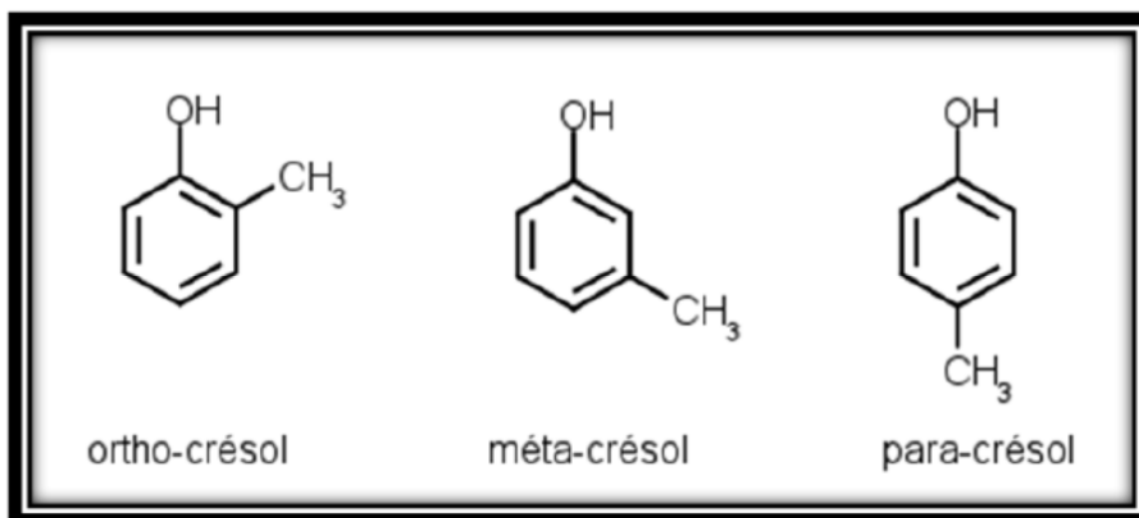


Figure-3-1: Les trois isomères que comporte le crésol

Le crésol est un mélange des trois isomères du méthyl-phénol ($CH_3-C_6H_4OH$) en position ortho-, méta- et para-, qui sont tous d'odeur désagréable, mais moins toxiques que le phénol ordinaire. (69)

➤ Propriétés physiques

Le para-crésol se présente sous la forme de cristaux. Il est incolore et brunit à l'air. Il possède une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre. Soluble dans l'eau, il est facilement soluble dans les alcalis dilués et miscibles à de très nombreux solvants organiques : éthanol, acétone, oxyde de d'éthyle, hydrocarbures aromatiques...

La masse molaire du para-crésol est de 108,14 et ses principales autres caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Grandeur
Point de fusion.	34.8 °C
Point d'ébullition (à la pression atmosphérique).	201.8 °C
Densité de vapeur (air=1).	3.72
Tension de vapeur à 25 °C.	14.7 Pa
Tension de vapeur à 60 °C.	226 Pa
Point d'éclair (coupelle fermée).	86 °C
Limite inférieure d'explosivité en volume% dans l'air.	1.1 0 150 °C
Température d'auto-inflammation.	559 °C
Solubilité dans l'eau à 25 °C.	1.9 %

Tableau-3-2: Caractéristiques physiques du para-crésol (65)

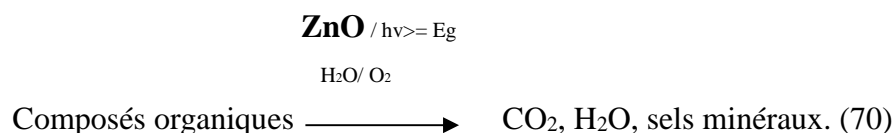
➤ Propriétés chimiques

Le para-crésol s'oxyde facilement sous l'action de l'air et de la lumière. Il peut réagir vivement avec des oxydants puissants. A températures élevées, il se décompose avec émission de vapeurs toxiques et inflammables. Sa réactivité chimique est très semblable à celle du phénol : de nombreuses réactions de condensation sont notamment possibles avec des acides, des aldéhydes, des cétones...

Le para-crésol attaque le cuivre et ses alliages et de nombreuses peintures; il est sans action sur les résines phénoliques.

III-3-2-Minéralisation des composés organiques

La première étape d'oxydation est une attaque de l'espèce organique par le radical hydroxyle qui via une séparation d'hydrogène conduit à la formation d'un alcool et/ou d'un peroxyde. Globalement, le procédé d'oxydation dans l'eau par la photocatalyse hétérogène peut s'écrire :



III-4-Les photocatalyseurs

Au cours de la réalisation de notre travail on a utilisé un catalyseur d'oxyde de zinc (ZnO) et ses propriétés et caractéristiques sont résumées ci-dessous

III-4-1-L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc de formule chimique est un composé ionique à caractère covalent .il cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale quartzite de paramètre de maille $a=3.249\text{Å}$ et $c=5,02205\text{Å}$ (66), le cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl). Mais à la température ambiante, la structure hexagonale quartzite est la plus stable.(67)

Il est utilisé comme transistor à couche mine ; comme varistance et dans l'électronique des semi-conducteur. (68)

➤ Structure cristalline

La majorité des semi-conducteurs du groupe 2_4 cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type wurtzite où chaque anion est entouré de quatre cations qui se situent aux sommets d'un tétraèdre et vice-versa. Cette coordination tétraédrique est de type de liaison sp^3 . Ces matériaux ont aussi un caractère ionique appréciable.

L'oxyde de zinc fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Le cubique zinc blende et la cubique rocksalt représentés sur la figure 3-4

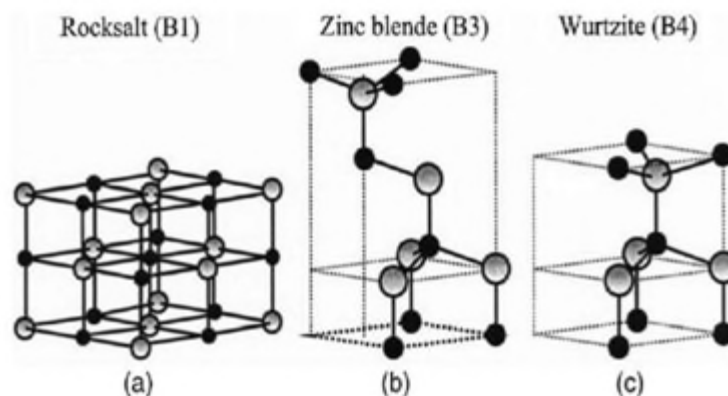


Figure-3-2 : représentation schématique de la structure de ZnO(a) cubique rocksalt,(b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite.les sphères grise représentent les atomes de Zn et les noire ceux d'oxygène (67).

Dans la condition standard, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement .Tandis que le cubique zinc blende n'est obtenue que dans le cas de

croissance sur substrats cubique et la structure rocksalt n'est obtenue que sous des pressions relativement élevée. (67)

➤ Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de largeur de bande 3,2 eV. Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa couleur blanche. Néanmoins, des lacunes d'oxygène peuvent se former dans ce matériau, surtout à haute température, ce qui explique que l'oxyde de zinc vire au jaune lorsqu'il est chauffé. Cet effet est appelé thermo-chromée.

➤ Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc est insoluble dans l'eau. Néanmoins, il s'agit d'un oxyde amphotère qui est soluble dans les solutions acides (sous forme Zn^{2+}) et basiques (sous forme $Zn(OH)_4^{2-}$). L'oxyde de zinc se réduit par ailleurs en zinc gazeux et en dioxygène sous pression ambiante en dioxygène à une température de 1975°C.

➤ Propriétés électriques

Le tableau ci-dessous expose quelques propriétés électriques du photocatalyseur ZnO

Propriétés électriques	Grandeur
-Energie de cohésion de la liaison ZnO (eV).	-5,658
-Point de fusion à 1,06 Bars (°C).	1975
-Chaleur spécifique (w.m-1.K-1) à 20°C	37
à 1000°C	4
-Eg (eV) à 27°C	3,1~3,2
-Liaison Zn-O (A°)	2,016
-Liaison O-O (A°)	5,304

Tableau-3-3: Propriétés électriques du ZnO.

III-5-Méthodologie et procédure expérimentale

L'objectif générale de cette étude consiste à concevoir tester et optimiser un procédé de traitement par photocatalyse hétérogène pour la dégradation d'un polluant organique et étudier l'influence de certain paramètre sur le procédé à savoir.

- L'influence de la concentration du polluant ;
- L'influence de la concentration du catalyseur ;

- L'influence de la température ;
- L'influence de l'air ;
- L'influence de volume sur le para crésol ;

III-5-1-Préparation des solutions aqueuses des polluants

- Des quantités de polluant et de catalyseur sont pesées et diluées dans l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire répare en faisant varier chacun des paramètres un à un dans son domaine de définition, cette préparation est suivie d'une homogénéisation sur une plaque à agitation magnétique pendant 30 min, tout en évitant le contact avec la lumière (une chambre noire).
- Pendant les 30 min de l'agitation on a fait des prélèvements qui ont été réalisés à l'aide d'une Serang pour chaque 5 min pour avoir la stabilisation de l'absorbance de la solution.
- Une fois l'irradiation est activée, des prélèvements ont été fait dans 10 min d'intervalles .
- Pour éliminer la turbidité de la solution avant l'analyse de l'absorbance on fait centrifuger les échantillons prélevés dans une centrifugeuse à une vitesse de 1500 tr/min pendant 3 min.

III-5-2-Les techniques analytiques utilisées :

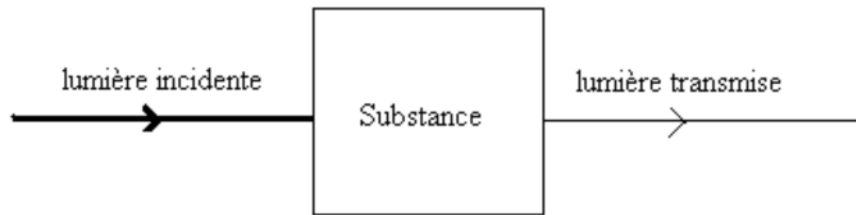
Nombreuses méthodes pour l'analyse des eaux ont été remplacées par la spectrométrie. Vu son importance et capacité d'information suffisamment précise sur la forme chimique dans laquelle se trouve cet élément, rendant difficile une évaluation des risques sur la santé ou la prévision des impacts environnementaux. Les rayonnements les plus souvent utilisés sont l'ultraviolet (UV). Au cours de la réalisation de ce travail, une technique analytique utilisée pour suivre la concentration des polluants, cette technique est la spectrophotométrie UV –visible.

III-5-3-La spectrophotométrie

Introduction :

La spectrophotométrie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée.

Si une substance absorbe dans le domaine visible de transitions électroniques ($400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$), alors elle est colorée. Eclairée par de la lumière blanche, elle prendra la couleur des radiations qui parviennent à traverser, couleurs complémentaires des couleurs absorbées.



Le principe de cette méthode présenté dans la figure ci dessus est basé sur la loi de Beer-Lambert.

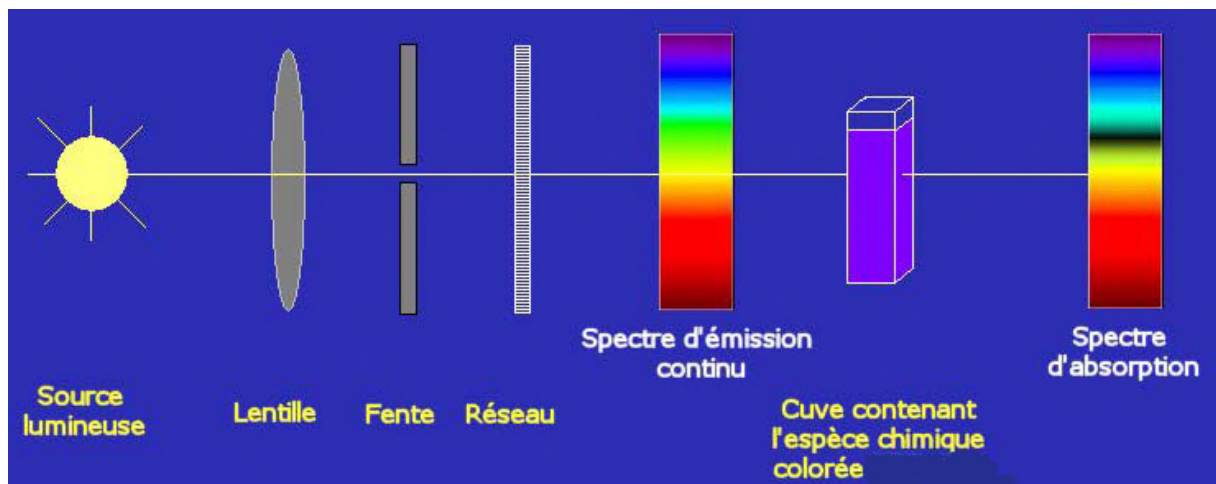


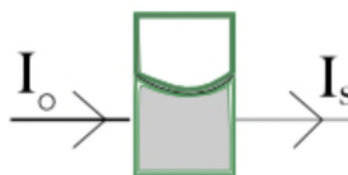
Figure-3-3: Schéma de principe d'une spectrophotométrie

III-5-3-1-Loi de Beer-Lambert :

a-Définition de l'absorbance

Les lois régissant l'absorption de la lumière par une substance colorée ont été formulées en 1730 par J.H. Lambert et généralisées aux solutions par A.Beer en 1852.

