



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

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

FILALI Mohammed Salah

SASSI Idris

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

Option: **Hydraulique Urbaine**

INTITULE:

***La dégradation photocatalytique des
composés organiques récalcitrants en phase
aqueuse en présence de UV/ZnO et en
utilisant le TiO₂ fixe sur support***

Soutenu le **21/06 /2016** devant le jury composé de :

- Président : **Mr. NASRI K.**
- Promoteur (s) : **Mr MERABET S.**
- Examineur (s) : **Mr. KADJI B.**

Remerciements

Nos remerciements vont tout premièrement à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour terminer ce travail de recherche.

Nous souhaitons tout d'abord remercier notre cher encadreur Monsieur MERABET SMAIL Docteur à l'université de Abderrahmane Mira de Bejaia, pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de sa patience durant la période de l'encadrement, son attention, sa bienveillance et son appui sans faille ont été des encouragements décisifs pour mener à terme cette étude, Ses suggestions, ses commentaires éclairés, ses judicieux conseils et son soutien nous ont été très précieux, Nous lui exprimons notre vive et respectueuses gratitude

Nous remercions le président du jury de soutenance et les examinateurs pour avoir pris part au jury de soutenance

Nous remercions monsieur KADJI Belaid pour nous avoir communiqué des documents sur le sujet du mémoire, lrd discussions enrichissantes que nous avons eu ont beaucoup contribué à l'amélioration de ce document, nous lui exprimons tout notre respect pour sa sympathie.

Nous remercions nos chers amis pour leur soutien moral et leurs aides.

Et Enfin nous remercions nos familles pour leurs soutien moral et leurs aide, ainsi que tous ceux qui nous ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : partie théorique

I-1 La pollution des eaux	2
I-1-1 Définition	2
I-1-2 Les origines de la pollution des eaux	2
_Les pollutions domestiques	2
_La pollution urbaine	2
_Les pollutions liées aux ruissellements autoroutiers en rase campagne	3
_Les pollutions industrielles	3
_Les pollutions agricoles	4
_Les pollutions radioactives	4
I-1-3. Les principaux polluants	4
_La pollution organique	4
_La pollution par les matières en suspension	4
_La pollution toxique	5
_La pollution azotée et phosphorée	5
_Pollution correspond à la présence de germes pathogènes dans l'eau	5
I-1-4 Les principaux paramètres de pollution	5
_Les paramètres physiques	5
_Paramètres chimiques	7
_Paramètres biologiques	8
_Paramètres complémentaires	8
I-1-5 Impact de la pollution	9
_Sur le milieu naturel	9
_Sur l'économie	9
_Sur la santé	9
I-2 Le traitement des eaux	10
I-2-1 Introduction	10
I-2-2- Principaux types de traitements	10
_Traitements physico-chimiques : traitements primaires	10
_Traitements biologiques	11
_Le traitement tertiaire	12

I-3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	13
I-3-1 Généralité	13
I-3-2 Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH°	15
_ Réactivité des radicaux hydroxyles.....	15
I-3-3 Procédés photocatalytiques en phase homogène	16
_ Réactif de Fenton : couplage H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	17
_ Procédé de peroxydation H ₂ O ₂ /O ₃	18
_ Couplage peroxyde/ultraviolet (H ₂ O ₂ /UV).....	19
_ Couplage ozone/ultraviolet (O ₃ /UV)	19
_ Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	20
I-3-4 La photocatalyse en phase hétérogène	20
_ Définitions	21
_ Les matériaux semi-conducteurs	22
_ Le photocatalyseur TiO ₂	24
_ L'oxyde de zinc (ZnO)	26
_ Principe de la photocatalyse hétérogène	27
_ Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	29
Conclusion	34

Chapitre II Matériels et méthodes

Introduction	35
II .1 Matériels	35
II-1-1 Réacteur de laboratoire à recirculation.....	35
II-1-2 Le spectrophotomètre	37
II-1-3 La Centrifugeuse	38
II-1-4 Agitateur	38
II-1-5 La balance.....	40
II-2 Produits et réactifs	41
II-2-1 Les polluants	41

_Le 4-méthylphénol	41
_L'indole	42
II-2-2 Les photocatalyseurs	43
II-3 Méthodologie et procédure expérimentale	43
II-4 Préparation des solutions aqueuses	43
II-5 Les techniques analytiques utilisées.....	44
II-5-1 La Spectrométrie d'absorption moléculaire l'UV visible	44
II-6 La loi de Beer-Lambert	45
II-7-1 Validité de la loi de beer-lambet.....	47

Chapitre III résultats et discussions

III-1 Pour le premier réacteur	48
III-1-1 l'effet de concentration du polluant	48
_Conclusion	49
III-1-2 Effet de catalyseur oxyde de zinc	49
_Conclusion	51
III-1-3 Effet de l'air	51
_Conclusion	54
III-1-4 Effet de la température	54
_Conclusion	57
III-2-Pour le deuxième réacteur	58
III-2-1 La cinétique de dégradation de 10 $\mu\text{L/L}$	58
_L'influence de la concentration en catalyseur	58
III-2-2 La cinétique de dégradation de 60 $\mu\text{L/L}$	62
_L'influence de la concentration de catalyseur	62
Conclusion générale	67

Liste des figures

Figure I-1: Différents procédés d'oxydation avancée	14
Figure I-2 : Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (DORÉ, 1989)	16
Figure I-3 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (DORÉ, 1989)	18
Figure I-4 : Photo-excitation d'un semi-conducteur	21
Figure I-5: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles.....	23
Figure I-6: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur	24
Figure I-7: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂	25
Figure I-8 : Représentation des structures de ZnO.....	26
Figure I-9: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur.....	28
Figure II.1 : Réacteur De Laboratoire A Recirculation.....	35
Figure II.2 : Spectrophotomètre	36
Figure II.3 : Centrifugeuse	37
Figure II.4 : Agitateur magnétique	38
Figure II.5 : Principe de fonctionnement de l'agitateur magnétique.....	38
Figure II.6 : Balance électronique	39
Figure II .7 : Structure Moléculaire De P-Crésol	40
Figure II.8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à mono-faisceau.....	45
Figure II.9: Trajet optique	46
Figure III-1 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant.....	49
Figure III-2 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant.....	51
Figure III-3 : Variation des absorbances en fonction du temps avec des différents débit d'air.....	53
Figure III-4 : Comparaison des rendements (effets d'air).....	53
Figure III- 5 : variation des absorbances en fonction du temps d'effet de la température.....	57

Figure III-6 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la température	57
Figure III-7 : Variation du rendement de dégradation pour 10 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} =0.5 g/l.....	58
Figure III-8 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 10 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} = 0,5g/L.	59
Figure III-9 : Variation du rendement de dégradation pour 10 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} = 3.5g/L.....	60
Figure III-10 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 10 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} = 3,5g/L.....	61
Figure III-11: Variation du rendement de dégradation pour 60 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} =0.5g/L.....	63
Figure III- 12 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 60 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} =0.5g/l.....	64
Figure III- 13 : Variation du rendement de dégradation pour 60 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} =3.5g/L.....	65
Figure III-14 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 60 μ L/L de para-crésol et C _{ZnO} =3.5g/l.....	66

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés électriques du ZnO.....	27
Tableau II.1 : caractéristique de p-créosole	41
Tableau II .2 : caractéristiques d'indole	42
Tableau III- 1 : Valeurs des différents paramètres des expériences 1 et 2.....	58
Tableau III-2 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 10µL/L de para-crésol et $C_{ZnO}=0,5g/L$	59
Tableau III- 3 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 10µL/L de para-crésol et $C_{ZnO}=3,5g/L$	61
Tableau III- 4 : Valeurs des différents paramètres des expériences 3 et 4	63
Tableau III- 5 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 60µL/L de para-crésol et $C_{para-crésol}=0.5 g/L$	63
Tableau III- 6 : Les principaux paramètres de la dégradation pour 60µL/L de para-crésol et $C_{para-crésol}=3.5 g/L$	65

INTRODUCTION

Le traitement des eaux et l'épuration des différents effluents sont caractérisés par la présence de substances toxiques et leur rejet dans les milieux naturels peut engendrer des conséquences néfastes sur l'environnement. Un grand nombre de polluants ou de produits indésirables issus de l'activité humaine, peuvent être détruits ou minéralisés grâce à la photocatalyse, qui présente une technologie émergente utilisant des matériaux peu onéreux et largement disponibles. La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi conducteurs, (TiO_2 , ZnO , etc...), avec des photons d'énergie adaptés au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur. La photocatalyse est à la base un phénomène naturel, combinée à l'utilisation d'énergie solaire, ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced oxidation 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 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 polluant organique en utilisant l'oxyde de zinc ZnO comme catalyseur.

Pour présenter le travail, nous l'avons le premier chapitre rappellera les différents types de la pollution, leurs impacte sur l'environnement et le milieu récepteur, les principaux procédés de traitement des eaux usée, ainsi que présenter brièvement la photocatalyse hétérogène qui est caractérisé par la production de radicaux hydroxyles et superoxydes, son principe, les catalyseurs qui sont utilisés et les domaines d'applications de ce procédé. Le deuxième chapitre présentera une description du matériel et de la méthodologie suivis. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus discutés et interprétés.

Enfin on termine notre travail par une conclusion générale

I-1. La pollution des eaux

I-1-1. Définition

La pollution est la conséquence de l'introduction de matières, en quantité suffisamment importante pour perturber son fonctionnement habituel à court, moyen, ou long terme. La plus part du temps elle est due à l'activité de l'homme mais pas toujours.

On peut aussi la présenter ainsi: Modification physico-chimique ou biologique d'un écosystème par l'introduction d'un élément extérieur qui créait des nuisances voir un danger pour le monde du vivant. [1]

I-1-2. Les origines de la pollution des eaux

Selon l'origine de substance polluante, on distingue :

❖ Les pollutions domestiques

Peut être avant d'examiner la pollution due aux autres, est il bon de commencer à balayer devant sa porte, selon l'expression imagée, et à dire quelques mots de la pollution entraînée par les effluents de nos villes et de nos villages.

Les eaux domestiques, elles-mêmes divisées en eaux-vannes qui comprennent les eaux des diverses toilettes et eaux ménagères qui englobent les autres eaux, notamment celles qui résultent des lavages.

La pollution d'origine domestique peut-être estimée à :

- 60 à 70 g/habitant/jour de charge organique dissoute exprimée en DBO₅, ou 120 à 140 g/hab./j en DCO, dont 5 à 10 g/hab./j non biodégradable ;
- 70 g/hab./j de matières en suspension, dont un tiers est d'origine organique ;
- 13 à 15 g/hab./j d'azote Kjeldahl, dus pour un tiers à l'azote ammoniacal et pour deux tiers à l'azote organique.

Cette charge polluante peut être transportée par un volume d'effluent plus ou moins important selon le degré d'urbanisation et le niveau de vie du pays considéré. [2]

❖ La pollution urbaine

Les rejets domestiques ne sont pas la seule source de pollution de nos villes, il faut y ajouter :

- Le lavage des rues, des trottoirs et des marchés.

Chapitre I : Partie théorique

- Les commerces et artisanats, auxquels il est exclu de demander une installation d'épuration propre, mais qui peuvent entraîner de graves désordres.
- Les bâtiments scolaires et les hôpitaux, qui constituent de petites villes dans la grande, de par l'importance de leur population, et dont les cantines et les blanchisseries peuvent poser des problèmes particuliers.
- Enfin, les eaux de pluie. [2]

❖ Les pollutions liées aux ruissellements autoroutiers en rase campagne

On distingue quatre grandes origines de cette pollution :

- Les travaux de construction et les matériaux utilisés ;
- Les déversements accidentels ;
- L'entretien de la voirie et le sel utilisé dans la lutte contre le verglas ;
- Les déversements habituels. [2]

❖ Les pollutions industrielles

La pollution générée par ces rejets varie suivant le type d'activité industrielle. Les eaux d'une industrie agro-alimentaire (conserverie de légumes, cave coopérative) véhiculent essentiellement des déchets organiques. Celles provenant d'une tannerie sont chargées de chrome et d'acides, produits toxiques utilisés pour le tannage des peaux. C'est une pollution chimique.

La pollution physique peut être due au réchauffement de l'eau par les centrales thermiques, aux matières en suspension des mines ou des carrières. Certains rejets troublent la transparence et l'oxygénation de l'eau ; ils peuvent avoir un effet nocif sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau.

Ils peuvent aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticides, radioactivité...).

Les herbicides, insecticides et autres produits phytosanitaires utilisés par les agriculteurs s'accumulent dans les sols et les nappes phréatiques et polluent les cours d'eau. À noter que ces produits sont également utilisés, dans une moindre proportion, par les particuliers ou encore pour le traitement des espaces publics, des voiries et autres voies de transport. [3]

Chapitre I : Partie théorique

❖ Les pollutions agricoles

L'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation active, du moins dans les pays développés. En dépit de certains augures, il ne semble pas que cette évolution doive se ralentir et l'on observe chez les autres pays une tendance croissante à la spécialisation, une recherche des hautes rendements, et pour cela une mécanisation croissante et une modification profonde des mentalités paysannes.