Soit une cuve de longueur l contenant une solution d'une substance colorée à la concentration C . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse cette solution ; soit $I_0(\lambda)$, l'intensité de ce faisceau à l'entrée de la cuve et $I_s(\lambda)$, son intensité à la sortie. L'absorption de cette lumière par la solution peut être caractérisée par deux grandeurs : la transmittance et l'absorbance.



La transmittance donne le pourcentage de lumière que transmet la solution :

$$T(\lambda) = \frac{I_s(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

- L'absorbance A est définie par :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) = \log\frac{I_0(\lambda)}{I_s(\lambda)}$$

L'absorbance A est une grandeur **sans dimension**.

Remarques :

puisque $I_0(\lambda) > I_s(\lambda)$, $A > 0$.

- A est d'autant plus grande que I_s est petite I_0 , donc que la solution absorbe la lumière.

b- Loi de Beer-Lambert

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, l'absorbance $A(\lambda)$ est proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la concentration C de la substance absorbante, ce que traduit la loi de Beer Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot c$$

$\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de la substance considérée. Ce coefficient dépend de :

- La nature de la substance
- La longueur d'onde λ de la lumière
- La nature du solvant
- La température.

La loi de Beer-Lambert n'est valable que si la solution est peu concentrée en espèce colorée car à trop forte concentration :

- I_s est trop faible, et le spectrophotomètre trop peu sensible pour donner des valeurs cohérentes de A.
- Des agglomérats peuvent se former, qui ne possèdent pas le même coefficient d'absorption molaire que l'espèce seule.

c-Additivité des absorbances :

Considérons une cuve de longueur l contenant une solution renfermant n substances colorées, chacune ayant une concentration c_i et un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_i(\lambda)$ à la longueur d'onde λ et la température considérées. Chaque substance a une absorbance $A_i = \varepsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$. L'expérience montre que pour les solutions diluées, l'absorbance totale $A(\lambda)$ de la solution est additive :

$$A(\lambda) = \sum_{\text{Toutes les espèces colorées}} A_i(\lambda) = \sum_{\text{Toutes les espèces colorées}} \varepsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$$

IV-Résultats et discussions

Pour toutes les expériences, les prélèvements effectués à des intervalles de temps séparés (10 minutes) pour contrôler la variation de l'absorbance et la cinétique de dégradation, ont été analysés par spectrophotomètre. Les résultats obtenus sont illustrés dans des représentations graphiques. Ces graphes montrent une augmentation progressive du rendement de la dégradation du polluant c'est-à-dire une diminution graduelle de la concentration initiale du polluant.

IV-1-Pour le premier réacteur

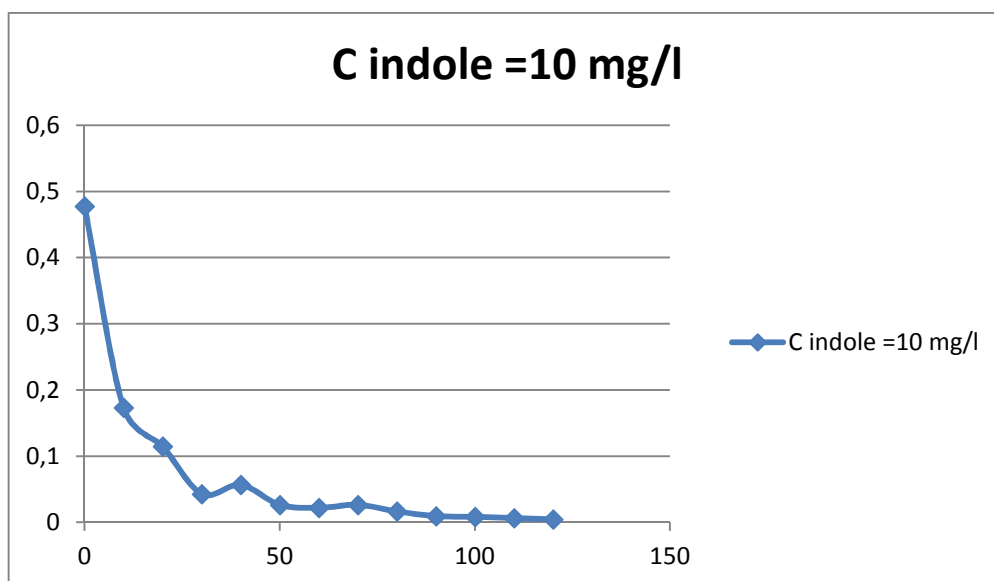
IV-1-1-l'effet de concentration du polluant

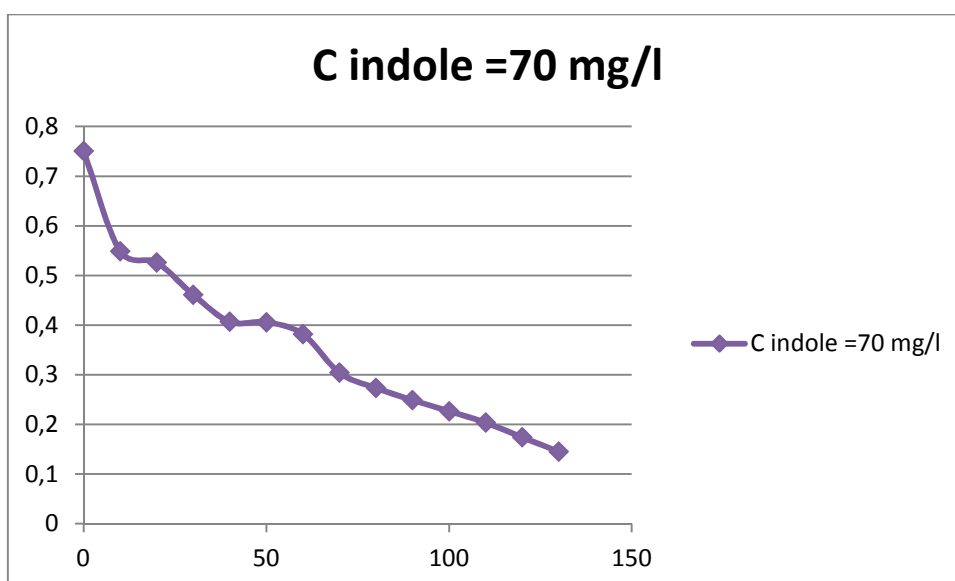
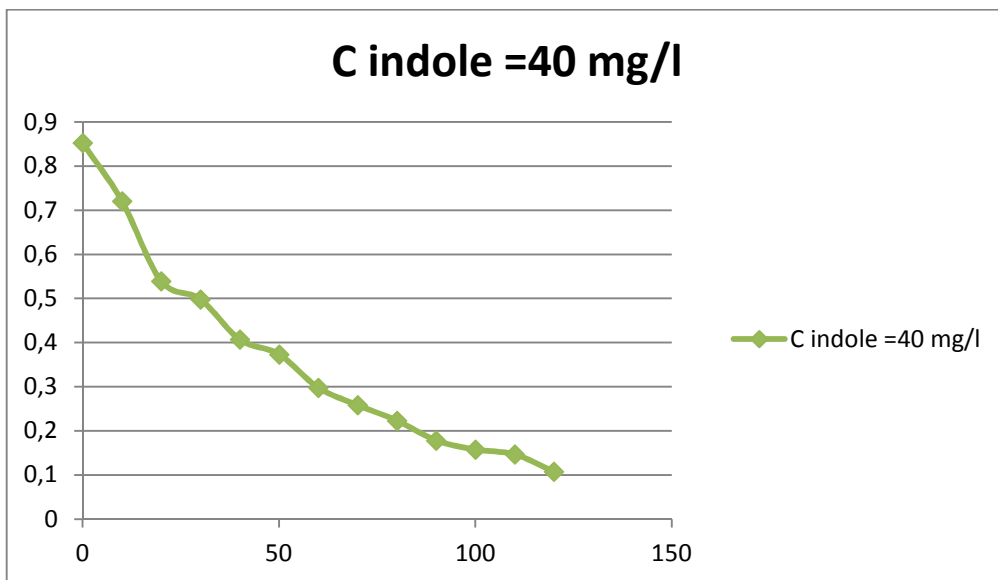
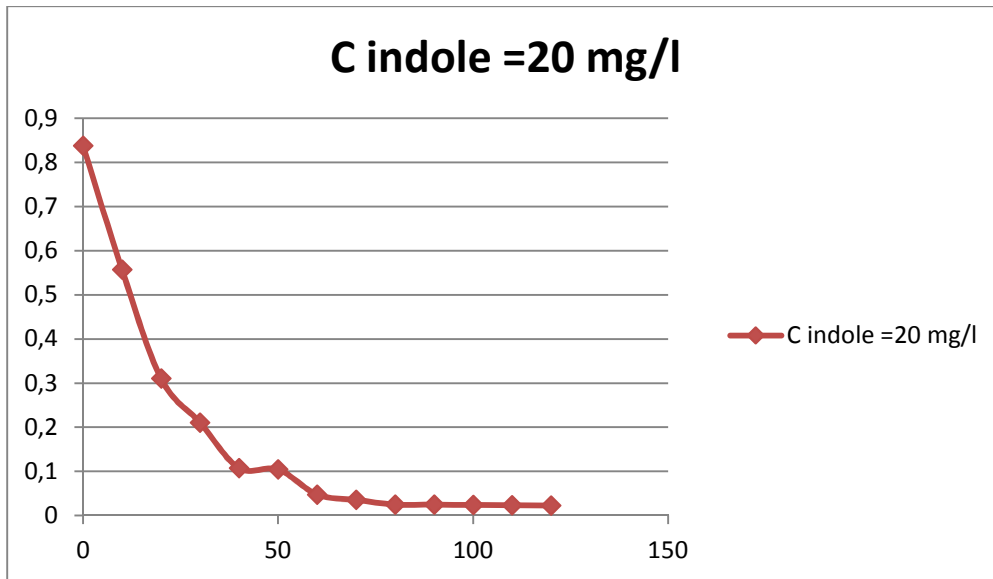
Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure, il est donc intéressant d'étudier ce paramètre.

En photocatalyse, la dégradation est fortement influencé par la concentration initiale, le processus est favorable aux faibles concentrations.

IV-1-1-1-Explications de la 1^{ère} expérience

Dans la première expérience on a fait 1,2 L de l'eau distillée et le catalyseur oxyde de zinc qui y'a une concentration de $C_{ZnO} = 2 \text{ g/l}$ avec un changement des concentrations de polluant indole on fait $C_{\text{indole}} = 10\text{mg/l}$, $C_{\text{indole}} = 20\text{mg/l}$, $C_{\text{indole}} = 40\text{mg/l}$, $C_{\text{indole}} = 70\text{mg/l}$, $C_{\text{indole}} = 100\text{mg/l}$. on mélange ces matières pendant 30 min avec l'agitateur et on mesure l'absorbance de solution pendant 20 min ,25min et 30min pour vérifier la stabilité de solution, après on met le mélange dans l'appareil avec des influant, la température , le débit d'air, ultra-violet, sachant que $T = 20^\circ\text{C}$, $Q_{\text{air}} = 1\text{L/min}$, $UV = 24 \text{ watt}$, et dans chaque 10 min on met 5ml dans la centrifugeuse pendant 3 min et de 1500 tr/min après on met 5ml dans la cuve pour mesurer l'absorbance avec le spectrophotomètre et après on a distingué ces résultats :





Dans cette expérience (la 5^{ème} expérience) on a trouvé que l'absorbance de solution est supérieur à 1 donc d'après la loi de **Beer-Lambert** $A=f*L*C$

avec : $f=5$, $L=1\text{cm}$.

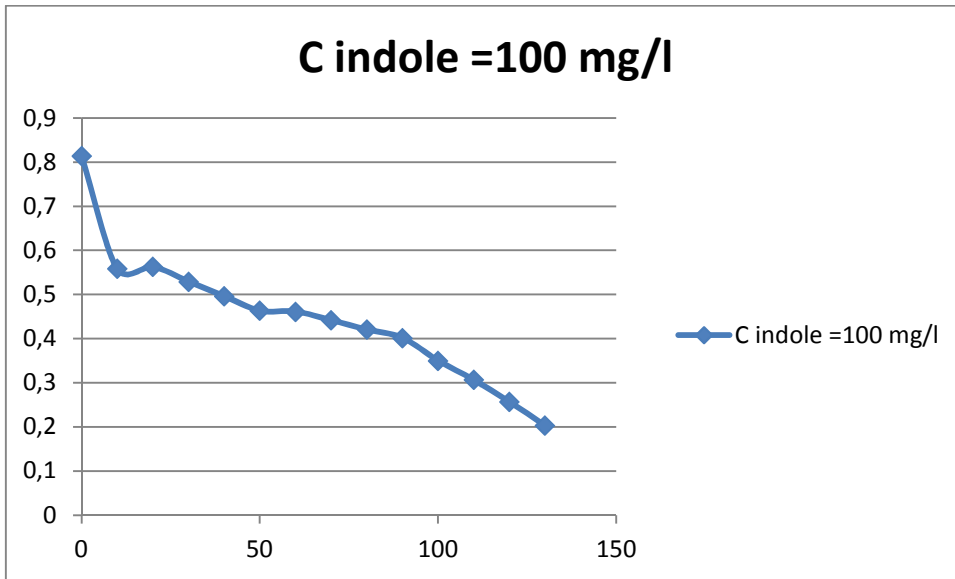


Figure4-1 : variation des absorbances en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant

On a distingué ce rendement :

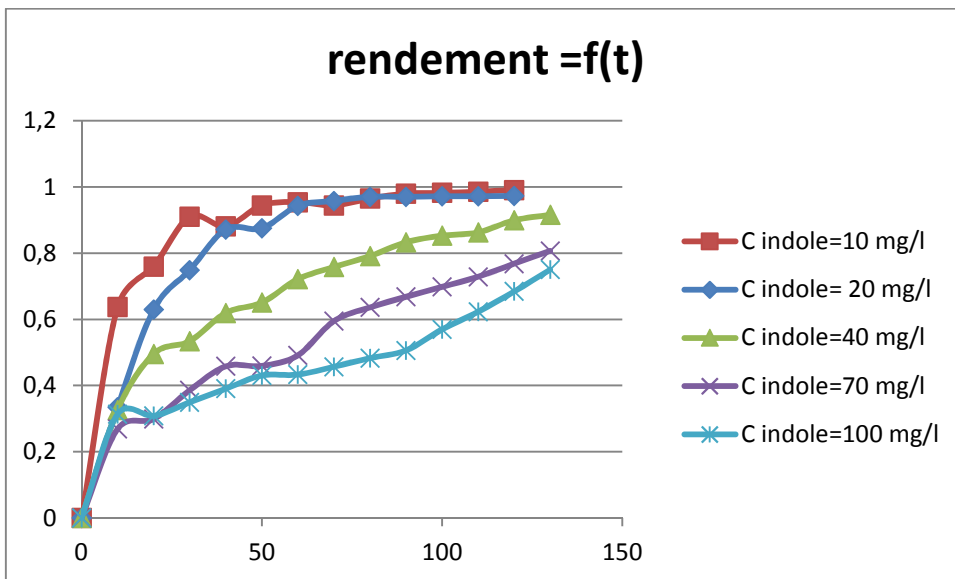


Figure4-2 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant.

IV-1-1-2-Conclusion

Dans cette expérience on conclut que la décomposition de polluant de l'indole est grande, si la concentration de polluant est petit, donc il y'a une relation inversement proportionnelle entre la concentration et la décomposition de polluant ce qu'il produit un rendement élevée si le

polluant est petit donc il y'a une relation inversement proportionnelle entre le rendement est la concentration de polluant.

IV-1-2-Effet de catalyseur oxyde de zinc

La vitesse de dégradation photocatalytique est directement dépendante de la quantité du catalyseur dans le domaine des faibles concentrations. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. la concentration optimale dépend de la géométrie du photo-réacteur et des conditions de travail.(54)

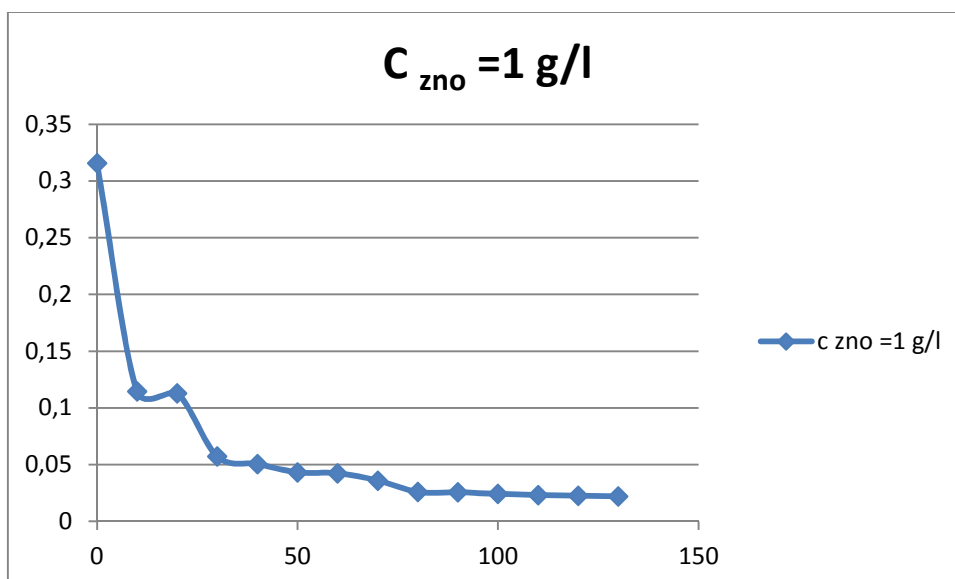
IV-1-2-1-Explications de la 2^{ème} expérience

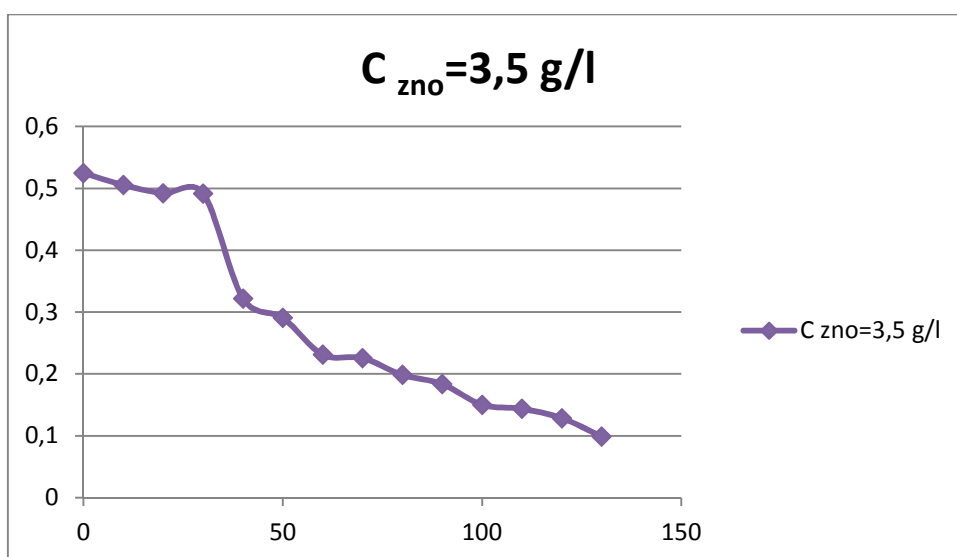
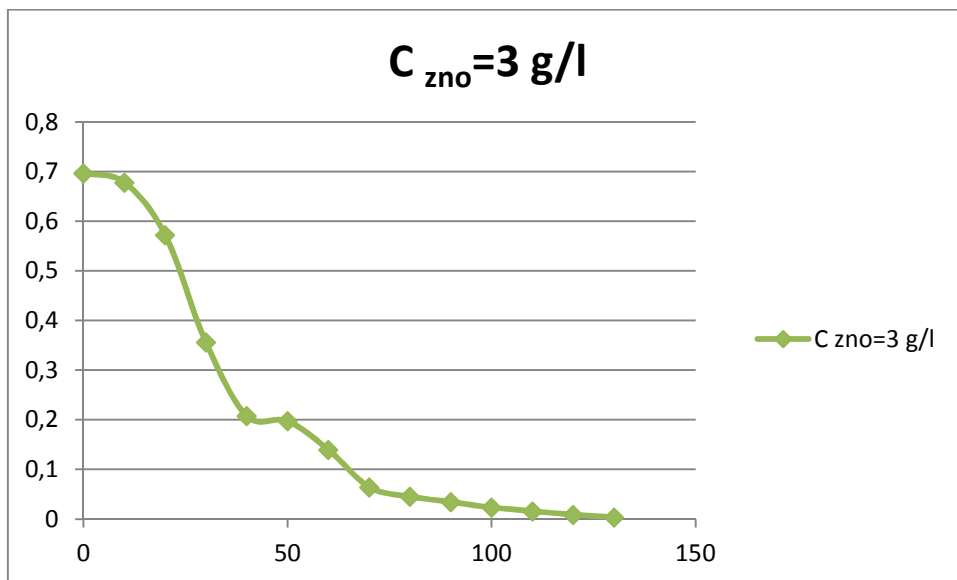
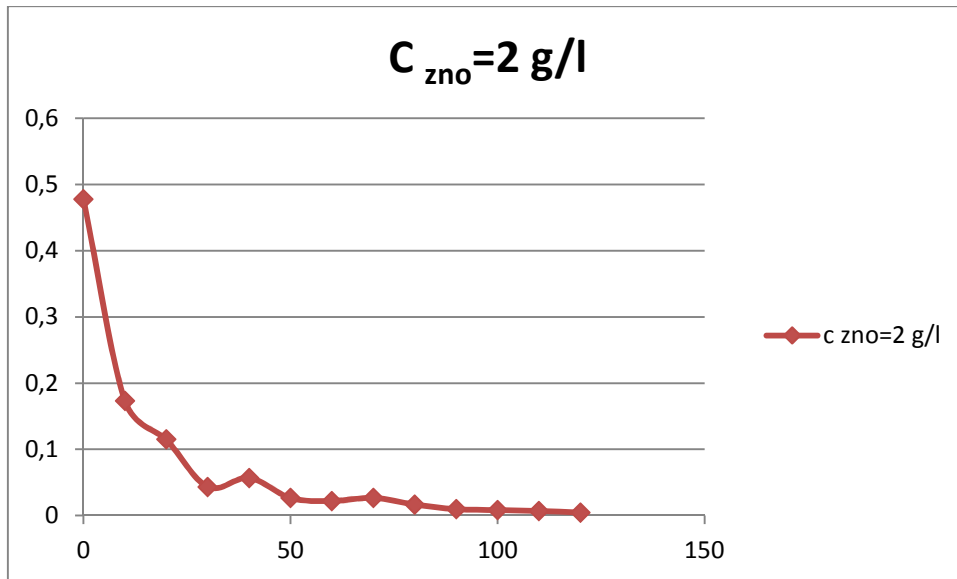
D'après le meilleur rendement qu'on a trouvé à la première expérience on va l'utiliser également à la deuxième expérience. A la première expérience on a prouvé que le meilleur rendement de concentration était $C_{indole} = 10 \text{ mg/l}$.

Donc on met 1,2 L de l'eau distillée avec polluant indole qui y'a une concentration de $C_{indole} = 10 \text{ mg/l}$ avec un changement des concentrations de catalyseur.

On a fait $C_{ZnO} = 1 \text{ g/l}$, $C_{ZnO} = 2 \text{ g/l}$, $C_{ZnO} = 3 \text{ g/l}$, $C_{ZnO} = 3,5 \text{ g/l}$, $C_{ZnO} = 4 \text{ g/l}$. On mélange ces matières pendant 30 min avec l'agitateur et on mesure l'absorbance de solution pendant 20 min ,25min et 30min pour vérifier la stabilité de solution, après on met le mélange dans le réacteur avec des influant, la température, le débit d'air, ultra-violet, sachant que $T = 20^\circ\text{C}$, $Q_{air} = 1\text{L/min}$, $UV = 24 \text{ watt}$, et dans chaque 10 min on met l'échantillon dans la centrifugeuse pendant 3 min et de 1500 tr/min après on met le prélèvement dans la cuve pour mesure l'absorbance avec le spectrophotomètre .