Parmi les inconvénients qui en résultent pour le milieu aquatique on peut mentionner :

- L'érosion des sols par suite des monocultures trop étendues.
 - L'usage des engrais chimiques en lieu et place des engrais naturels dont le recyclage est assuré par la nature.
 - L'usage des pesticides, insecticides, fongicides et autres produits phytosanitaires.
- [2]

❖ Les pollutions radioactives

Il existe toujours une radioactivité naturelle des eaux, en particulier de l'eau de mer. Elle est très faible, certes, mais non nulle. Elle est le parfait exemple que l'organisme humain peut supporter sans dommage une certaine dose de radioactivité. [2]

I-1-3. Les principaux polluants

❖ La pollution organique

Les rejets contenant des substances organiques sont à l'origine d'une consommation de l'oxygène présent dans le milieu récepteur et peuvent, s'ils sont trop abondants, entraîner la mortalité des poissons par asphyxie. La pollution organique présente également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. [3]

❖ La pollution par les matières en suspension

Par leur effet obscurcissant, les matières en suspension présentes dans les eaux diminuent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau. Les organismes vivants peuvent alors manquer d'oxygène. Par ailleurs, les matières en suspension donnent aux rivières un aspect sale et trouble et peuvent gêner les poissons ou entraîner leur mortalité par bouchage des branchies. Enfin, elles sont à l'origine d'envasements posant ainsi un problème d'entretien des cours d'eau et le colmatage des frayères perturbe la reproduction des poissons. [3]

❖ La pollution toxique

Certaines substances présentes dans les rejets industriels peuvent, même à dose infinitésimale, être dangereuses pour le milieu aquatique et pour l'homme (en cas de baignade ou d'ingestion). Les pollutions toxiques peuvent être classées en deux groupes suivant leur origine : les produits d'origine minérale, tels que les métaux ou métalloïdes (mercure, cadmium, plomb, arsenic...) ; les produits d'origine organique (produits de synthèse, dérivés nitrés...). [3]

❖ La pollution azotée et phosphorée

Une augmentation de la pollution azotée entraîne, d'une manière générale, une croissance excessive des algues et plantes dans le milieu récepteur et une consommation supplémentaire de l'oxygène dissous, d'où une dégradation du milieu aquatique (phénomène d'eutrophisation). Elle a également un impact sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. [3]

❖ Pollution correspond à la présence de germes pathogènes dans l'eau

Pour l'homme ou pour la faune aquatique. Elle provient en général de rejets directs d'effluents contaminés non traités : eaux usées domestiques, ou déjections animales (lisier par exemple). Pour les zones les plus sensibles (notamment zones de ramassage décoquillées), un traitement spécifique des effluents est nécessaire. [3]

I-1-4 Les principaux paramètres de pollution

Habituellement, le potentiel de pollution d'une eau est apprécié par une série d'analyse physico-chimiques dont certaines tentent de reproduire les modifications que cette eau sera susceptible d'apporter dans le milieu ou elle sera rejetée. Ces mesure sont complétées par des analyses plus spécifique et à l'origine de nuisances majeures, tel que le phosphore ou l'azote.

Dans certains cas particuliers, des produits toxiques peuvent être recherchés.

❖ Les paramètres physiques

➤ Température

C'est un paramètre souvent négligé dans les collecteurs urbains, mais qui devrait être plus souvent mesuré, surtout dans le cas de rejet industriel dans le réseau. Le fonctionnement de certains ouvrages d'épuration, notamment les dégraisseurs, est sensible à des températures trop élevées. Ainsi, tout rejet doit être inférieur à 30°C. [4]

➤ **La turbidité**

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

➤ **La conductivité**

C'est une mesure simple, qui se pratique avec une électrode et fournit une indication précise sur la concentration totale en sels dissous. Par comparaison avec la conductivité de l'eau potable, il est possible de juger rapidement si des apports importants, en particulier industriels, ont lieu dans le réseau d'assainissement. Le résultat est donc exprimé en micro siemens par centimètres ($\mu\text{s/cm}$). [4]

➤ **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)**

Elles représentent les matières qui ne sont ni à l'état soluble ni à l'état colloïdal, donc retenus par un filtre. Les MES, qui comportant des matières organiques et minérales, constituent un paramètre important qui marque le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel. [4]

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

C'est la partie des matières en suspension susceptibles d'être volatilisées à $550\text{ }^\circ\text{C}$. Les MVS sont généralement assimilées aux matières organiques en suspension. Ils s'expriment en mg/l . [5]

Chapitre I : Partie théorique

❖ Paramètres chimiques

➤ Demande biochimique en Oxygène DBO

Elle représente la quantité d'oxygène dépensée par les phénomènes d'oxydation chimique, d'une part, la dégradation des matières organique par voie aérobie, nécessaire à la destruction des composés organiques, d'autre part. En effet, dans un effluent complexe, ces deux type d'oxydation se superposent, d'où l'emploi du terme biochimique. [4]

Pour être complète, l'oxydation biologique nécessite un temps de 20 à 28 jours, on mesure dans ce cas la DBO ultime ou DBO_{21} , ou DBO_{28} ; cette période étant longue, on a choisi par convention une mesure après 5 jours d'incubation appelée DBO_5 .

La DBO représente seulement la pollution organique carbonée biodégradable. [6]

➤ Demande chimique en Oxygène DCO

Elle est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. [7]

➤ Matières oxydables

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la pollution organique de l'eau. Il se définit à partir de la DBO_5 et de la DCO selon la formule suivante :

$$MO = (2DBO_5 + DCO) / 3$$

➤ Le potentiel hydrogène (pH)

Le pH mesure la concentration des ions H^+ dans l'eau. Il caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique. La valeur du pH influe la croissance des micro-organiques présents dans l'eau, la plupart des bactéries par exemple peuvent croître dans une gamme de pH comprise entre 5 et 9, l'optimum étant situé 6,5 et 8,5. Des valeurs inférieures à 5 ou supérieures à 9 affectent la survie des micro-organismes aquatiques selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé). [5]

➤ Le carbone organique total (COT)

Il ne représente que le carbone présent dans les composés organiques. La valeur de COT, contrairement à la DBO, détermine complètement les composés difficilement ou non

Chapitre I : Partie théorique

dégradables biochimiquement, qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. [8]

❖ Paramètres biologiques

Les micro-organismes présents des les eaux usées sont à l'origine du traitement biologique, ils sont constitués de :

- Des germes pathogènes (mycobactéries, colibacilles etc...);
- Des parasites (Kystes d'amibes des œufs de vers etc...);
- Des champignons. [9]

❖ Paramètres complémentaires

➤ Le phosphore

Le phosphore se présente dans les eaux résiduaires brutes sous deux formes :

- Organique : D'origine industriel ou biologique provenant des matières fécales
- Minérale : les ortho et poly phosphates provenant de lessive, d'engrais phosphatés.

L'apport journalier de phosphore est d'environ 4g/hab./j.

La connaissance de la quantité de phosphore dans les eaux résiduaires permet de savoir si un traitement biologique est envisageable.

Dans le bassin biologique, le phosphore organique et les poly-phosphates sont rapidement transformés par les micro-organismes en ortho-phosphates. Une de ces derniers est utilisée pour la synthèse de nouvelles cellules. [8]

➤ L'azote

L'azote peut être présent dans les eaux usées sous plusieurs formes :

- Forme réduite : Azote organique (N) et Azote ammoniacal (NH_4^+)
- Forme moléculaire : Azote dissous 20mg/l à la température ambiante
- Forme oxydée : Azote nitreux (NO_2) et azote nitrique (NO_3).

L'azote contenu dans les eaux résiduaires domestiques est essentiellement sous forme ammoniacale. [8]

I-1-5 Impact de la pollution

❖ Sur le milieu naturel

L'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de températures, des modifications du pH, des consommations d'oxygène du milieu ainsi que des effets spécifiques inhérents à chaque polluant. Ceci conduit à la modification de l'équilibre des écosystèmes.

Les modifications de température de pH, perturbent le développement normal de la faune et de la flore. Le rejet de matière organique entraîne une surconsommation d'oxygène par les micro-organismes et en prive d'autant les poissons. Les matières en suspension conduisent aussi au colmatage des branchies des poissons, les rejets d'azote et de phosphore favorisent l'eutrophisation des lacs. [1]

❖ Sur l'économie

Il faut se rendre compte que dépolluer reste encore actuellement une activité de riches.

Personne ne peut nier l'absolue nécessité de prendre en compte notre environnement. En France comme dans les pays développés, à la plus part des collectivités et les industries prennent en charge leurs rejets.

En certaines périodes de l'année, la prolifération d'algues qui viennent s'échouer et pourrir sur les côtes de la Manche conduit à des nuisances qui perturbent fortement l'activité touristique de ces régions... Cette prolifération est attribuée aux rejets de polluants azotés et phosphorés locaux ou d'ailleurs. Le maintien de l'activité touristique implique l'élimination de ces nuisances. Ceci représente un coût et un manque à gagner important. Comme c'est souvent le cas, le secteur qui est à l'origine de la pollution n'est pas le secteur qui en subit les conséquences! [1]

❖ Sur la santé

Les maladies liées à la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques sont très répandues. Les parasitoses d'origine hydrique dominent très largement la pathologie d'habitants du tiers monde :

- Paludisme (un million de décès par an, 100 à 150 millions de cas annuels dont
- 90% en Afrique, et 300 millions de porteurs de parasites),
- Filaires (maladie due à un vers injecté par des moustiques sous les climats chauds et humides),

Chapitre I : Partie théorique

- Le choléra, du aux vibrions cholériques présent dans les eaux souillées,
- L'hépatite A (due à un virus présent aussi dans les eaux polluées)
- Et les autres comme les dysenteries d'origines parasitaires, bactériennes et virales aux conséquences qui peuvent être très grave chez le jeune enfant.

Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre...présentent la particularité de se concentrer dans la chaîne biologique. Ils ne sont pas dégradables, leur présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies diverses en fonction de leurs natures, pathologies qui peuvent être très graves, voir mortelles. [1]

I-2 Le traitement des eaux

I-2-1 Introduction

Les eaux usées, qu'elles soient d'origine domestique ou industrielle, sont collectées par un réseau d'assainissement complexe pour être traitées dans une station d'épuration avant d'être rejetées dans le milieu naturel. Dans la station, les traitements varient en fonction de la nature de ces eaux usées et de la sensibilité à la pollution du milieu récepteur.

I-2-2- Principaux types de traitements

❖ Traitements physico-chimiques : traitements primaires

Nous traiterons ici à la fois des prétraitements et des traitements primaires au sens strict.

Les prétraitements sont une phase d'épuration grossière. On élimine tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient d'ailleurs endommager les installations par la suite. Notons qu'on retire alors environ 35% des éléments polluants. [8] Tout d'abord on réalise le dégrillage : on fait passer l'eau à travers des grilles plus ou moins grossières pour récupérer tous les éléments solides plus gros que les espacements des grilles. L'eau qui est issue de ce premier traitement subit ensuite le dessablage et le déshuilage-dégraissage. La vitesse d'écoulement de l'eau est ralentie, des particules de taille alors plus petite vont sédimenter (boues primaires) et les graisses, moins denses vont remonter à la surface. On va alors retirer les sables par pompage et prélever l'écume. Le traitement primaire au sens strict est un traitement physico-chimique. Il est possible d'ajouter dans l'eau des agents coagulants et flocculants. On peut alors récupérer un grand nombre de particules en suspension par décantation ou flottation. (boues physico-chimiques) Cette étape permet d'éliminer 90% des particules et objets en suspension. Elle est commune à une très grande majorité des stations d'épuration. Mais il reste alors dans l'eau tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines. Se rajoutent ensuite les traitements secondaires voire tertiaires. [10]

- ❖ **Traitements biologiques**
- **Procédé par boues activées**

Le processus d'épuration par boues activées est plus répandu dans le monde. En FRANCE, ce procédé représente 60% du parc des usines de dépollution et 80% de la capacité de traitement, soit 40 millions d'équivalents-habitant. Son développement est dû à ses excellentes performances vis-à-vis des pollutions carbonée, azotée et phosphorée pour peu que l'exploitation soit correcte. Le principe de ce procédé est simple. Une biomasse libre élimine les composés polluants en mode aérobie. L'oxygène nécessaire aux réactions est apporté par aération. En première approximation, une station d'épuration à boues activées est une lagune dopée. [11]

- **Biofiltration**

La biofiltration de l'eau usée était d'abord du ressort des lits bactériennes à ruissellement ou alvéolaires. L'eau à traiter percole sur un matériau support des micro-organismes. L'aération est naturelle par ouïes. Ce procédé représente encore 15% des installations d'épuration et traite 10% de la pollution total en FRANCE. Puis, vint l'idée de mettre le matériau de remplissage dans l'eau à épurer. Les lits immergés ou granulaires, aussi appelés biofiltres, étaient nés. Comme son nom l'indique, ce procédé utilise des bactéries épuratrices et retient les matières en suspension. [11]

- **L'épandage :**

C'est le procédé le plus en vogue, 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.

- **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.

Chapitre I : Partie théorique

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.

➤ **Le disque biologique**

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 de bactérie convenable ;
- La température qui doit être comprise entre 15 et 29 °C

➤ **Les boues activées**

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 décantables, 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 boue et l'autre partie réintroduite dans l'aérateur.

❖ **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

Chapitre I : Partie théorique

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 déchloration avant le rejet.

A coté 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.

I-3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

I-3-1 Généralité

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [12; 13]. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine [14; 15; 12]. Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$);
- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV);
- Procédés d'oxydation sonochimique ;
- Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH°) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse

Chapitre I : Partie théorique

utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (*Figure I-1*) [20]. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée) [21]. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons -C=C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [22].

Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [30; 31; 32]. La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage O_3/H_2O_2 ont fait leur preuve à l'échelle industrielle [33].

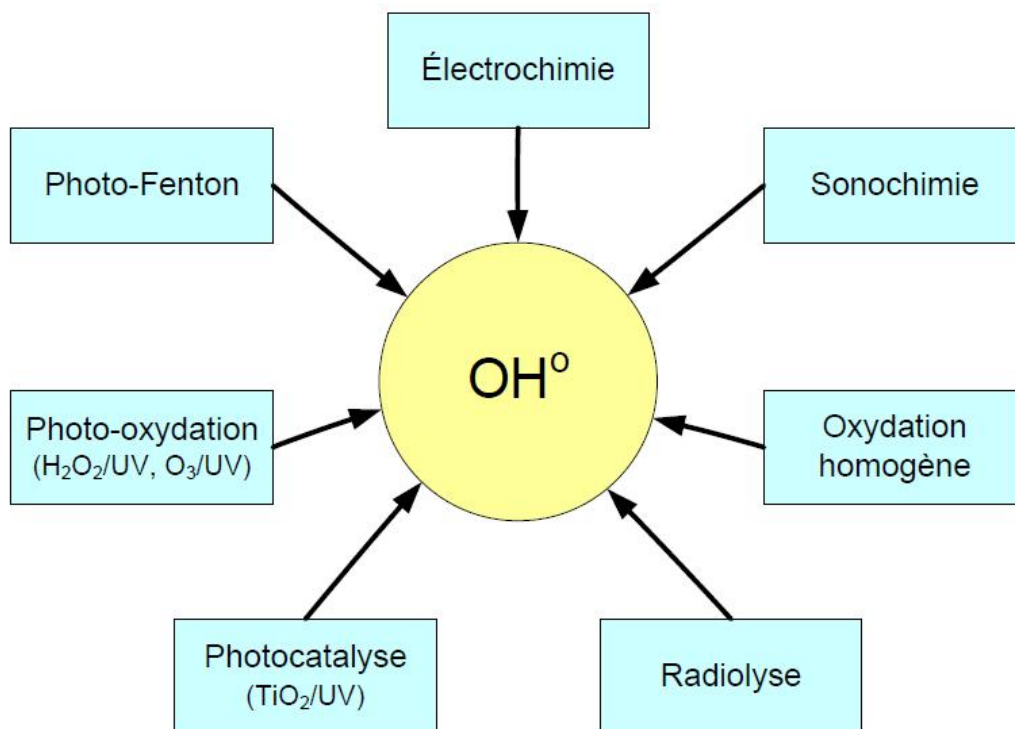


Figure I-1: Différents procédés d'oxydation avancée.

Application des procédés d'oxydation avancée

Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs :

- Le traitement des eaux de surface et souterraines [21] ;
- Pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles [23] ;
- La décoloration des eaux [24; 25] ;
- La dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques [26] ;

- Le traitement des eaux de piscine [21] ;
- La désinfection des eaux [27] ;
- La production d'eau ultra pure [21] ;
- Le traitement des eaux usées industrielles [28] ;
- Le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales [29], etc.

I-3-2 Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH°

Le radical hydroxyle (OH°) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe.

Contrairement aux ions, 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 [34 ; 35]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [36; 37]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux.

❖ Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [38]. Les équations I.1 et I.2 ont été proposées par STRIOLO (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH° sur le composé organique R



2e cas : élimination d'un atome d'hydrogène



En particulier, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique (**Figure I-2**). L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acideoxalique et l'acide formique [38;39].

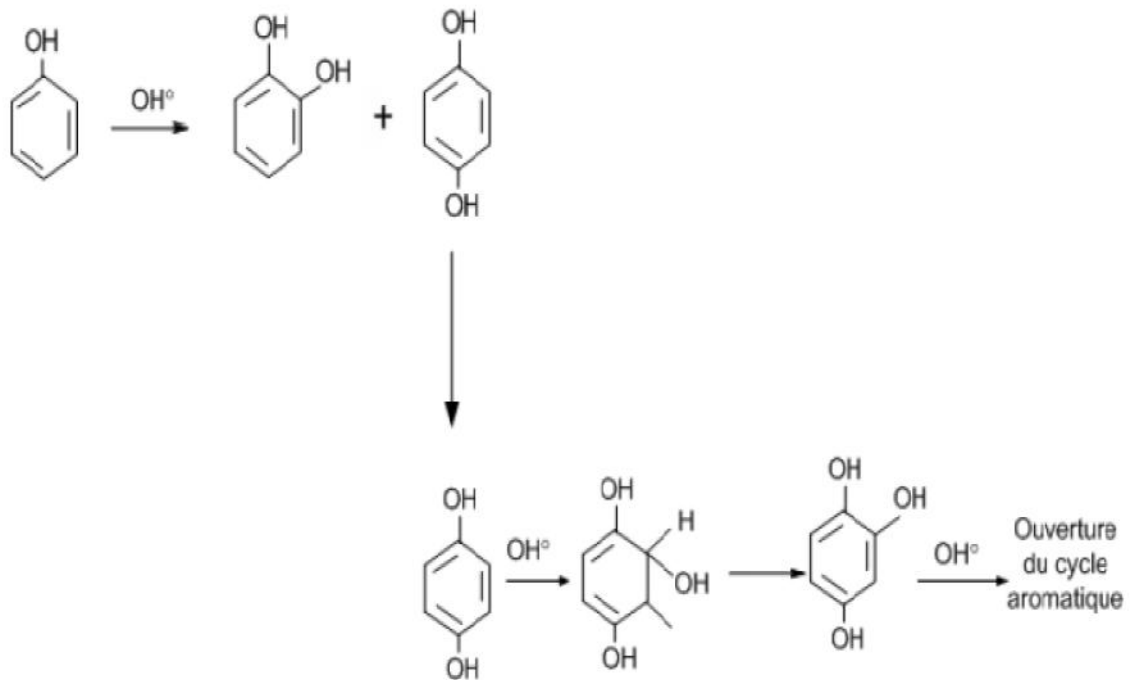


Figure I-2 : Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (DORÉ, 1989).

I-3-3 Procédés photocatalytiques en phase homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif

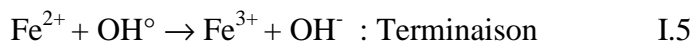
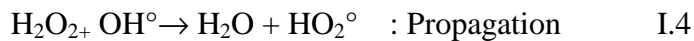
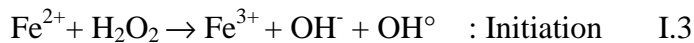
Chapitre I : Partie théorique

et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l’ozone et le peroxyde d’hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes :

- photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader,
- oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 et
- oxydation par photolyse de l’oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles. [44]

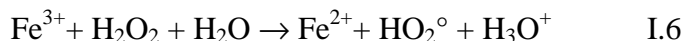
❖ Réactif de Fenton : couplage H_2O_2/Fe^{2+} ❖ Mécanisme réactionnel

Le système d’oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d’hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OH° , HO_2° , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [40]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l’effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934). La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports H_2O_2/Fe^{2+} et en milieu suffisamment acide ($0 < pH < 3$), les réactions d’initiation I.3 et de terminaison I.5 sont prédominantes. L’augmentation

du rapport H_2O_2/Fe^{2+} favorise, par contre, la réaction de propagation I.4 et la formation de radical hydroperoxyde HO_2° capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition [41]. La décomposition du peroxyde d’hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction I.8 :



Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène [42; 43].

❖ Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles. [44]

❖ Mécanisme réactionnel du système de peroxonation

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^- ; $\text{pK}_a = 11,6$) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH° , HO_2°) selon la réaction suivante I.9 [45] :

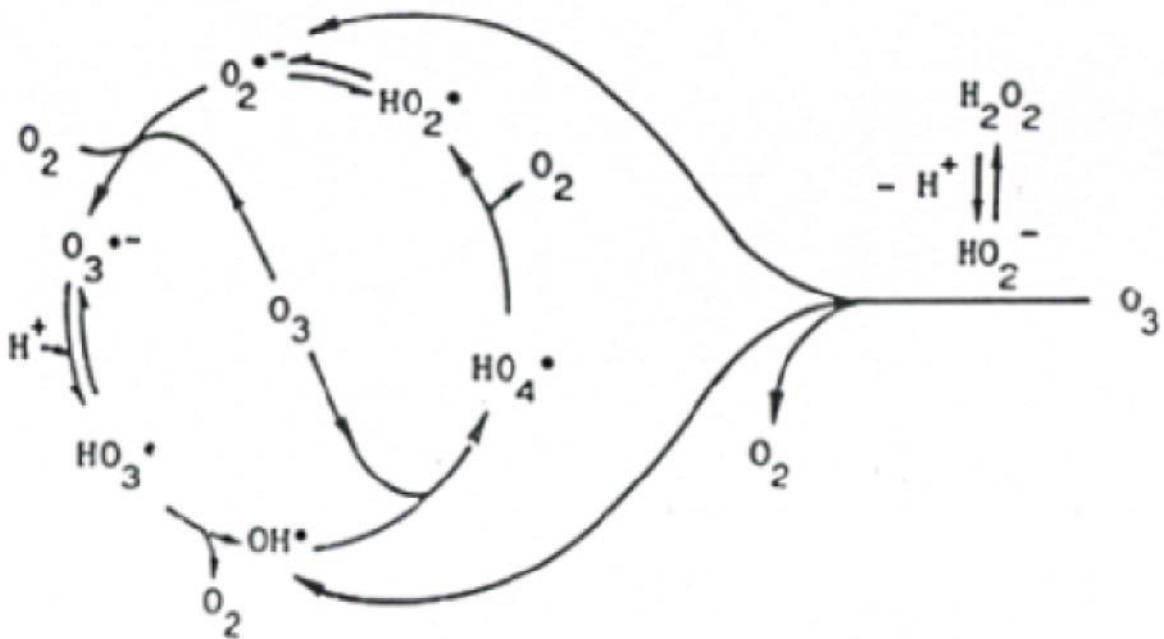
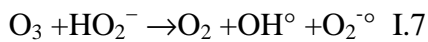
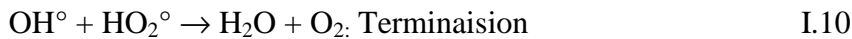


Figure I-3 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (DORÉ, 1989).

Une fois libérés lors de la réaction de HO_2^- avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (**Figure I-3**). Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par PAILLARD *et al.* (1988). Le pH est alors de 7,7 et le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ est égal à 0,5.

❖ Couplage peroxyde/ultraviolet (H₂O₂/UV)

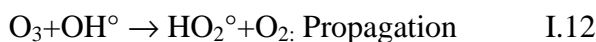
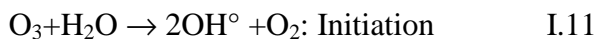
La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H₂O₂ et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [46, 47] :



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs [47] dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines [48], pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. [38]. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

❖ Couplage ozone/ultraviolet (O₃/UV)

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm [49]. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.

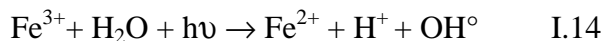


Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). BHOWMICK et SEMMENS (1994) ont étudié la performance du couplage O₃/UV pour l'oxydation de plusieurs COCV (CHCl₃, CCl₄, TCE, PCE, 1,1,2-TCA

etc.). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribuait à l'oxydation des CHCl_3 , alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (OH°) contribuait à l'oxydation de CHCl_3 , 1,1,2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE. Cependant, ni l'ozone ni les radicaux hydroxyles n'étaient à même de fournir des résultats satisfaisants concernant l'élimination de CCl_4 . Par ailleurs, STRIEBIG *et al.* (1996) ont étudié également le couplage UV/ O_3 à l'aide d'un réacteur pilote hybride comportant un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils observèrent une dégradation significative de TCE, alors que très peu ou aucun effet n'avait été observé sur les composés non chlorés organiques volatils. Par ailleurs, ce couplage (O_3/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides [50; 51], perturbateurs endocriniens [52; 53], composés pharmaceutiques [54], surfactants [55], colorants [56; 25; 13; 57], nitrobenzène [58], antibiotiques [59].