Les différents absorbance sont résumés dans les figures suivantes:





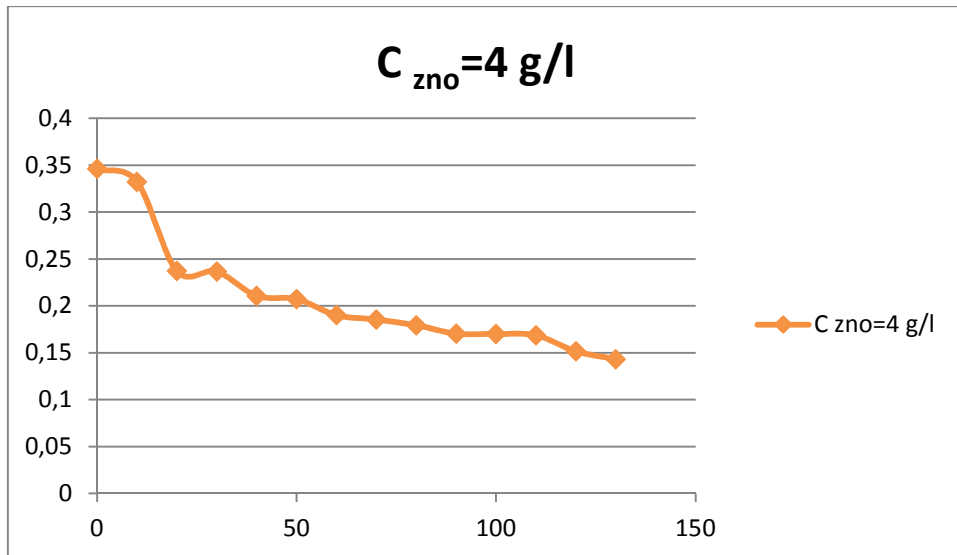


Figure4-3 : variation des absorbances en fonction du temps d'effet de la concentration de catalyseur

On a distingué ce rendement :

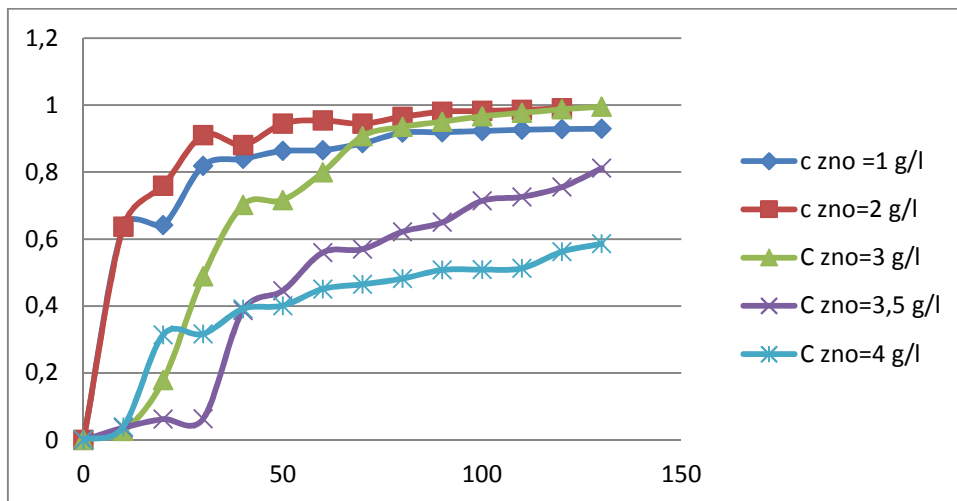


Figure4- 4 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant

IV-1-2-2-Conclusion

Dans cette expérience on a prouvé que l'effet de catalyseur est adéquate pour que le polluant est décomposé avec le meilleur rendement est de $C_{ZnO}=3$ g/l. on observe que le rendement est augmenté entre 1 g/l jusqu'à 3 g/l est diminué entre 3.5g/l est 4 g/l.

IV-1-3-Effet de la température en photocatalyse

Les systèmes photocatalytiques ne nécessitent pas de chauffage et fonctionnent à température ambiante à cause de l'activité photonique. L'énergie d'activation réelle est nulle, tandis que

l'énergie d'activation apparente est souvent très faible (quelques kJ mol^{-1}) dans la gamme de température moyenne (entre 20 et 80°C). Toutefois, à de très basses températures (inférieures à 0°C), l'énergie d'activation apparente augmente.

Lorsque la température augmente de plus de 80°C et s'approche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption des réactifs est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante. En conséquence, l'activité diminue et l'énergie d'activation apparente devient négative. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80°C . Signalent qu'une très faible dépendance de la température sur l'efficacité de dégradation est observée dans la gamme de température allant de 15 à 60°C . L'absence de chauffage est attrayante pour les réactions photocatalytiques réalisées en présence de TiO_2 non dopé dans les milieux aqueux et notamment pour la purification photocatalytique de l'eau pour des gains énergétiques. La variation de la température au cours de la photocatalyse des colorants azoïques (MRSS, BS, AR183 et ORII) est très petite soit un $\Delta T = 6^\circ\text{C}$. L'augmentation de la température de la solution est due à l'exposition directe de la solution aux lampes UV (PL-L24W/10/4P) et la recirculation via une pompe. Cette augmentation de température a un effet négligeable sur la cinétique photocatalytique. Il est également nécessaire de tenir compte du fait que la solubilité de l'oxygène diminue avec une forte augmentation de la température, affectant ainsi la cinétique réactionnelle. Nous rappelons que la présence de l'oxygène est primordiale dans les réactions photocatalytiques puisque il joue le rôle de piègeur d'électrons. (55)

IV-1-3-1-Explications de la 3^{ème} expérience :

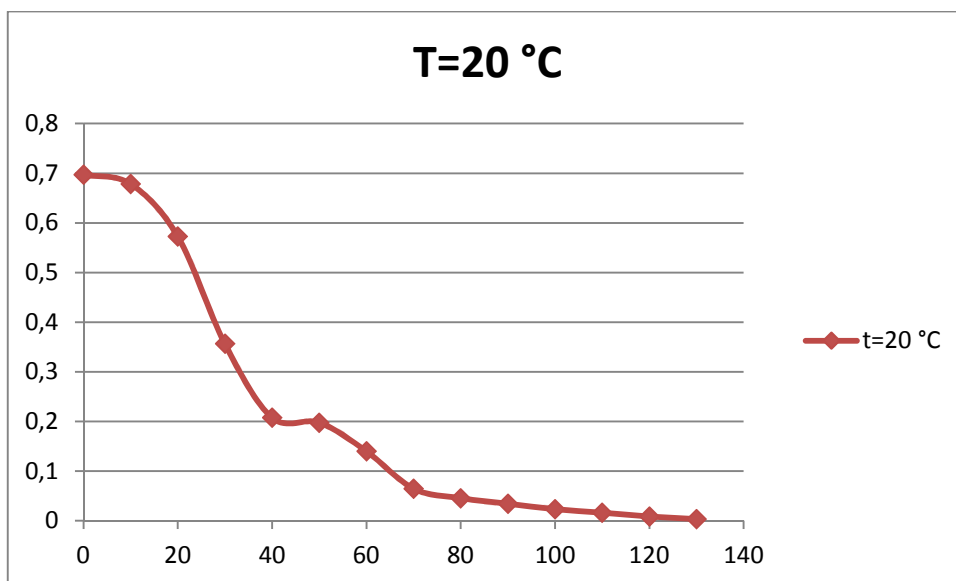
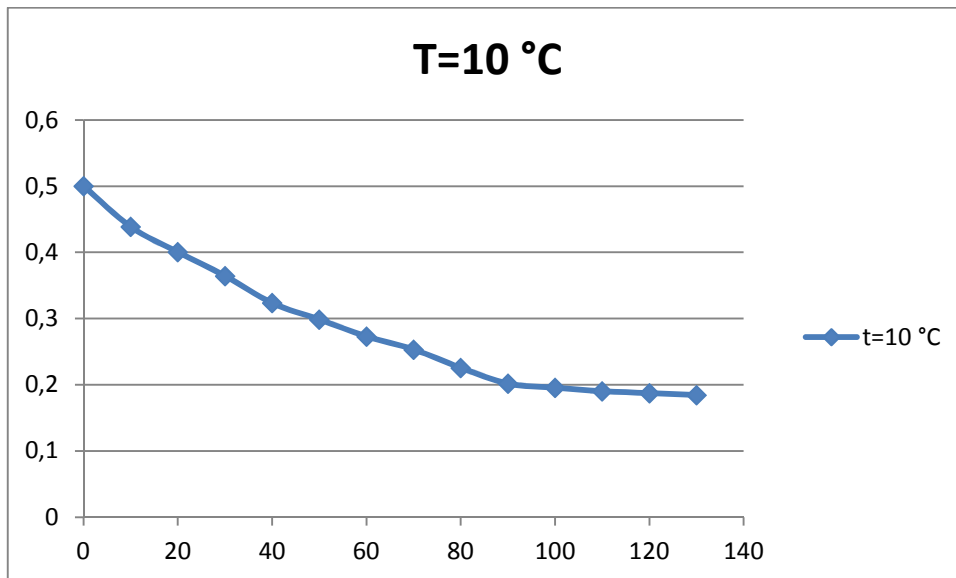
D'après le meilleur rendement qu'on a trouvé à la première et à la deuxième expérience on va l'utiliser également à la troisième expérience. A la première expérience on a prouvé que le meilleur rendement de concentration de l'indole était $C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/l}$ et pour la deuxième le meilleur rendement de concentration d'oxyde de zinc était de $C_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g/l}$.

Donc on met 1,2 L de l'eau distillée avec polluant indole qui y'a une concentration de $C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/l}$ et de concentration de oxyde de zinc et $C_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g/l}$ avec et on fait des changements des température = 10°C , $T = 20^\circ\text{C}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $T = 50^\circ\text{C}$

On a fait $C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g/l}$. on mélanger ces deux matières pendant 30 min avec l'agitateur et on mesure l'absorbance de solution pondant 20 min, 25min et 30min pour vérifier la stabilité de solution, après on met le mélange dans l'appareil avec des changements de température ($T = 10^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $T = 50^\circ\text{C}$), le débit d'air, ultra-violet, sachant que $Q_{\text{air}} = 1 \text{ L/min}$, $UV = 24 \text{ watt}$, et dans chaque 10 min on met 5ml dans le centrifugeur

pendant 3 min et de 1500 tr/min après on met 5ml dans la cuve pour mesure l'absorbance avec le spectrophotomètre .

Les différent absorbance sont résumé dans les figures suivantes:



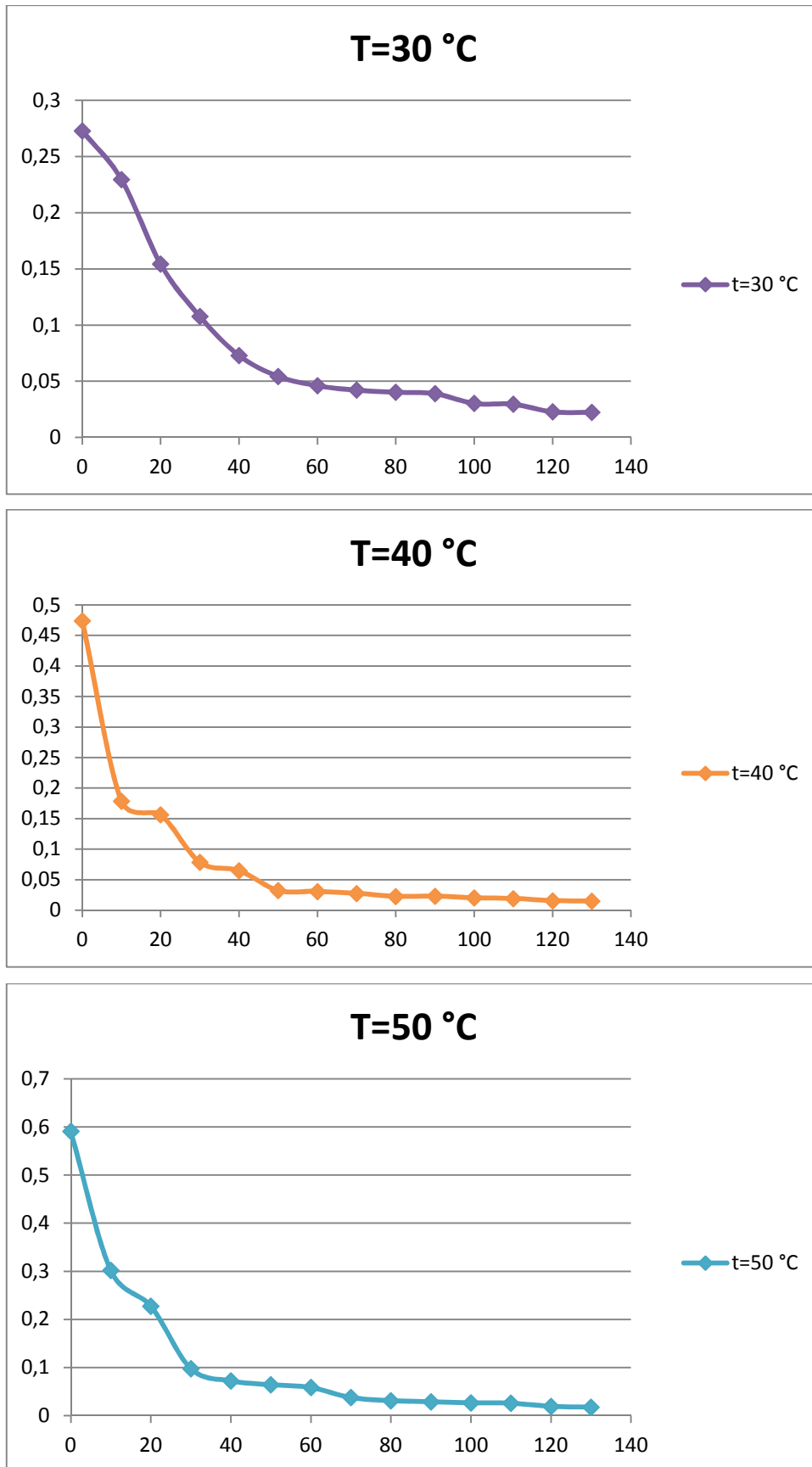


Figure4- 5 : variation des absorbances en fonction du temps d'effet de la température.