❖ Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (*cf.*, système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [60].

I-3-4 La photocatalyse en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-

conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la *Figure I-4*.

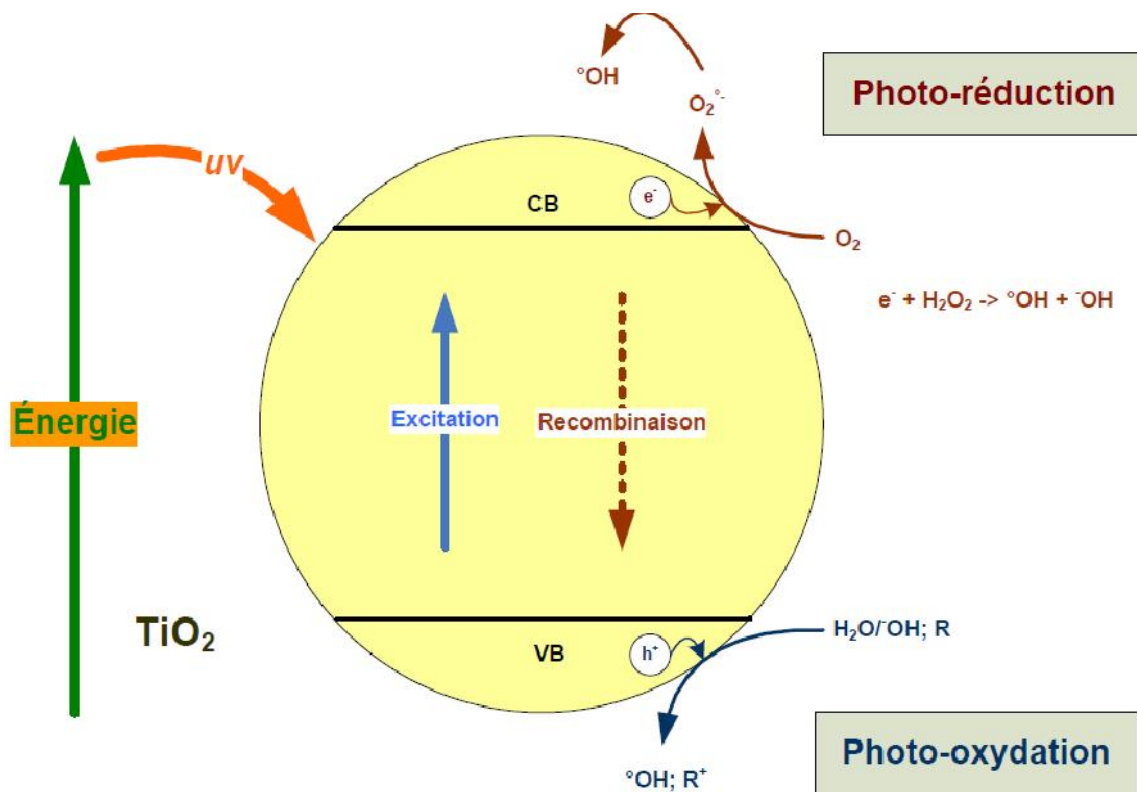


Figure I-4 : Photo-excitation d'un semi-conducteur.

❖ Définitions :

❖ Catalyse

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 [61].

❖ 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 catalysée également la réaction inverse. [62]

❖ 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. [61]

❖ 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. [61]

❖ Les matériaux semi-conducteurs

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

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_c}{RT}\right)} \quad \text{I.15}$$

Avec

σ_0 : facteur pré exponentiel (S.m^{-1})

H_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur. 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 10^9 .cm. Ils se situent donc entre les bons conducteurs (10^{-6} .cm) et les isolants (10^{14} à 10^{22} .cm)42b. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Chapitre I : Partie théorique

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

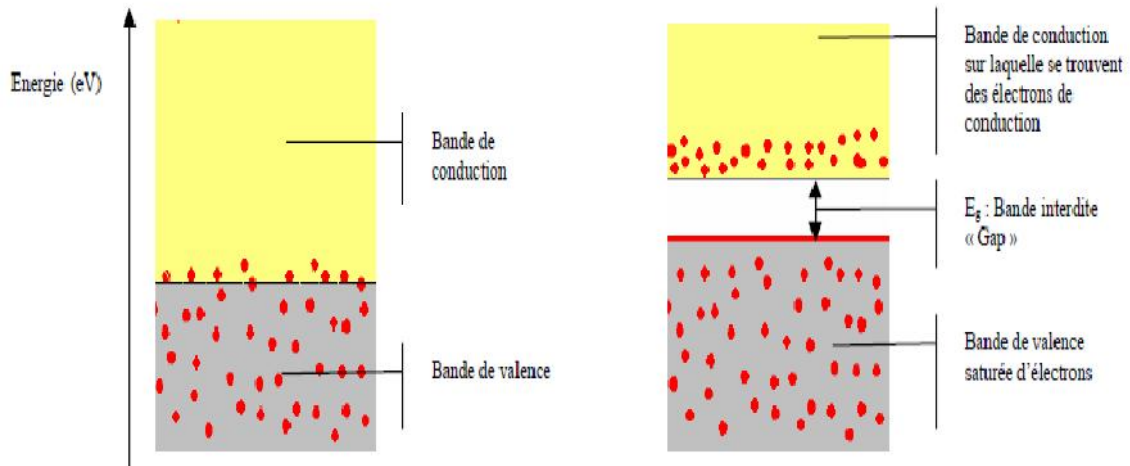


Figure I-5: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles.

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 I-6**). 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.

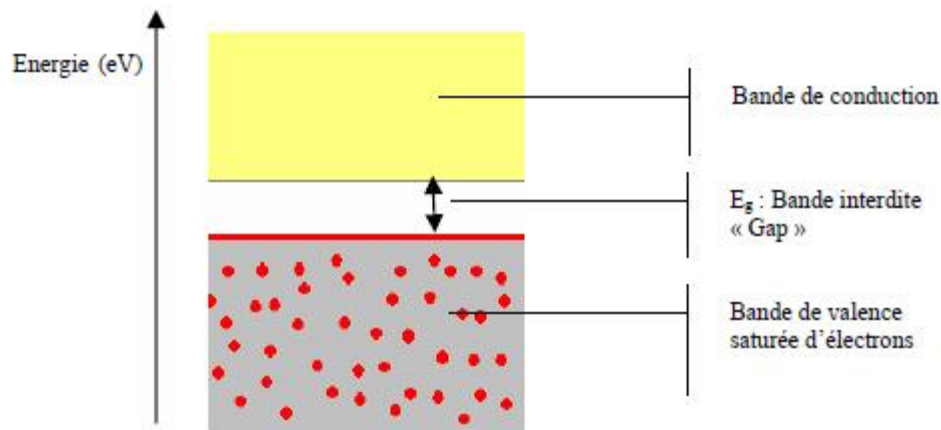


Figure I-6: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

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.

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 doit satisfaire la relation $\lambda \leq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck). [61]

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. [63]

❖ Le photocatalyseur TiO_2

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.

TiO_2 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

Chapitre I : Partie théorique

remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 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.

TiO_2 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 tetragonale), rutile (structure tetragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO_2 (-B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite).

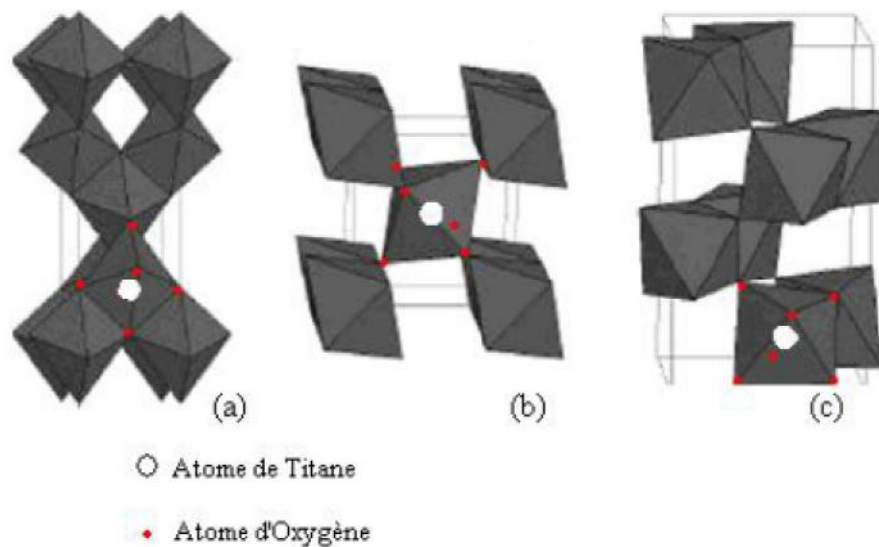


Figure I-7: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la **Figure I-7**. Chaque octaèdre est une structure TiO_6 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. [61]

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. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [64]. De nombreux autres solides (oxydes et sulfures) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs : ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, etc. Mais leur activité photocatalytique est moindre. [65]

❖ L'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO il est sous forme de poudre blanc, la poudre est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincite minérale mais la majorité de zinc utilisé dans l'industrie est produit par synthèse. L'oxyde de zinc cristallise suivant trois structures différentes qui sont l'hexagonale wurtzite de paramètre $a=3,249\text{Å}$ et $c=5,205\text{Å}$, le cubique zinc blende et la cubique rocksalt.

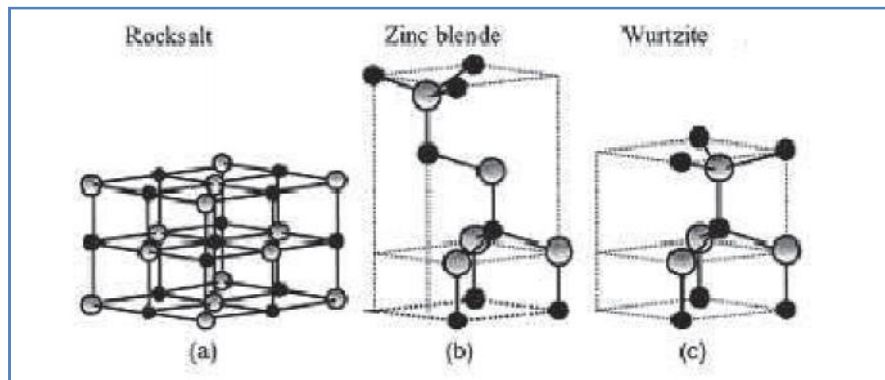


Figure I-8 : Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende (c) hexagonale (wurtzite)

Le tableau suivant présente quelques propriétés de ZnO.

Propriétés électriques	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique (w.m⁻¹.K⁻¹) à 20°C à 1000°C	37 4
E_g (eV) à 27°C	3,1~3,2
Liaison Zn-O (A°)	2,016
Liaison O-O (A°)	5,304

Tableau I.1 : Propriétés électriques du ZnO.

❖ Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles ou totales, déshydrogénations[65], 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.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure⁵⁰. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite
- 2- Adsorption en surface de TiO₂
- 3- Réaction de la molécule adsorbée
- 4- Désorption des produits de réaction
- 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

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.

Chapitre I : Partie théorique

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 . [61]

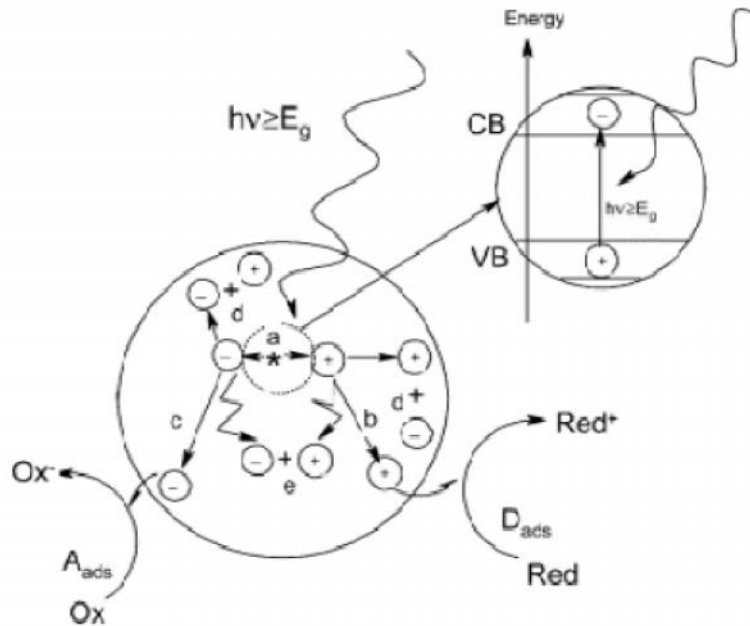
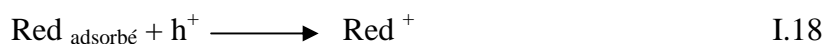
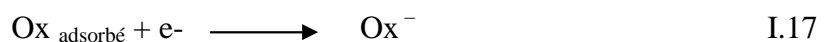
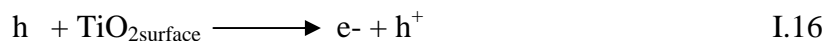


Figure I-9: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement .

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 $^{\circ}\text{OH}$ entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité. Cependant, la faible durée de vie des $^{\circ}\text{OH}$ 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. [61]

❖ Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

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 [65].

❖ Influence de la concentration initiale du polluant

De nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Djebbar et Sehili, 1998, Pramauro et al., 1993; Parra et al., 2003 ; Amine Khodja, 2003 ; Chu et Wong, 2004 ; Lhomme et al., 2005] où la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de la surface du semi-conducteur recouverte par les molécules du substrat () :

$$r = -\frac{dc}{dt} = k\theta = k \frac{KC}{1+KC} \quad \text{I.19}$$

Où k et K sont les constantes de vitesse de réaction et d'adsorption du substrat respectivement, et C la concentration initiale du composé. Pour les solutions diluées, $KC \ll 1$, la réaction suit alors une cinétique d'ordre 1 apparent.

$$r = kKC \quad \text{Avec} \quad k_{obs} = kK \quad \text{I.20}$$

La validité de ce modèle pour le système étudié est démontrée par l'obtention de la linéarité de la relation entre $1/k_{obs}$ et C pour les réactions du 1er ordre, où k_{obs} est la constante de vitesse apparente.

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{kK} + \frac{C}{k} \quad \text{I.21}$$

Cependant, pour les solutions concentrées, $KC \gg 1$, la vitesse initiale de réaction atteint un maximum et la réaction est d'ordre zéro. A partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur. [67]

❖ Influence de la concentration du catalyseur

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

Chapitre I : Partie théorique

dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. Elle correspond à la quantité optimale du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour les concentrations les plus élevées du catalyseur, un effet d'écran se produit et masque une partie de la surface photosensible.

Un grand nombre de chercheurs ont étudié l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré les différents résultats obtenus, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et son chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur. Ils ont observé une concentration optimale de TiO_2 , qui dépend fortement de la géométrie du photoréacteur, du flux photonique incident et également de son chemin optique:

- Si la lampe est dans le réacteur et correspond à un chemin optique court (quelques mm), la concentration optimale en TiO_2 est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution), alors que quelques centaines de mg par litre sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm.
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur et correspond à un chemin optique court (1 à 2cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g L^{-1} . En revanche, la concentration optimale en catalyseur est de plusieurs centaines de mg L^{-1} , lorsque le chemin optique est de plusieurs centimètres.

On peut conclure que plus la source lumineuse est proche de la solution, plus la concentration maximale en TiO_2 augmente. Cela peut être expliqué par la diffraction de la lumière incidente par les particules de TiO_2 les plus proches. [67]

❖ Influence de la température

Le processus photocatalytique n'exige pas de chaleur et peut se produire à température ambiante, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente E_a soit très faible (quelques kJ mol^{-1}) pour une gamme de température moyenne entre 20 et 80 °C. L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol a été estimée respectivement à 5,5 kJ mol^{-1} et 7,42 kJ mol^{-1} dans un domaine de température variant de 10 à 50 °C. Ceci indique que dans ce domaine, l'activation thermique est négligeable et que le processus adsorption/désorption est indépendant de la température. [67]

❖ Influence du flux photonique

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

Chapitre I : Partie théorique

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 ($v = k I^{0,0}$). [68]

❖ Influence du pH initial

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, car il définit l'état électrique de la surface du TiO_2 qui présente un caractère amphotère. Le point de charge nulle (pH PZC), où le pH pour lequel la charge de la surface du TiO_2 est nulle, est autour de 6,3.

A $pH < 6,3$ la surface du catalyseur est chargée positivement :



Alors qu'elle est chargée négativement à $pH > 6,3$



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH. Selon l'état électrique de la surface du TiO_2 , les molécules du substrat auront tendance à se rapprocher ou à s'éloigner du catalyseur sous l'action des forces électrostatiques. En outre, pour les polluants neutres, le procédé photocatalytique est relativement peu sensible au pH entre 3,5 et 8,5. [67]

➤ Influence des ions inorganiques

La dépollution de l'eau par le procédé photocatalytique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel. Néanmoins, ces entités formées peuvent être piégées par des pièges à radicaux présents dans les eaux, comme les ions carbonate et hydrogénocarbonate, en formant l'anion radical carbonate ($CO_3^{\bullet -}$) moins réactifs. La plus faible réactivité de l'anion-radical carbonate pourrait cependant être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants.



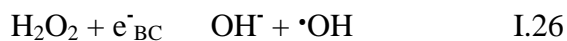


Il semble que les ions inorganiques ne peuvent avoir d'effet important sur le traitement photocatalytique que s'ils sont liés à la surface du photocatalyseur ou dans la couche de Helmholtz. Cela dépend à la fois de l'affinité chimique des ions considérés pour le TiO_2 et de son PZC. Lorsque le pH est inférieur au PZC, la surface est chargée positivement, certains anions (phosphate, sulfate, nitrate et chlorure) peuvent ainsi diminuer l'efficacité photocatalytique. Alors qu'aux pH supérieurs au PZC, la surface est chargée négativement Elle repousse donc les anions et aucun effet négatif n'est observé. Néanmoins, les ions nitrate et chlorate ne semblent pas avoir un effet négatif sur la vitesse d'élimination du polluant. [67]

❖ Activation du TiO_2

Des études récentes ont été effectuées pour l'amélioration du processus TiO_2 / UV en ajoutant dans le milieu réactionnel des agents capteurs d'électrons tel que H_2O_2 et d'oxydants inorganiques (ClO_2^\bullet , IO_4^- , ...). Les résultats obtenus montrent que l'addition de H_2O_2 améliore les performances de dépollution de la photocatalyse. Cette amélioration est marquée pour des additions modérées de H_2O_2 , mais le surdosage diminue les vitesses de dégradation.

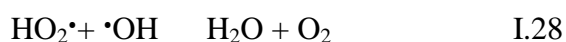
L'accélération du processus a été expliquée par les propriétés de bon capteur d'électrons de H_2O_2 , qui lui permettent de réagir avec les électrons de la bande de conduction selon l'équation:



Cette réaction montre le double effet positif que joue le peroxyde d'hydrogène. D'une part, il capte les électrons photogénérés, ce qui diminue la recombinaison e^-/h^+ et d'autre part, il produit des radicaux $\bullet\text{OH}$ supplémentaires à la photo-oxydation des OH^- par les h^+ . Par conséquent, pour les concentrations élevées de H_2O_2 , l'excès de ce dernier participe au piégeage des $\bullet\text{OH}$ selon la réaction :



Notons que les radicaux hydroperoxyde HO_2^\bullet formés sont beaucoup moins réactifs que les radicaux $\bullet\text{OH}$ et peuvent aussi participer au piégeage des $\bullet\text{OH}$ selon l'équation:



L'ajout d'accepteur d'électrons dans le milieu réactionnel tels que : ClO_3^- , BrO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, augmente l'efficacité du traitement photocatalytique. Néanmoins, un tel additif, qui peut être toxique, ne semble pas être une solution adéquate pour l'amélioration du procédé. Pour augmenter l'absorption photonique et élargir le domaine spectral de l'absorption, le dopage de TiO_2 par des ions métalliques ou leur ajout dans le milieu réactionnel a fait l'objet de nombreuses études. De ces travaux, il ressort que le dopage par les ions tels que (Nb^{5+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} , Ta^{5+}) et (Ga^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) a montré une forte inhibition de dégradation et une diminution du rendement quantique, surtout dans le cas du Cr^{3+} . Cette inhibition est expliquée par la présence des impuretés qui peuvent être le centre de recombinaison de l'électron-trou positif. Des études similaires ont montré la diminution de l'activité photocatalytique du TiO_2 en présence des métaux de transitions tels que le vanadium, le molybdène et le tungstène. Subba Rao et al. (2003) ont étudié l'influence des ions métalliques (Ag^+ , Cu^{2+} et VO^{3-}) sur l'activité photocatalytique du TiO_2 lors de l'élimination de deux colorants (acide orange-7 et tartrazine) sous irradiation solaire simulée. La déposition de ces ions métallique sur le TiO_2 a montré des effets complètement différents. Un effet positif est observé seulement avec les échantillons de TiO_2 contenant les ions Ag^+ , qui se réduisent facilement en captant les électrons photo générés. Par contre, les ions vanadate ont montré un effet inhibiteur dû à sa forme anionique, alors qu'aucun effet n'est observé avec les ions Cu^{2+} . [67]

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. Delà on peut distinguer quelques avantages de la photocatalyse dont on cite :

- 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. Matériaux utilisés

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents polluants organiques étudiés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées au cours des travaux de ce mémoire. L'objectif essentiel de ce travail est d'appliquer la photocatalyse hétérogène pour la dégradation d'une molécule organique et l'étude de l'effet de certains paramètres.

Matériels et Produits Chimiques

II.1 Matériels :

II-1-1 Réacteur de laboratoire à recirculation

➤ Premier photoreacteur

Le photoreacteur utilisé est constitué d'un bâti sur lequel sont installés un réservoir se présente sous la forme d'un cylindre à double parois en verre, un réacteur de volume de 1L est recouvert de l'extérieur par un papier aluminium empêchant la propagation et la diffusion des UV vers l'extérieur d'une part et de refléter les rayonnements à l'intérieur de la solution à dégrader d'autre part.

La circulation de la solution entre le réacteur et le réservoir qui est de volume de 1.4L est assurée par une pompe reliée à un débitmètre qui permet d'ajuster le débit. Ce dernier varie de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ à $4,03 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Le réacteur et le réservoir comportent une double enveloppe qui permet de thermostatier l'enceinte du réacteur par la circulation d'un fluide fixé à une température bien définie. (Figure I.1).

La source d'irradiation est une lampe UV de marque Phillips référencée PL-L 24W/10/4P. Son spectre d'émission est compris entre 350 et 390 nm avec un maximum à 365 nm. Elle est placée au centre du photoreacteur.

Un flux d'air est injecté dans la solution pour favoriser la photodégradation du polluant et ce débit d'air est contrôlé par une pompe d'air.

Chapitre II : Matériels et méthodes

L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un agitateur magnétique avec un barreau magnétique à l'intérieur du réacteur et une agitation mécanique est assurée par un agitateur mécanique qui est immergé dans le réservoir en verre.



Figure II.1 : Réacteur De Laboratoire A Recirculation

➤ Deuxième photoréacteur

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

Chapitre II : Matériels et méthodes

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 des lampes UV.

II-1-2 Le spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration. [69]



Figure II.2 : Spectrophotomètre

II-1-3 La Centrifugeuse

Instrument auquel un moteur imprime un mouvement de rotation extrêmement rapide qui produit la séparation de substances de densités différentes tenues en suspension ou en émulsion dans un liquide. [70] Centrifugation a été réglée à 1500 tr/min pendant 3 min



Figure II.3 : Centrifugeuse

II-1-4 Agitateur

Instrument quasi-indispensable dans un laboratoire de chimie, l'agitateur magnétique comme son nom l'indique permet d'agiter une solution en utilisant la force magnétique.