On a distingué ce rendement :

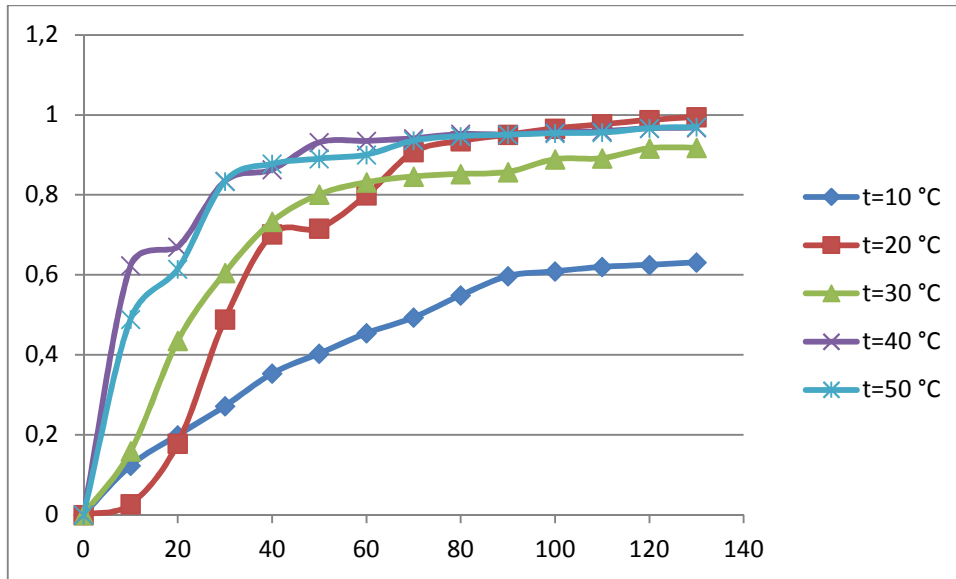


Figure4-6 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la température.

IV-1-3-2-Conclusion :

Dans cette expérience on conclut que l'effet de la température est convenable pour que le polluant est décomposé dans le meilleur rendement et avec une température est de $T=20\text{ °C}$. Sachant que le meilleur rendement varie entre 20 °C et 50 °C dans notre expérience.

IV-1-4-Effet du débit d'air :

La concentration en oxygène dissous joue un rôle essentiel dans le procédé photocatalytique : l'oxygéné réagit avec les électrons photo générés évitant ainsi leur recombinaison (particulièrement à forte intensité) c'est l'étape lente du processus photocatalytique, participe directement à l'oxydation et en particulier à la minéralisation des composés organiques par la génération d'espèces radicalaires.(56)

IV-1-4-1-Explication de la 4^{ème} l'expérience :

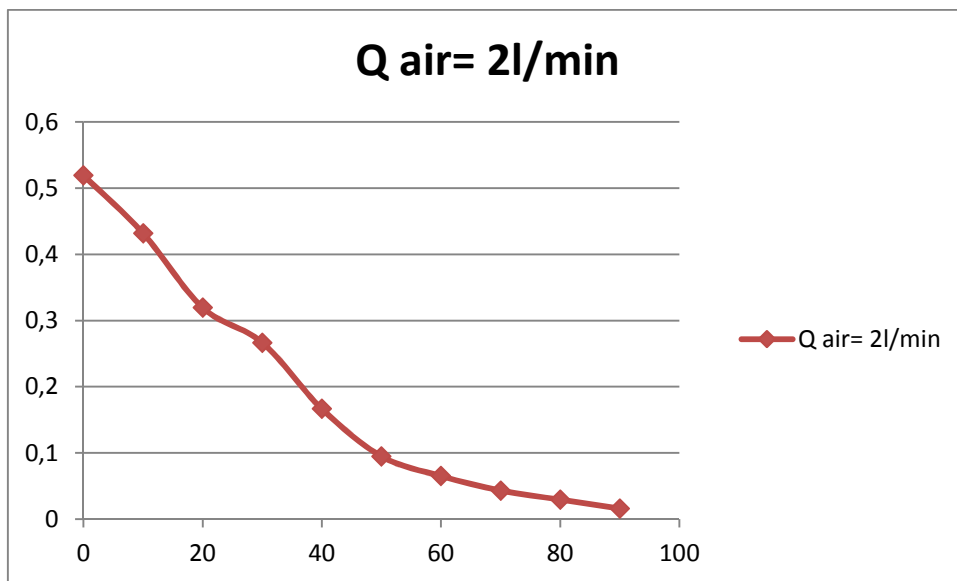
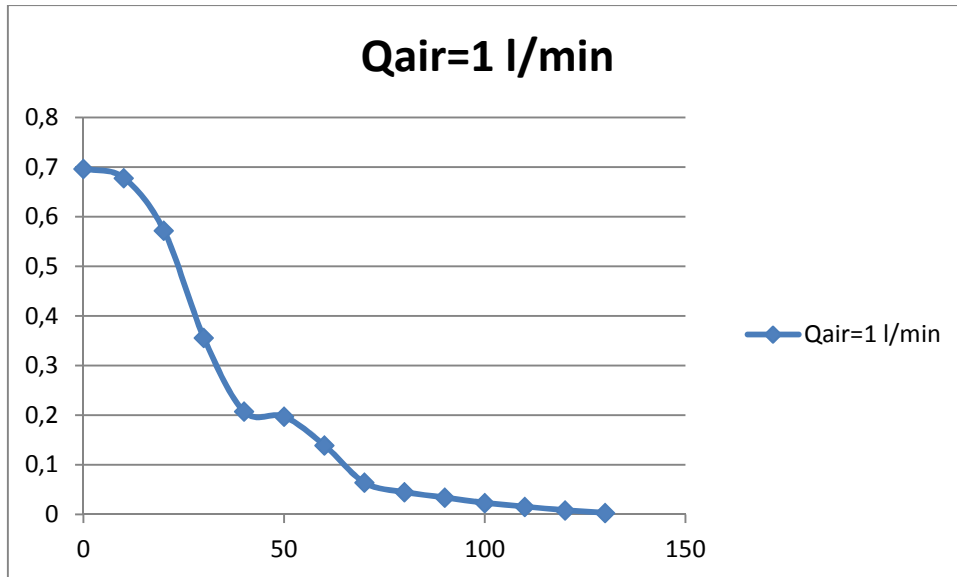
D'après les trois premières expériences on choisit le meilleur rendement de la concentration de polluant et de catalyseur et aussi la température pour que le polluant décompose le rendement conforme c'est $C_{\text{indole}}=10\text{ mg/l}$ et $C_{\text{ZnO}}=3\text{ g/l}$ et $T=20\text{ °C}$.

Donc on met 1,2 L de l'eau distillée avec polluant indole qui y'a une concentration de $C_{\text{indole}}=10\text{ mg/l}$ et de concentration de oxyde de zinc et $C_{\text{ZnO}}=3\text{ g/l}$ avec et on fait des changements des débits d'air. $Q_{\text{air}}=1\text{ l/min}$, $Q_{\text{air}}=2\text{ l/min}$, $Q_{\text{air}}=3\text{ l/min}$, $Q_{\text{air}}=4\text{ l/min}$.

On a fait $C_{\text{indole}}=10\text{ mg/l}$, $C_{\text{ZnO}}=3\text{ g/l}$. on a mélangé ces deux matières pendant 30 min avec l'agitateur et on mesure l'absorbance de solution pondant 20 min, 25min et 30min pour

vérifier la stabilité de solution, après on met le mélange dans l'appareil avec des changements de débit d'air ($Q_{air}=1$ l/min , $Q_{air}=2$ l/min , $Q_{air}=3$ l/min , $Q_{air}=4$ l/min.), sachant que UV=24 watt, et dans chaque 10 min on met 5ml dans le centrifugeur pendant 3 min et de 1500 tr/min après on met 45ml dans la cuve pour mesurer l'absorbance avec le spectrophotomètre .

Après on a distingué ces résultats :



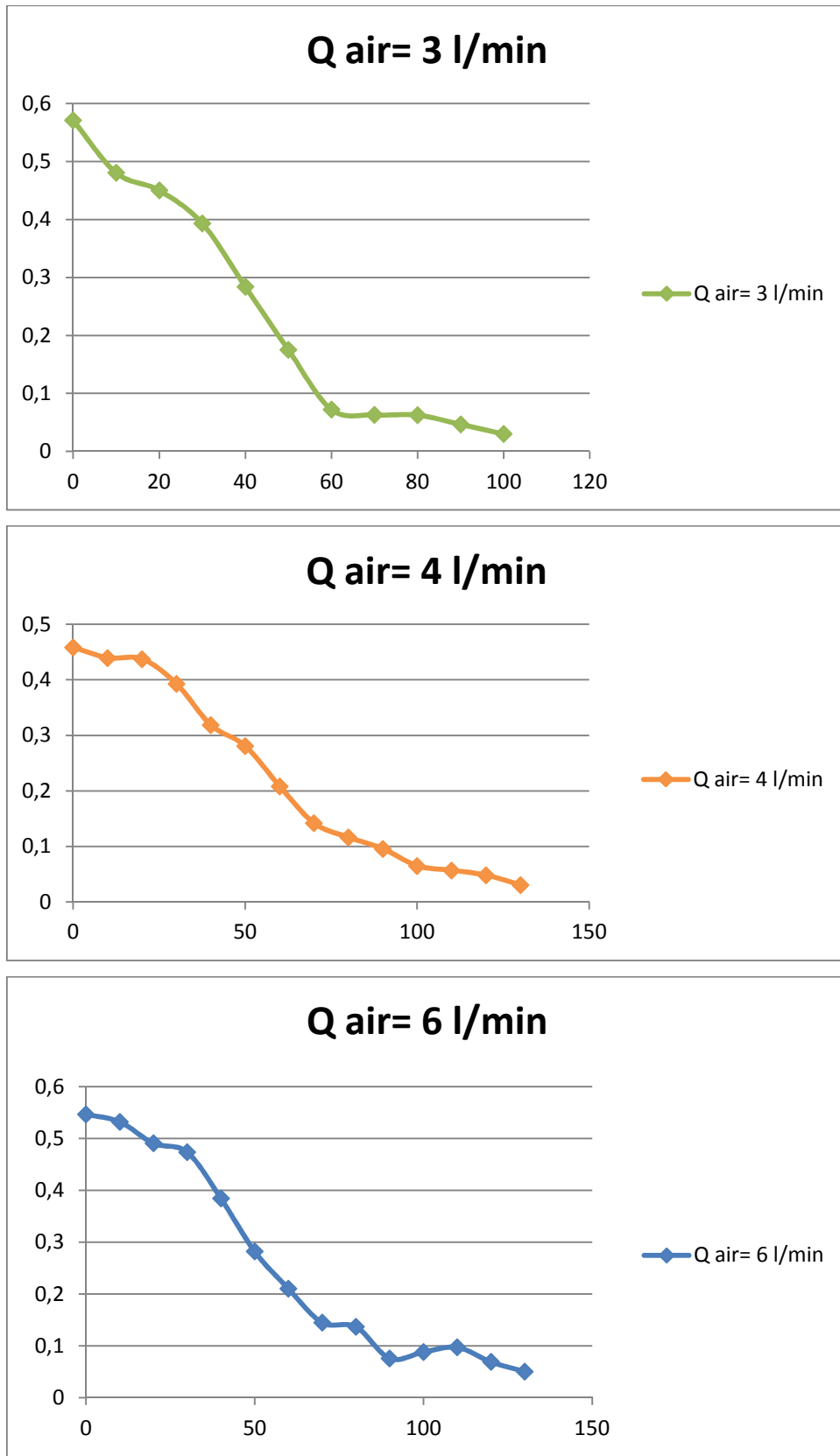


Figure4 -7 : variation des absorbances en fonction du temps d'effet du débit d'air

On a distingué rendement :

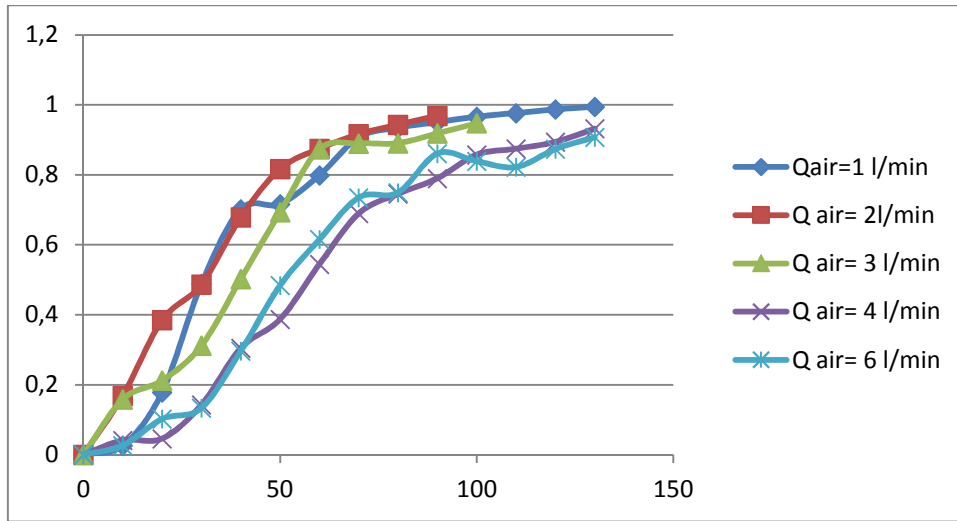


Figure4-8 : variation des rendements en fonction du temps d'effet du débit d'air

IV-1-4-2-Conclusion :

Dans cette expérience on conclut que l'effet de débit d'air est adéquate pour que le polluant décompose avec le meilleur rendement de débit d'air $Q_{air} = 1$ l/min.