De nombreux modèles existent sur le marché. Sur la plupart d'entre eux, un moteur électrique dont la vitesse est réglée électroniquement entraîne un disque ou un cylindre magnétique qui à son tour entraîne un barreau aimanté aussi appelé « turbulent ». La vitesse de rotation varie généralement de 60 à 1200 tours/minute. [71]



Figure II.4 : Agitateur magnétique

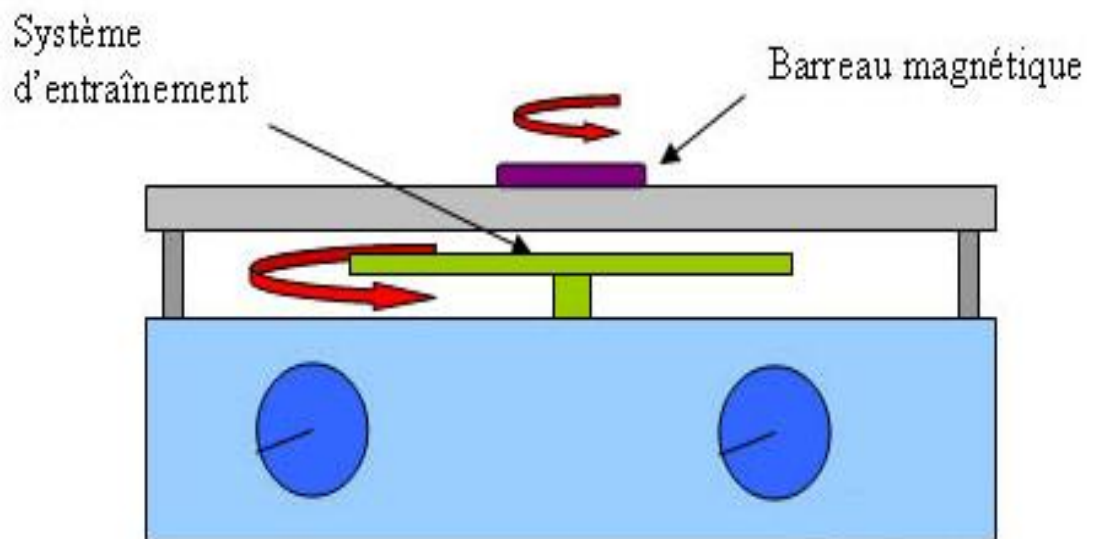


Figure II.5 : Principe de fonctionnement de l'agitateur magnétique

Chapitre II : Matériels et méthodes

II-1-5 La balance

Le principe de fonctionnement de ces balances repose sur les variations des caractéristiques électriques de certains matériaux lorsqu'ils sont soumis à des compressions mécaniques. Ces variations électriques sont mesurées et envoyées à un cadran qui permet de donner une indication sur la masse de la charge inconnue qui a comprimé le matériau. [72]



Figure II.6 : Balance électronique

II-2 Produits et réactifs

Différents produits chimiques ont été utilisés, leurs caractéristiques et propriétés sont décrites ci-dessous

II-2-1 Les polluants

Au cours de la réalisation de notre travail on a utilisés, deux polluants organiques le 4-méthylphénol et l'indole

➤ Le 4-méthylphénol :

Le 4-méthylphénol appelé aussi para-crésol ou p-crésol désignent une famille de composés organiques [73] Les crésols commerciaux contiennent des pourcentages variables des 3 isomères ; ils renferment également de petites quantités de phénol et de xylénols [74] la formule chimique est $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.ils se présentent sous la forme de cristaux blanc (ortho et para) ou de liquide jaune (méta et mélange d'isomères) incolores qui brunissent à l'air. Ils possèdent une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre [75]

Solubles dans l'eau, ils sont facilement solubles dans les alcalis dilués et miscibles à de très nombreux solvants organiques : éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, hydrocarbures, aromatiques [74]

Les crésols s'oxydent facilement sous l'action de l'air et de la lumière. Ils peuvent réagir vivement avec des oxydants puissants. Températures élevées, ils se décomposent avec émission de vapeurs toxiques et inflammables. Leur réactivité chimique est très semblable à celle du phénol : de nombreuses réactions de condensation sont notamment possibles avec des acides, des aldéhydes, des cétones

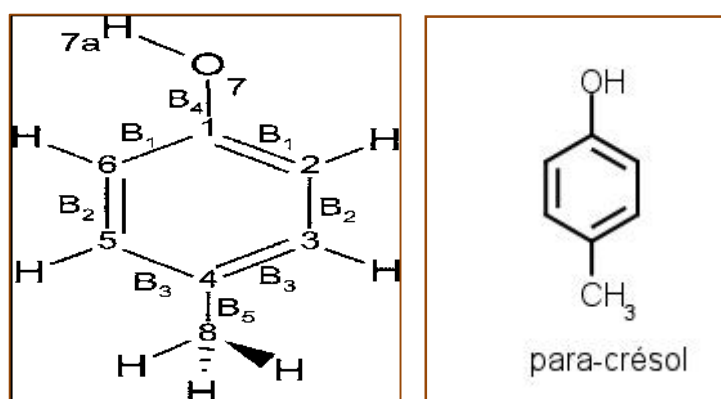


Figure II .7 : Structure Moléculaire De P-Crésol

Chapitre II : Matériels et méthodes

tableau suivant Indique quelque propriété de p-crésol :

NOM	p-crésol
Point de fusion	34,8°C
Point d'ébullition (à la pression atmosphérique)	201,8°C
Densité du solide D_r	1,034
Densité du liquide D_r	1,0178
Densité de vapeur (air = 1)	3,72
Tension de vapeur à 25°C	14,7Pa
Tension de vapeur à 63°C	226Pa
Point d'éclair (coupelle fermée)	86°C
Limite inférieure d'explosivité en volume % dans l'air	1,1 à 150°C
Température d'auto-inflammation	559°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	1,9%

Tableau II.1 : caractéristique de p-crésosole

➤ L'indole

L'indole et méthyle indole est un composé qui se produit naturellement en résidus humains il est due a la biodégradation des protéines cette molécule est naturellement présente dans le goudron de houille, dans de nombreux composés organique. L'indole est un solide a la température ambiante qui possède une odeur fiscale intense, même une très faibles concentration d'indole et ces diverses peut provoqué un endommagement et destruction des organismes ce sont des produit très toxique et cancérigène. le noyau d'indole est présent dans des composés impliqués dans la recherche pharmaceutique de nombreux produit qui possède des activités biologique come antimicrobien, antivirale anti-inflammatoire.les caractéristiques d'indole sont illustré dans le tableau suivant. [76]

Chapitre II : Matériels et méthodes

Nom	Indole
Formule chimique	C ₈ H ₇ N
Masse moléculaire	117,15 u
Densité	1,22g /cm ³ (solide)
Densité du gaz	5,6(air=1)
Température de fusion	326K (53°C)
Température de vaporisation	526K (253°C)
Point d'éclair	1,9g/l à 20°C
Solubilité	1,6Pa à25°C
Pression de vapeur	110°C

Tableau II .2 : caractéristiques d'indole

II-2-2 Les photocatalyseurs

Au cours de la réalisation de notre travail on a utilisé deux catalyseurs l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de titane (TiO₂) leur propriétés et caractéristiques sont déjà cité dans le premier chapitre.

II-3 Méthodologie et procédure expérimentale

L'objectif général 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 certains paramètres sur le procédé.

II-4 Préparation des solutions aqueuses

❖ Des quantités de polluant et de catalyseur sont pesées et diluées dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer 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 mn, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

Chapitre II : Matériels et méthodes

- ❖ Une fois l'irradiation est activée, des prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une pipette à intervalles de temps égaux (10mn), la durée de chaque expérience est au environ de deux heures et demi (150min).
- ❖ 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 3000tr /min pendant 5mn.

II-5 Les techniques analytiques utilisées

Nombreuses méthodes pour l'analyse des eaux ont été remplacées par la spectrométrie. Vu son importance et sa 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), la lumière visible et l'infrarouge (IR). Au cours de la réalisation de ce travail, une technique analytique utilisée pour le suivi de la concentration des polluants, cette technique la spectrophotométrie UV-Visible.

II-5-1 La Spectrométrie d'absorption moléculaire l'UV visible

Quand un rayonnement d'une longueur d'onde donnée traverse un milieu, son intensité diminue en fonction de la densité des espèces absorbantes et de l'épaisseur du milieu. Cette propriété est utilisée pour déterminer la concentration des espèces chimiques absorbant à une longueur d'onde déterminée. C'est l'interaction entre les photons de la source lumineuse et les ions ou molécules de l'échantillon qui provoque l'absorption lumineuse.

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

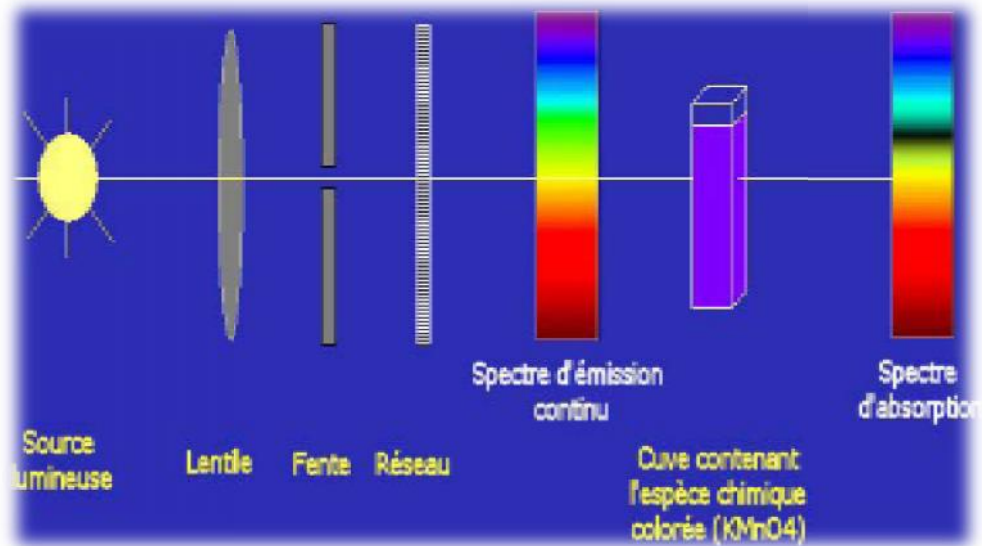


Figure II.8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à mono-faisceau.

II-6 La loi de Beer-Lambert

L'absorption est un phénomène probabiliste et il faut avoir suffisamment de photons et d'absorbants pour pouvoir étudier le phénomène (et pour que les détecteurs fonctionnent). On peut remarquer que l'absorption est limitée par deux "bornes" :

- S'il n'y a pas d'espèces absorbantes, aucun photon ne sera absorbé et le milieu sera parfaitement transparent (quel que soit d'ailleurs les longueurs d'onde des photons)
 - Si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, plus aucun photon ne va arriver au détecteur et le milieu sera opaque, au moins dans les bandes d'absorption
- [20]

Chapitre II : Matériels et méthodes

L'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique s'exprime par sa transmittance T (ou pourcentage de transmission), définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) :

$$T = I / I_0$$

On définit également l'absorbance A par :

$$A = -\log T = \log I_0 / I$$

Pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , la loi de BEER-LAMBERT établit une proportionnalité entre la concentration C d'une entité chimique en solution, sa nature chimique (caractérisée par son coefficient d'extinction molaire ϵ), son absorbance A et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution (trajet optique l)

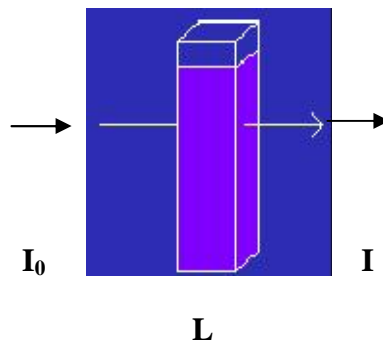


Figure II.9: Trajet optique

$$A = \log I_0 / I = \epsilon C L$$

- A : Absorbance à une longueur d'onde λ ;
- I_0 : Intensité du faisceau lumineux monochromatique incident ;
- I : Intensité du faisceau lumineux émergent
- L : Longueur du trajet optique qui correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure en cm;
- C : Concentration molaire de l'entité absorbante dans la solution en mol.L⁻¹;
- ϵ : Coefficient d'absorption molaire de la substance en solution à la longueur d'onde λ considérée en L.mol⁻¹.cm⁻¹.

II-7-1 Validité de la loi de beer-lambet

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, on peut observer, d'un équipement à un autre ou sur même équipement en fonction des conditions opératoires choisis, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique. On détermine alors un coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu.

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante. [77]

III. 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.

III-1 Pour le premier réacteur

III-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.

Dans cette 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 $C_{indole} = 10\text{mg/l}$, $C_{indole} = 20\text{mg/l}$, $C_{indole} = 40\text{mg/l}$, $C_{indole} = 70\text{mg/l}$. on mélange ces matières pendant 30 min avec l'agitateur et on mesure l'absorbance de solution à 20 min, 25 min et 30 min 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 $T = 20^\circ\text{C}$, $Q_{air} = 1\text{L/min}$, $UV = 24 \text{ watt}$, 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 :

On a distingué ce rendement :

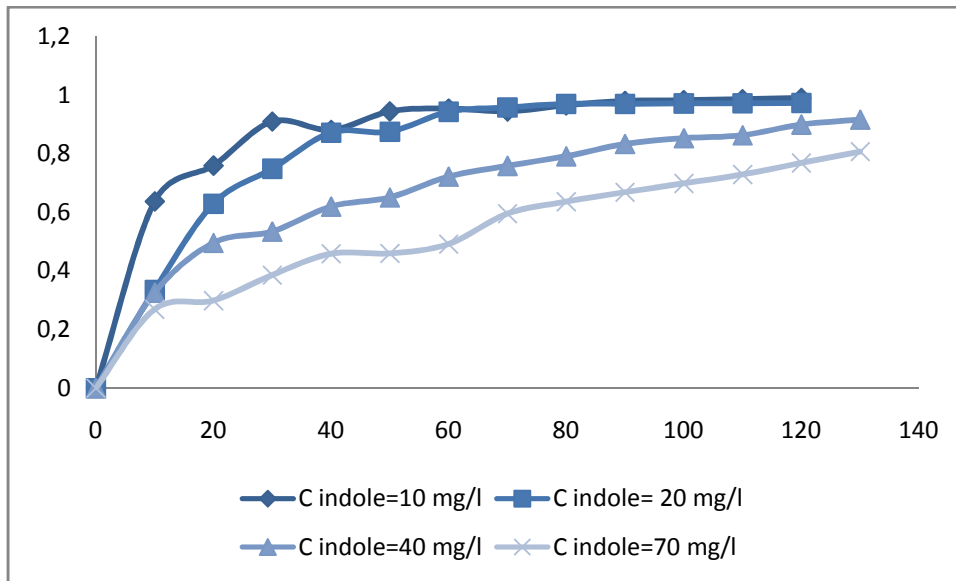


Figure III-1 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant.

❖ Conclusion

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

III-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.[67]

Chapitre III : Résultats et discussions

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 $C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/l}$.

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

On a fait $C_{\text{ZnO}} = 1 \text{ g/l}$, $C_{\text{ZnO}} = 2 \text{ g/l}$, $C_{\text{ZnO}} = 3 \text{ g/l}$, $C_{\text{ZnO}} = 3,5 \text{ g/l}$,

On mélange ces matières pendant 30 min avec l'agitateur et on mesure l'absorbance de solution à 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 $T = 20^\circ\text{C}$, $Q_{\text{air}} = 1 \text{ L/min}$, $\text{UV} = 24 \text{ watt}$, 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 .

On a distingué ce rendement :

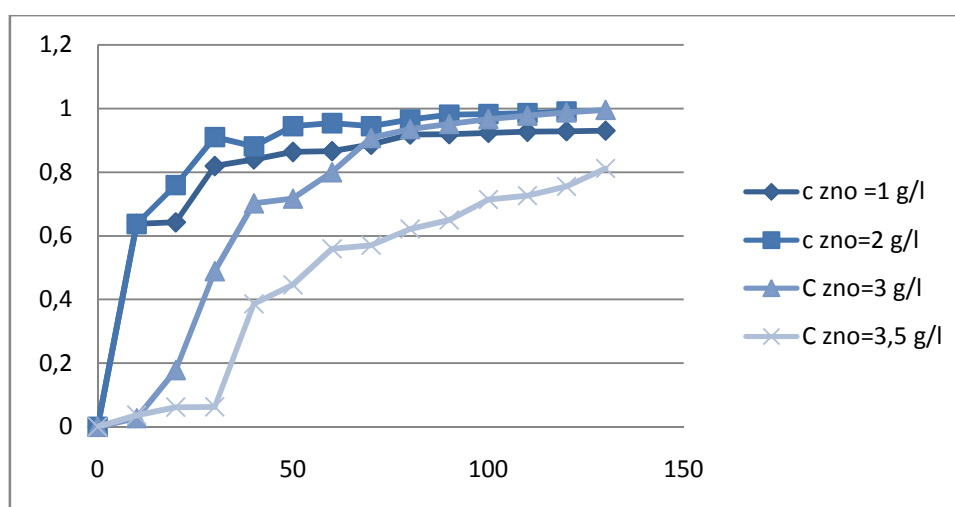


Figure III-2 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la concentration de polluant

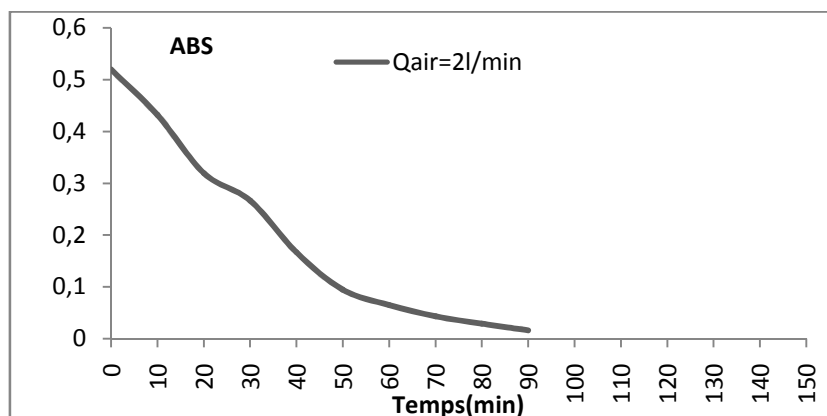
❖ Conclusion

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 a augmenté de 1 g/l jusqu'à 3 g/l et a diminué en arrivant à 3.5g/l.

III-1-3 Effet de l'air:

La concentration en oxygène dissous joue un rôle essentiel dans le procédé photocatalytique : l'oxygène réagit avec les électrons photogénérés 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.

Les différentes expériences afin d'évaluer l'influence du débit d'air sur la dégradation photocatalytique avec les débits d'air suivant 1, 2, 3, 4 et 6 l/min sous l'effet des paramètres suivants Concentration du catalyseur TiO_2 fixe sur support de 1.5g/l $T=20^\circ C$ et C du polluant de $10\mu l$. le résultat des différentes absorbances sont illustré dans la figure III-3



Chapitre III : Résultats et discussions

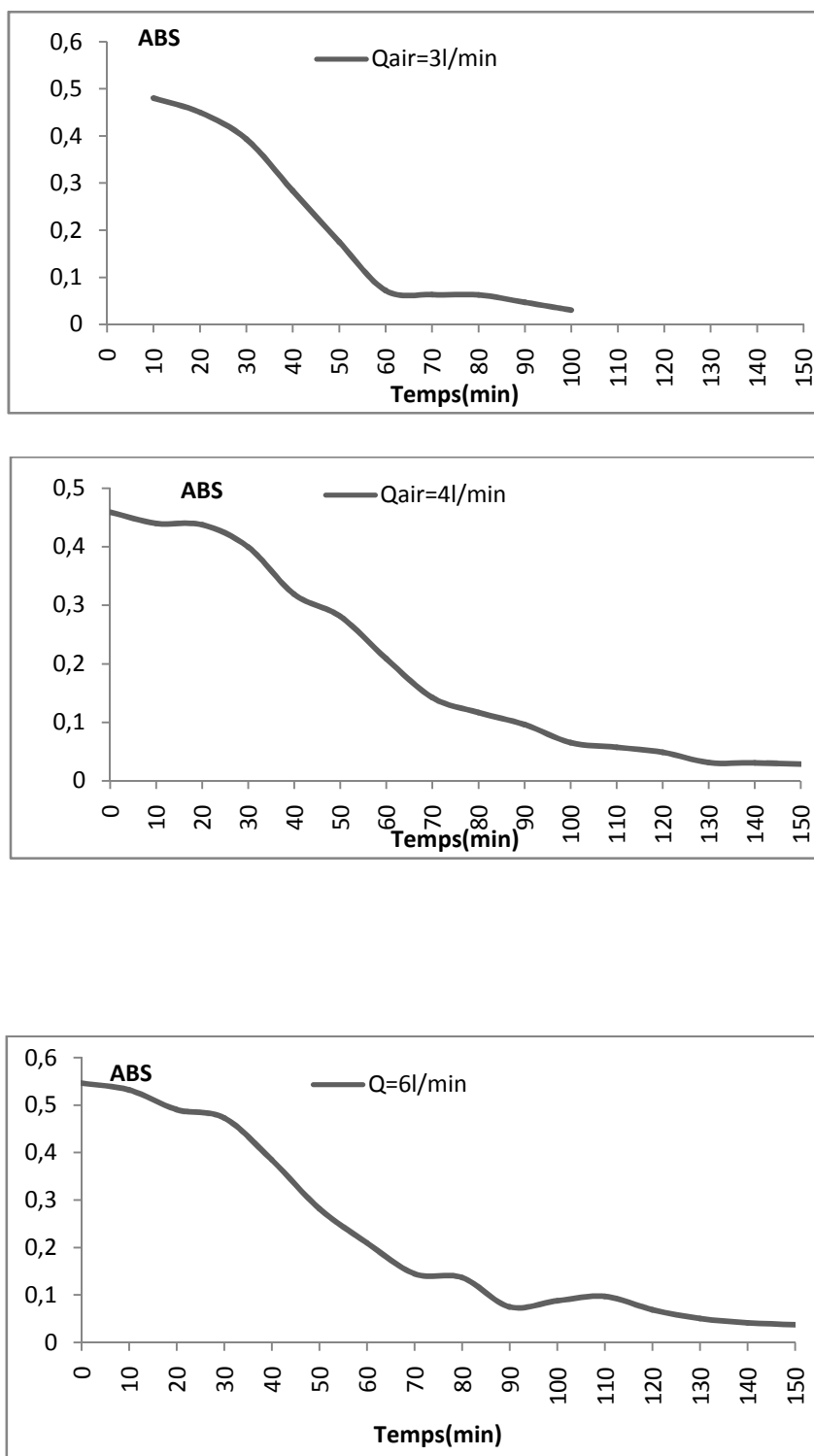


Figure III-3 : Variation des absorbances en fonction du temps avec des différents débits d'air.

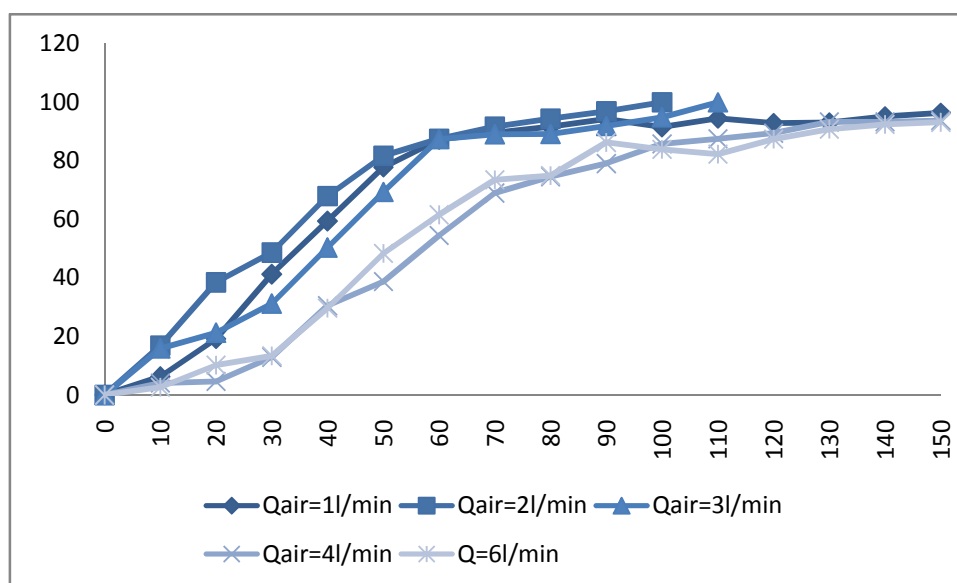


Figure III-4 : Comparaison des rendements (effets d'air)

❖ Conclusion

Les résultats obtenus lors de la réalisation de nos expériences montrent que l'augmentation du débit d'air de 1 à 2 l/min accroît la dégradation de para-crésol, au-delà de 2 à 6 l/min on remarque une différence dans la dégradation. La vitesse de dégradation diminue ensuite pour des quantités plus importantes. Il semble donc que lorsque $air > 2$ l/min au lieu d'accélérer la réaction de dégradation du polluant par la formation accrue de radicaux hydroxyles OH^\bullet , il provoque des trous du photocatalyseur et avec les radicaux en excès. Et avec cet excès la dégradation diminue à cause du piégeage des radicaux hydroxyles.

Au cours de notre étude, la valeur optimale de l'air a été de 2 l/min. Cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation de 100% après 100 min d'irradiation. La comparaison de différents rendements est illustrée dans **Figure III-4**.

III-1-4 Effet de la température

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

Chapitre III : Résultats et discussions

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 TiO₂ 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. [78]

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 de TiO₂ fixe sur support était de $C_{\text{TiO}_2} = 1.5 \text{ g/l}$.