IV-2-Pour le deuxième réacteur

IV-2-1- La cinétique de dégradation de 10 µL/L :

Dans les expériences 1 et 2, nous avons une solution composée de 1000 ml d'eau distillée mélangée à 10 µL de para-crésol. L'objectif de ces expériences est de suivre la cinétique de dégradation tout en variant la concentration du catalyseur (pour les expériences N° 1, 2).

IV-2-1-1-L'influence de la concentration en catalyseur :

Cette expérience nous montrons l'influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation de 10 µL/L de para-crésol. Le tableau ci-dessous donne les différentes concentrations utilisées ainsi que la valeur de chaque paramètre entrant dans le processus photocatalytique.

Volume de la solution	1000 ml
Concentration du polluant	10 µL/L
Concentrations du catalyseur	C1= 0,5 g/L C3= 3.5 g/L

Tableau4- 1 : Valeurs des différents paramètres des expériences 1 et 2.

IV-2-1-2-Expérience N°1 : Concentration du catalyseur $C_{ZnO} = 0.5$ g/L

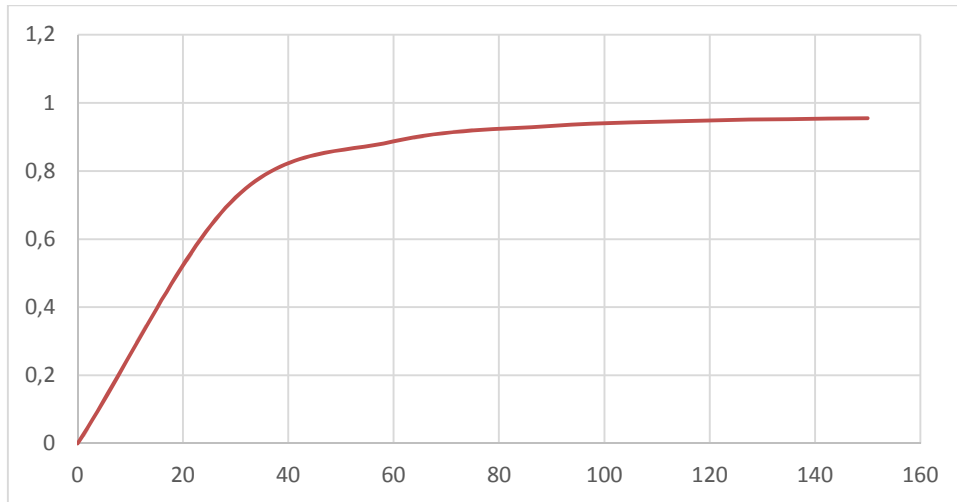


Figure4-9 : Variation du rendement de dégradation pour 10µL/L de para-crésol et $C_{ZnO} = 0.5$ g/l

T (min)	Cond	TDS	O₂	Ph
0	28	14,1	0,85	7,7
30	42,3	21,5	1,89	7,7
60	54,7	27,6	3,31	7,69
90	59,3	29,7	2,89	7,7
120	60,6	30,7	3,38	7,5
150	59,4	30	3,06	7,74
180	62,2	31,1	2,92	7,73

Tableau 4-2 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 10µL/L de para-crésol et $C_{ZnO} = 0,5$ g/L.

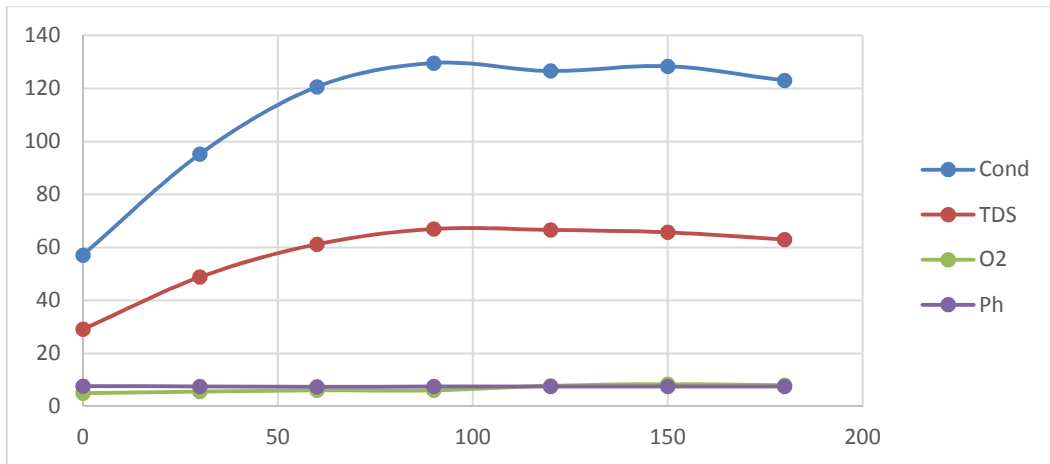


Figure 4-10 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour $10\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{\text{ZnO}} = 0,5\text{g/L}$.

Discussion :

Selon la courbe $\text{Rend} = f(T)$, nous constatons une faible évolution du rendement de $T = 0$ à $T = 30$ min où la variation est de 72,23%. A partir de $T = 40$ min, la vitesse de dégradation augmente graduellement pour atteindre un rendement de 88,68% à $T = 60$ min. A $T = 90$ min, un taux de 93,21% de la concentration initiale en para-crésol a été éliminé. La cinétique du processus photocatalytique dans cette expérience suit une vitesse de dégradation lente à partir de $T = 120$ min pour atteindre un rendement de 95,51% à la fin de l'expérience ($T = 150$ min).

Les deux courbes $\text{Cond} = f(T)$ et $\text{TDS} = f(T)$ qui nous donnent une indication globale sur la minéralisation de la solution et la mesure de la concentration des espèces ioniques ont la même allure.

Les valeurs du pH dans cette expérience sont comprises dans l'intervalle] 7 ; 8 [, c'est-à-dire dans la zone de pH neutre.

La courbe de l'oxygène dissous ($\text{O}_2 = f(T)$) montre une légère variation de celui-ci au cours de l'expérience surtout dans les 30 premières minutes ce qui a provoqué un ralentissement de la dégradation.

IV-2-1-3-Expérience N°2 : Concentration du catalyseur $C_{ZnO} = 3.5$ g/L

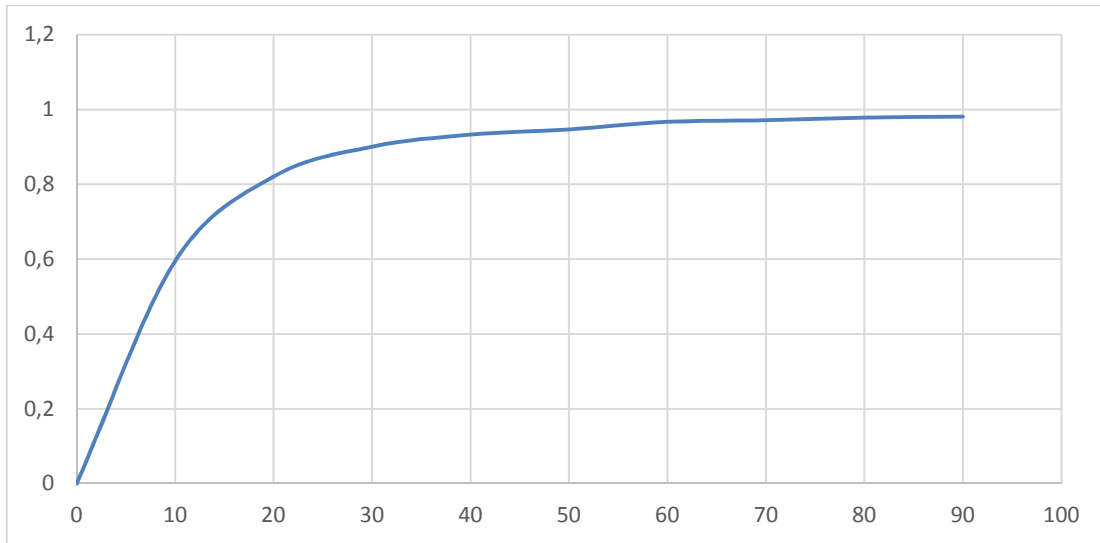


Figure4-11 : Variation du rendement de dégradation pour $10\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{ZnO} = 3.5\text{g/L}$.

T (min)	Cond	TDS	O₂	Ph
0	16,1	8,1	6,4	7,8
30	35	17,8	5,09	7,8
60	45,4	23	5,95	7,75
90	45,8	23,6	6,61	7,6
120	45,2	22,8	6,98	7,7
150	44,6	22,6	6,88	7,75
180	43,7	21,7	6,78	7,75

Tableau4- 3 : Les principaux paramètres de la dégradation pour $10\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{ZnO} = 3,5\text{g/L}$.

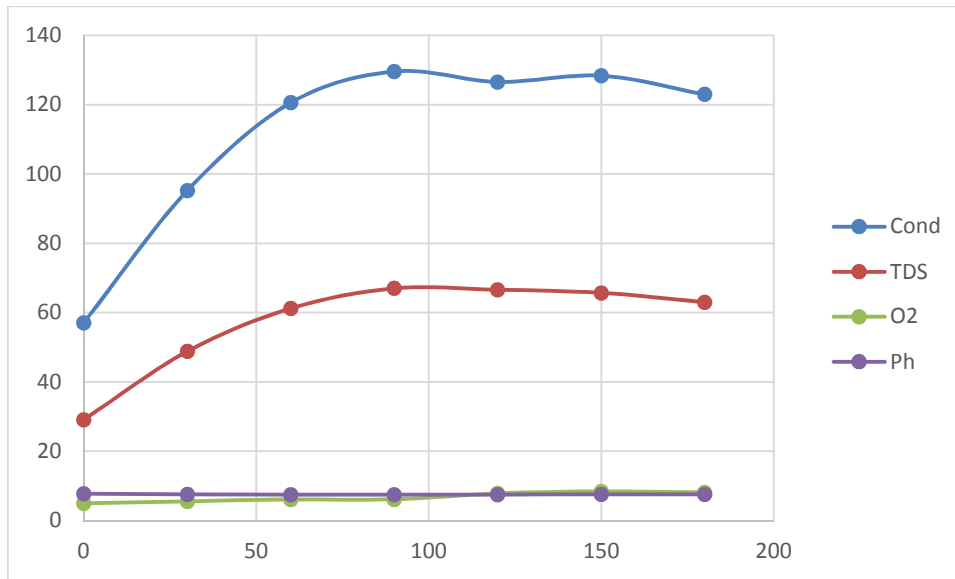


Figure4-12 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour $10\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{\text{ZnO}} = 3,5\text{g/L}$.

Discussion :

Dans cette expérience la vitesse de dégradation a augmenté brusquement et le rendement atteint 90 % au bout de 30 minutes. Puis, à partir de $T = 40$ min jusqu'à $T = 150$ min la dégradation s'est effectuée avec une vitesse qui varie de façon lente. A la fin de l'expérience (à $T = 150$ min) nous avons obtenu un rendement de 98,04%.

L'allure des deux courbes : $\text{Cond} = f(T)$ et $\text{TDS} = f(T)$ est la même. Ces courbes nous donnent une indication globale sur la minéralisation de la solution et la mesure de la concentration des espèces ioniques.

Les valeurs du pH dans cette expérience sont comprises dans l'intervalle] 7 ; 8[, c'est-à-dire dans la zone de pH neutre.

La courbe de l'oxygène dissous ($\text{O}_2 = f(T)$) montre une légère variation de celui-ci au cours de l'expérience puisque le débit d'air est constant. Bien que l'oxygène dissous a joué un rôle essentiel dans cette expérience mais la dégradation totale du polluant n'a pas aboutie et le rendement a été de 98,04%.

IV-2-2- La cinétique de dégradation de $60\mu\text{L/L}$:

Dans les expériences 3 et 4, nous avons une solution composée de 1000 ml d'eau distillée mélangée à $60\mu\text{L}$ de para-crésol. L'objectif de ces expériences est de suivre la cinétique de dégradation tout en variant la concentration du catalyseur (pour les expériences N° 3, 4).

IV-2-2-1L'influence de la concentration de catalyseur :

Cette expérience nous montrons l'influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation de 60 µL/L de para-crésol. Le tableau ci-dessous donne les différentes concentrations utilisées ainsi que la valeur de chaque paramètre entrant dans le Processus photocatalytique.

Volume de la solution	1000 ml
Concentration du polluant	60 µL/L
Concentrations du catalyseur	C_{ZnO}= 0.5 g/L C_{ZnO}= 3.5 g/L

Tableau4- 4 : « Valeurs des différents paramètres des expériences 3 et 4 »

IV-2-2-2-Expérience N°3 : Concentration du catalyseur C_{ZnO}= 0.5 g/L

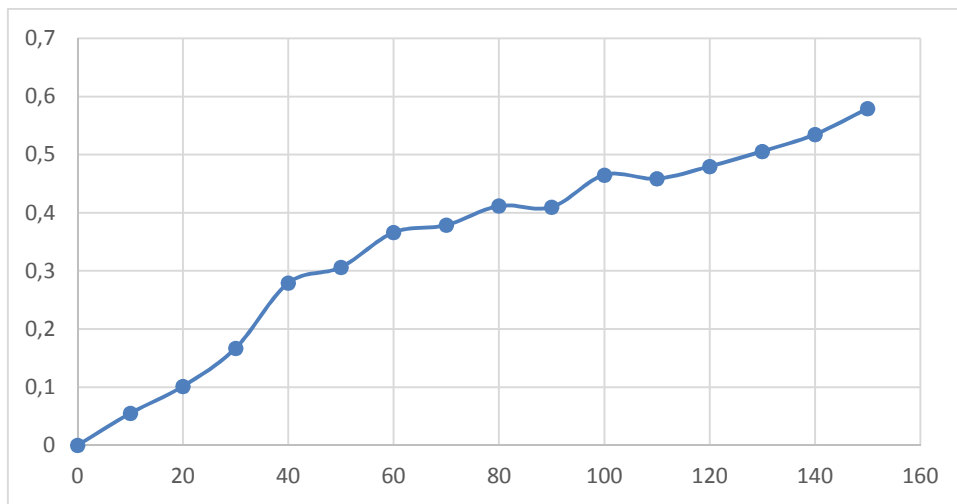


Figure4-13: Variation du rendement de dégradation pour 60µL/L de para-crésol et C_{ZnO}=0.5g/L.

T (min)	Cond	TDS	O ₂	Ph
0	80.8	42	22.5	7.53
30	95.7	49.8	13.6	7.65
60	111.2	58.7	16.18	7.5
90	124.4	64.4	13.82	7.58
120	126.5	66.1	14.57	7.56
150	127	66.2	15.14	7.51
180	121.4	64.2	7.88	7.47

Tableau4- 5 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 60µL/L de para-crésol et C_{para-crésol}=0.5 g/L .

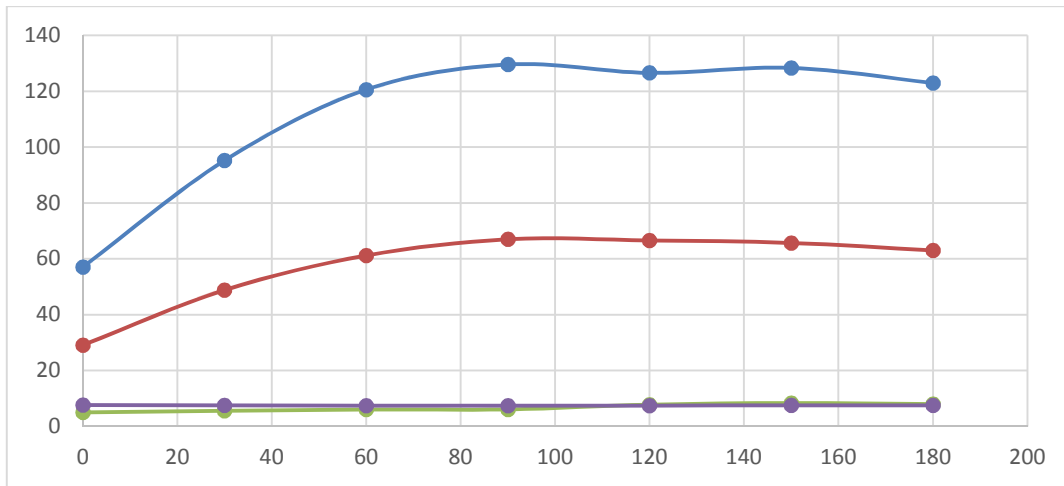


Figure4- 14 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour $60\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{\text{ZnO}}=0.5\text{g/l}$.

Discussion :

Selon la courbe $\text{Rend}=f(T)$, nous constatons une faible variation du rendement de $T=0$ à $T=30$ min où la concentration initiale en polluant n'a diminué que de 16.7%. A partir de $T=40$ min, la vitesse de dégradation augmente jusqu'à $T=120$ min où le rendement est de 47.7%. , la dégradation enregistre des variations légères et le rendement a atteint 57.53% à la fin de l'expérience.

Les deux courbes $\text{Cond}=f(T)$ et $\text{TDS}=f(T)$ qui nous donnent une indication globale sur la minéralisation de la solution et la mesure de la concentration des espèces ioniques ont la même allure. La minéralisation selon la courbe $\text{Cond}=f(T)$ est parfois faible parfois très faible au cours du temps, quant à la concentration en espèce ionique elle enregistre des variations conséquentes tout au long de l'expérience.

Les valeurs du pH dans cette expérience sont comprises dans l'intervalle] 7 ; 8 [, c'est-à dire dans la zone de pH neutre.

Malgré un apport important en oxygène, la dégradation n'a pas totalement aboutie même au bout de 150 minutes d'irradiation. La courbe de l'oxygène dissous ($\text{O}_2=f(T)$) montre une importante variation de celui-ci du début (22,5 g/L) à la fin de l'expérience (7,88 g/L).

IV-2-2-3-Expérience N°4 : Concentration du catalyseur $C_{ZnO}= 3.5$ g/L

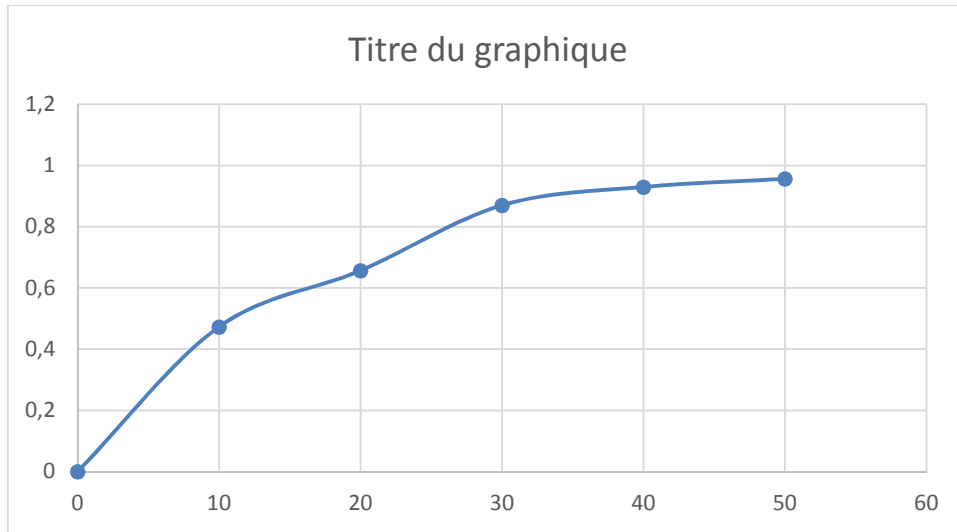


Figure4- 15 : Variation du rendement de dégradation pour 60µL/L de para-crésol et $C_{ZnO}=3.5$ g/L.

T (min)	Cond	TDS	O₂	Ph
0	57,1	29,1	4,96	7,68
30	95,2	48,8	5,54	7,51
60	120,6	61,2	6,06	7,45
90	129,6	67	6,09	7,48
120	126,6	66,6	7,81	7,47
150	128,4	65,7	8,38	7,55
180	123	63	8,05	7,52

Tableau-4- 6 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 60µL/L de para-crésol et $C_{para-crisol}=3.5$ g/L .

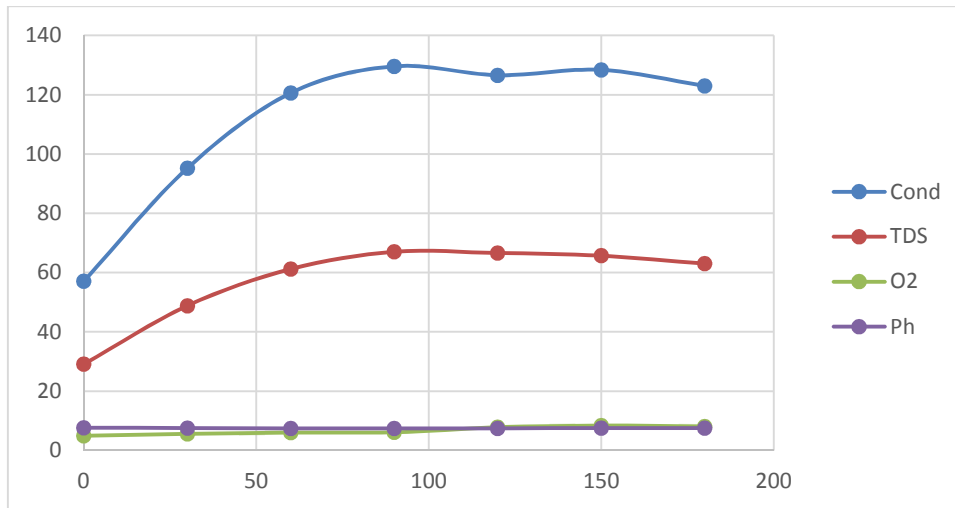


Figure 4-16 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour $60\mu\text{L/L}$ de *para*-crésol et $C_{\text{ZnO}}=3.5\text{g/l}$.

Discussion :

Dans cette expérience nous remarquons une augmentation brusque du rendement durant les 30 premières minutes et de 47.31%. La vitesse de dégradation augmente de façon rapide entre $T=40$ min et $T=90$ min et la concentration initiale du polluant a diminué de 75,54% à $T=90$ min. la dégradation est de 98,97% à $T=150$ min.

L'allure des deux courbes : $\text{Cond}=f(T)$ et $\text{TDS}=f(T)$ est la même, la minéralisation et la concentration en espèces ioniques dans la solution sont faibles.

Les valeurs du pH dans cette expérience sont comprises dans l'intervalle] 7, 8[, c'est-à-dire dans la zone de pH neutre.

La courbe de l'oxygène dissous ($\text{O}_2=f(T)$) montre une légère variation de celui-ci au cours de l'expérience puisque le débit d'air est constant.

CONCLUSION GENERALE :

Dans les expériences réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé de photocatalyse est efficace pour la décomposition des polluants organiques aux milieux aqueux. Ces expériences ont été appliquées à la dégradation, en milieu aqueux, d'un polluant de la famille des phénols, en l'occurrence de l'indole est le para-crésol. Cette dégradation est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ce procédé pour l'élimination de la pollution organique et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, à savoir : la concentration de catalyseur, la température et le débit d'air.

Le procédé de photocatalyse on l'utilise dans les zones industrielles et sahariennes pour l'élimination et la dégradation des matières organique pour produire de l'eau valide pour l'irrigation.

La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. La dégradation de polluant organique indole est para-crésol est en présence de catalyseur ZnO. La concentration de catalyseur doit être suffisante pour absorber un maximum de polluant, la concentration optimum de ZnO pour la dégradation d'un 10 mg/l de l'indole par le procédé de la photocatalyse est de 3 g/l.

La température est un paramètre très important pour la dégradation de polluant organique, lorsque la température est élevée l'oxygène dessous est diminué ainsi que l'oxydation de catalyseur. Dans notre expérience en détermine que la température optimale varie entre 20 °C et 50°C.

L'oxygéné dessous joue un rôle très important pour les réactions oxydatives dans les procédés photo-dégradation, elle est étudié par la variation du débit d'air qui accroît la concentration de l'oxygène dissous dans la solution, ce qui y donne l'accélération du réaction, lorsque le débit d'air est élevé il provoque des flux d'électrons ce qui conduis a la diminution de taux de dégradation, en déduit que la valeur optimal de débit d'air est de 2l/min.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

1. **Helali, Sihem.** application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologique dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle. Lyon : s.n., 2012.
2. **D.GAUJOUS.** La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire. Paris : TECHNIQUE ET DOCUMENTATION-LAVOISIER, 1995.
3. **A. GAID.** Epuration biologique des eaux usées urbaines . Alger : Tom I ED, 1984.
4. **NUER, J. P. BECHAC-P. BOUTIN-B. MERCIER-P.** Traitement des eaux usées. Paris : EYROLLES, 1984. 75005.
5. **DEGREMONT.** Mémento technique de l'eau. Paris : Technique et document, 1979-1989.
6. **H. MONCHY, 1978.** Mémento d'assainissement. Paris : EYROLLES, 1978.
7. **SCHULHOF, L. DIVET et P.** Traitement des eaux . s.l. : Que sais-je ?
8. **STANKOVIC, SOLENE MOULIN ET DAVID ROZEN-RECHELS ET MILENA.** traitement des eaux usées. Paris : Environnement Revercha and Tacheng Institute, 2013.
9. **FRANCOIS ZAVISKA, PATRICK DROGUI, GUY MERCIER ET JEAN-FRANCOIS BLAIS, 2009.** advanced oxydation processes for water and wastewaters treatment. Québec : Université du Québec, 2009.
10. **WEISS, ELSA.** étude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore. Toulouse : Université Paul Sabatier-Toulouse 3, 2006.
11. **BELLON, PR ALIAN BOTT ET LAURENCE.** pollution de biogéotoxicologie mutagénèse environnementale. 2004 : s.n.
12. **Vilaginés, Roland.** EAU, ENVIRONNEMENT ET SANTE PUBLIQUE (introduction à l'hydrologie). Paris : s.n.
13. **Echenfelder, W. W.** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Paris : Techniques et documentations (Lavoisier), 1982.
14. **GUERREE, C. GOMMELLA et H.** Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales. Paris : Ed. EYROLLES , 1983.

15. LES CONFERENCES PROFESSIONNELLES de l'agence de l'eau Artois – Picardie.

Mardi 30 mars 1993.

16. **EIHTASH, MOAMER**.purification des eaux polluées par du phénol dance un per tracteur a disques tournants thèse doctorat . INSA ROUEN : s.n., 2011 .

17. **CHEBIRA, ARRIS SIHEM EPOUSE**.etude experementale de liminitation de polluant organique et inorganique par absorption sur desous produit céréales thèse doctorat. 2008.

18. **nawal, amraoui zahia et ikhhlef**.etude cénitique et comparative d'absorbtion de phenol surdeux carbone actif industriel mémoire de fin d'étude d'ingenieur . bejaia : université de bejaia, 2005.

19. <http://www.ecologie.gouv.fr>. [En ligne]

20. **Glaze, W.H**.drinking water treatment with ozone. s.l. : environmental science and technology, 1987. 224-230.

21. **K.azrague, S.W.osterhus,J.G.biomorgi**.degradation of PCBA by catalic ozonation in natural water. s.l. : water science and technology 59, 2009. 1209-1217.

22. **R.andreozzi, V.caprio,A.insola,R.marotta**.advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,. s.l. : catalysis today 53, 1999. 51-59.

23. **C.renz**.lichtreaktionen der oxyde des titans,cers und der erdsauren. s.l. : helvetica chimica acta 4, 1921. 961-968.

24. **E.keidel**.die beeinflusung der lichtecheit von teerfarblacken durch titanweiss [influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar days]. s.l. : farben zeitung 34, 1929. 1242-1243.

25. **W. Doerffler, K. Hauffe**.Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxidesurfaces,. s.l. : Journal of Catalysis 3 , 1964. 156-170..

26. **M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner**. s.l. : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 270C, 1970. 138-141.

27. **M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner**.Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins. s.l. : Chemical Technology 1, 1971. 680-686.

28. **A. Fujishima, K. Honda.**Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. s.l. : Nature 238, 1972. 37-38..
29. **M.A. Fox, M.J. Chen.**Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders. s.l. : Journal of the American Chemical Society 105, 1983. 4497-4499..
30. **A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramovic, S. Korom, D. Pericin.**Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO₂. s.l. : Journal of Photochemistry and photobiology Chemistry 160, 2003. 195-201.
31. **T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka.**Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci. s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 14, 1992. 369-379..
32. **T. Ibusuki, K. Takeuchi.**Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis. s.l. : Journal of Molecular Catalysis 88, 1994. 93-102.
33. **T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi.**Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 244, 2006. 160-167..
34. **J.S. Hubbard, J.P. Hardy, G.E. Voecks, E.E. Golub.**Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products. s.l. : Journal of Molecular Evolution 2 , 1973. 149-166..
35. **Millet, M.L'**oxygène et les radicaux libres (1repartie). s.l. : Bios 23, 1992. 67-70.
36. **C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis.**Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment . s.l. : Water Research 28, 1994. 887-893.
37. **D. Swiatla-Wojcik, G.V. Buxton,**Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300 degree. s.l. : The Journal of Physical Chemistry 99, 1995. 11464-11471.
38. **Y.S. Jung, W.T. Lim, P. Joo-Yang, K. Young-Hun.**Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation . s.l. : Environmental technology 30, 2009. 183-190.
39. **Leifer, A.**The kinetics of environmental aquatic photochemistry. s.l. : theory and practice Crystal Research and Technology 24 , 1989. 732-732.

40. **G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross**, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot$ / $\text{O}\cdot^-$) in aqueous solution, . s.l. : Journal of Physical Chemistry 17 , 1988. 513-759..
41. **Doré, M.** Chimie des oxydants et traitement des eaux. Paris, France : , Tec. Doc. Lavoisier (Éditeur), (1989). 505.
42. **J. De Laat, M. Doré, H. Suty.** Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction,. s.l. : Journal of Water Science 8 , 1995. 23-42..
43. **J. Staehelin, J. Hoigné.** Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide,. s.l. : Environmental Science & Technology 16, 1982. 676-680.
44. **Huchon, Rapha el.** Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support. lyon : s.n., 2006.
45. **G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar.** Cinétique et catalyse. Paris : Tec&Doc , Lavoisie, 1996.
46. **Huchon, Raphael.** Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support. lyon : université claudes bernard, 2006.
47. **M.A. Fox, M.T. Dulay.** Heterogeneous photocatalysis. s.l. : Chemical Review 93, 1993.
48. **Kitte, C.** Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics). Paris : 5e édition Bordas, 1983.
49. **R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley.** Journal of Solid State Chemistry, . s.l. : Volume 92, Issue 1,, (1991. 178-190.
50. **Herrmann, J.M.** Elsevier "top cited article". s.l. : Catalysis Today 53, 1999. 115-129.
51. **J.M. Herrmann, P. Pichat,** Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti. 1989. 217-250.
52. **N. Norzita, S.K. Jamaludin.** EFFECTS OF PH ON ETHANOL PHOTOCATALYTIC OXIDATION USING TiO_2 AND ZEOLITE 13X AS CATALYST. s.l. : jurnal Teknologi 43, 2005. 27-38.

53. **A.G. Rincón, C. Pulgarin.**Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection,. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental 51) , 2004. 283-302..
54. **razika, zouag.**etude de la transformation photocatalytique de deux hebercides de la famille des phenylurees en solution aqueuse. 2006.
55. **derradji, chebli.**traitement des eaux usées industrielles:degradation des colorants azoiques par un procédés intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. setif : université ferhat abbas, 2012.
56. **CAZOIR, DAVID-ALEXENDRE.**TRAITEMENT DES EAUX HUILEUSE PAR PHOTOCATALYSE HETEROGENE:application a la depollution des eau a des cale deplome de doctorat. lyon : université glaude bernard, 2011.
57. **F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais.**Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels :Application à la dégradation des polluants réfractaires, . s.l. : Revue des sciences de l'eau. 22 , 2009. 535-564..
58. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876027>. [En ligne]
59. **G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross.** Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH• /O•-) in aqueous solution, Journal of Physical Chemistry 17. 1988. 513-759.
60. **D. Swiatla-Wojcik, G.V. Buxton.** Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300 degree, The Journal of Physical Chemistry 99. 1995. 11464-11471.
61. **Y.S. Jung, W.T. Lim, P. Joo-Yang, K. Young-Hun.** Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, Environmental technology 30 . 2009. 183-190..
62. **Leifer, A. The kinetics of environmental aquatic photochemistry:** theory and practice Crystal Research and Technology 24 . 1989. 732-732..
63. **G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross,** Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution. J. phys. Chem. Ref. Data, 17, 2, **1988**, 513-759.
64. **C. Von Sonntag, H.P. Schuchmann,** Peroxyl radicals in aqueous solution. In Peroxyl radicals, ed., J. Wiley and Sons, New York, **1997**, 173-234.

65. **MERABET SMAIL, ABDELKARIM BOUZAZA, DOMINIQUE WOLBER**, 2009
Photocatalytic degradation of indole in a circulating up flow reactor by UV/TiO₂ Process influence of some operating parameters journal of Hazardous Materials
66. **G.V Samsonov**. The oxide handbook Edited 1973.
67. **U.Ozgor, Ya .I.Alivov, C.Liu , Teke, M.A.Reschikov, S.Dogan, V.Avretin, S.J.Cho, and H.Morcós**; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98. 041301(2005).
68. **Mattias Elfving**. Nanoscale Characterisation of barriers to Electron Conduction in ZnO Varistor Materials Mattias Elfving.
69. **S. Cherchour** «Contribution à la dégradation d'une molécule organique par le procédé photocatalytique (procédé d'oxydation avancée » Mémoire Ingénieur d'état, Université Béjaïa (2007).
70.) **David-Alexandre CAZOIR**. « Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : Application à la dépollution des eaux de cales » thèse doctorat, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (2011).

Résumé

Les traitements physico-chimiques et les traitements biologiques et les procédés d'oxydation avancés font partie des progrès les plus récents dans le traitement de l'eau. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui permettent l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. La dégradation de polluant organique est en présence de catalyseur. La concentration optimum de ZnO pour la dégradation d'un 10 mg/l de l'indole est de 3 g/l. L'oxygène dissous joue un rôle très important pour les réactions oxydatives dans les procédés photo-dégradation, elle est étudiée par la variation du débit d'air qui accroît la concentration de l'oxygène dissous dans la solution, lorsque le débit d'air est élevé il provoque des flux d'électrons ce qui conduit à la diminution de taux de dégradation, en déduit que la valeur optimal de débit d'air est de 2l/min.

Mots clés: photocatalytique, ZnO, photo-dégradation, l'indole, catalyseur

Summary

The physico-chemical treatment and biological treatment and advanced oxidation processes are part of the most recent advances in the treatment of water. This technology based on the production of non-selective reactive oxidative species which allow the oxidation of a large number of organic pollutants. The photocatalytic reaction is a heterogeneous process that requires the adsorption of pollutants on the surface of the catalyst. Degradation of organic pollutant in the presence of catalyseur. The optimum concentration of ZnO for the degradation of a 10 mg / l of indole is 3 g / l. Oxygen below plays a very important role in the oxidative reactions in the photo-degradation processes, it is studied by varying the airflow that increases the concentration of oxygen dissolved in the solution, when the air flow is high it causes electron flow which lead to the decrease in degradation rate is deduced that the optimum value of air flow is 2 l / min.

Key words: photocatalytic, ZnO, the photo-degradation, catalyseur, of indole

ملخص

العلاج الفيزيائية والكيميائية والمعالجة البيولوجية وعمليات الأكسدة المتقدمة هي جزء من آخر التطورات في علاج المياه. هذه التكنولوجيا قائمة على أساس إنتاج أنواع مؤكسدة غير انتقائية التي تسمح للأكسدة عدد كبير من الملوثات العضوية. رد فعل الفوتوكاتاليتيك هو عملية غير متجانسة يتطلب امتصاص الملوثات على سطح المحفز. هدم الملوثات العضوية في وجود المحفز. التركيز الميتالي لأكسيد الزنك لتحلل (ملغ / لتر) من الإندول هو 3 (غرام / لتر). يلعب الأوكسجين المنحل دورا هاما جدا في ردود الفعل المؤكسدة في عمليات الهدم ، قمنا بدراسته من خلال تغيير تدفق الهواء الذي يزيد من تركيز الأوكسجين المنحل في المحلول ، عند زيادة تدفق الهواء يتسبب في ارتفاع تدفق الإلكترونات التي تؤدي إلى انخفاض في معدل هدم الملوثات العضوية. استخلصنا أن القيمة المثلى من تدفق الهواء هو 2 (لتر / دقيقة).

الكلمات المفتاح: الفوتوكاتاليتيك، المحفز، الهدم، الإندول، أكسيد الزنك