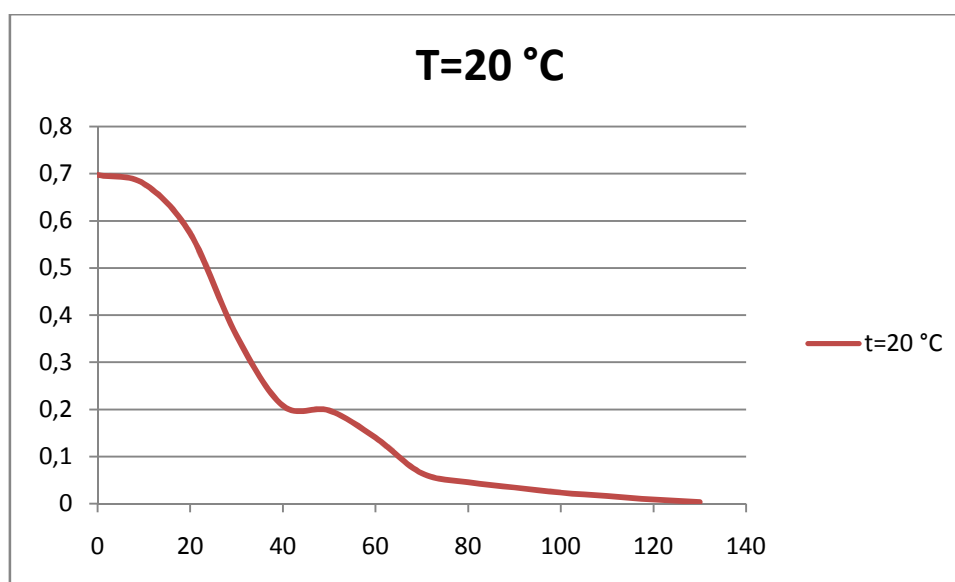
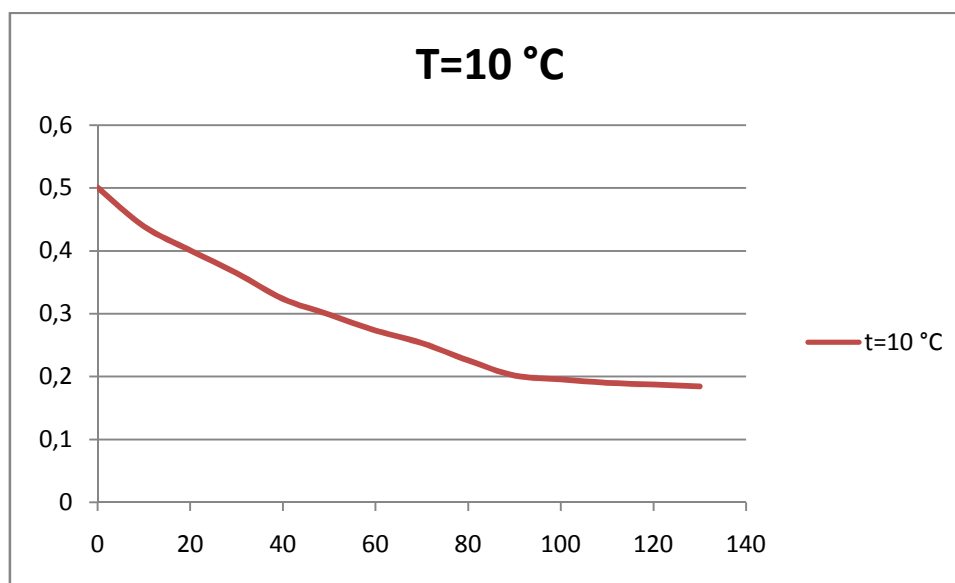
Donc on met 1,2 L de l'eau distillée avec polluant indole qui y'a une concentration de $C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/l}$ et de concentration de dioxyde de titane fixe sur support est $C_{\text{TiO}_2} = 1.5 \text{ g/l}$ avec et on fait des changements des températures = 10 °C, T= 20 °C, T= 30 °C, T= 40 °C.

On a fait $C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/l}$, $C_{\text{TiO}_2} = 1.5 \text{ g/l}$. On mélange ces deux 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 changements de température (T= 10 °C, T= 20 °C, T= 30 °C, T= 40 °C)., le débit d'air, ultra-violet, sachant que $Q_{\text{air}} = 1\text{L}/\text{min}$, UV=24 watt, et dans chaque 10 min on met 5ml dans le

Chapitre III : Résultats et discussions

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 absorbances sont résumés dans les figures suivantes:



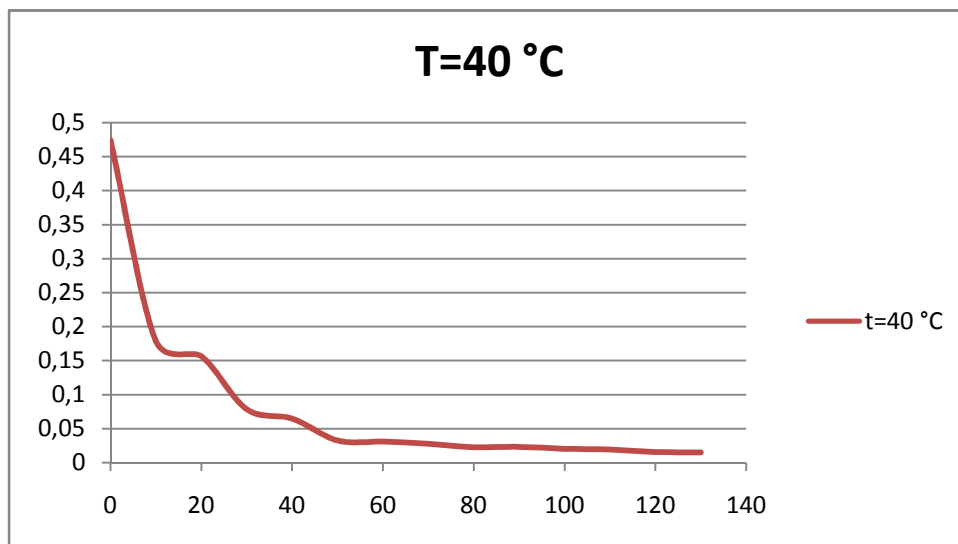
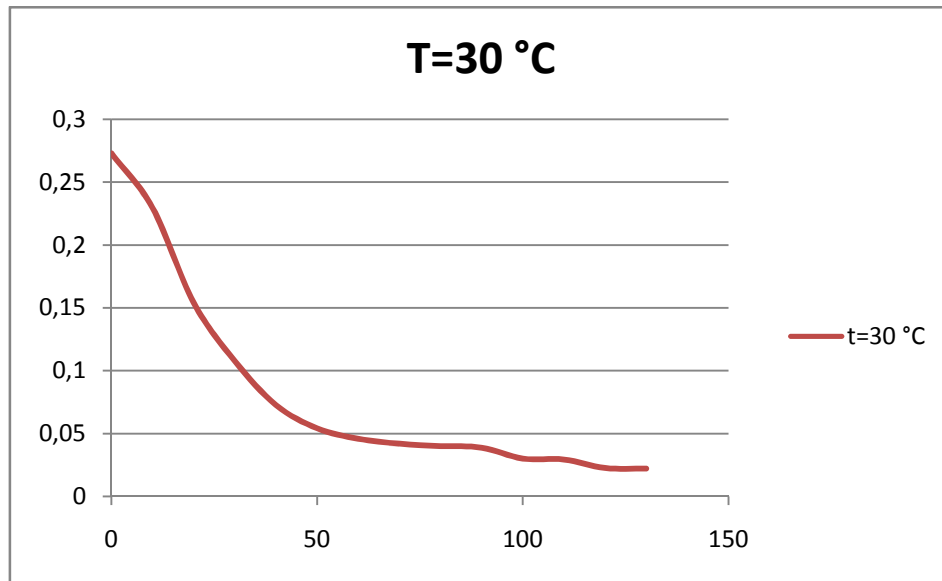


Figure III- 5 : variation des absorbances en fonction du temps d'effet de la température.

On a distingué ce rendement :

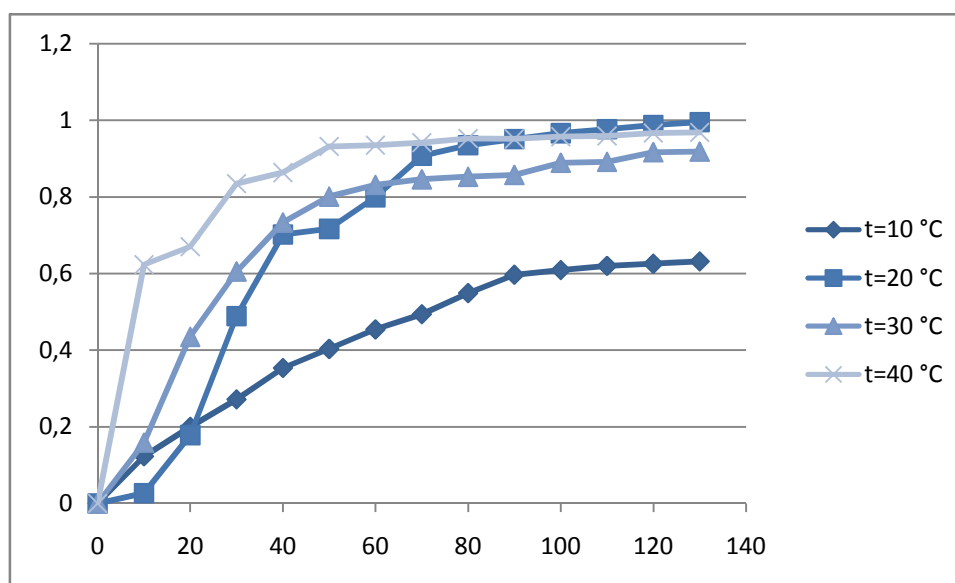


Figure III-6 : variation des rendements en fonction du temps d'effet de la température

❖ Conclusion :

Dans cette expérience on conclut que l'effet de la température est convenable pour que le polluant se décompose dans le meilleur rendement et avec une température est de $T = 20\text{ °C}$. Sachant que le meilleur rendement varie entre 20 °C et 40 °C dans notre expérience.

III-2-Pour le deuxième réacteur

III-2-1 La cinétique de dégradation de $10\text{ }\mu\text{L/L}$

Dans les expériences 1 et 2, nous avons une solution composée de 1000 ml d'eau distillée mélangée à $10\text{ }\mu\text{L}$ de para-crésol. L'objectif de ces expériences est de suivre la cinétique de dégradation tout en variant la concentration du catalyseur.

❖ L'influence de la concentration en catalyseur

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

Chapitre III : Résultats et discussions

Volume de la solution	1000 ml
Concentration du polluant	10 $\mu\text{L/L}$
Concentrations du catalyseur	$C_1 = 0,5 \text{ g/L}$ $C_2 = 3.5 \text{ g/L}$

Tableau III- 1 : Valeurs des différents paramètres des expériences.

➤ Concentration du catalyseur $C_{\text{ZnO}} = 0.5 \text{ g/L}$

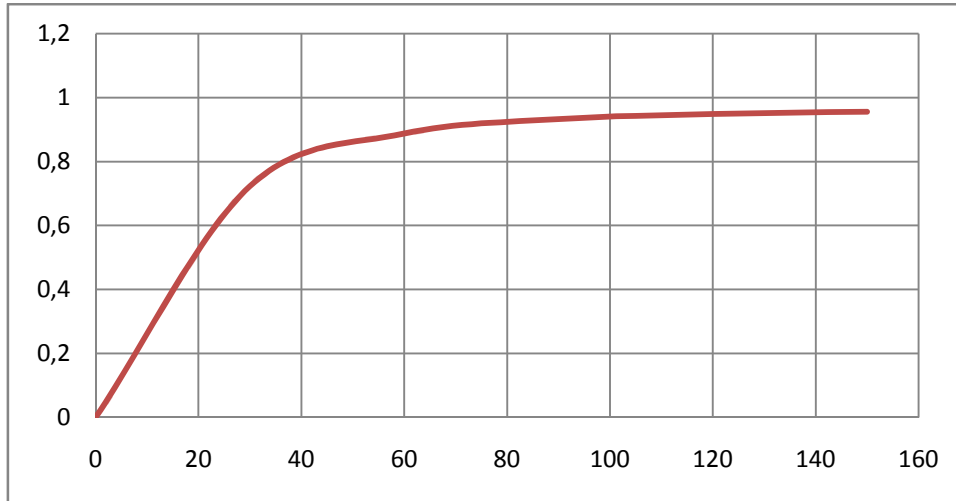


Figure III-7 : Variation du rendement de dégradation pour 10 $\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{\text{ZnO}} = 0.5 \text{ g/l}$

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

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

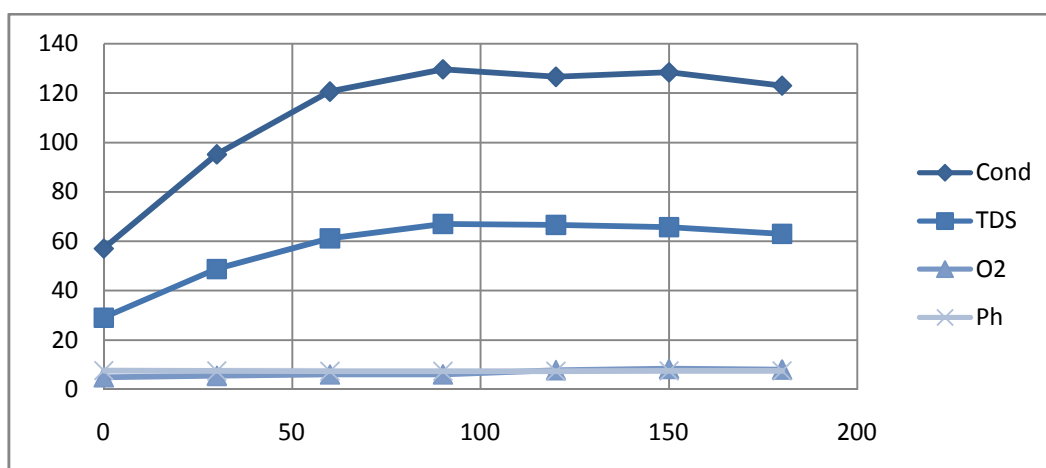


Figure III-8 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 10µL/L de para-crésol et $C_{ZnO} = 0,5g/L$.

➤ Discussion :

Selon la courbe 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 Cond=f(T) et 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 ($O_2=f(T)$) 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.

Chapitre III : Résultats et discussions

➤ Concentration du catalyseur $C_{ZnO} = 3.5 \text{ g/L}$

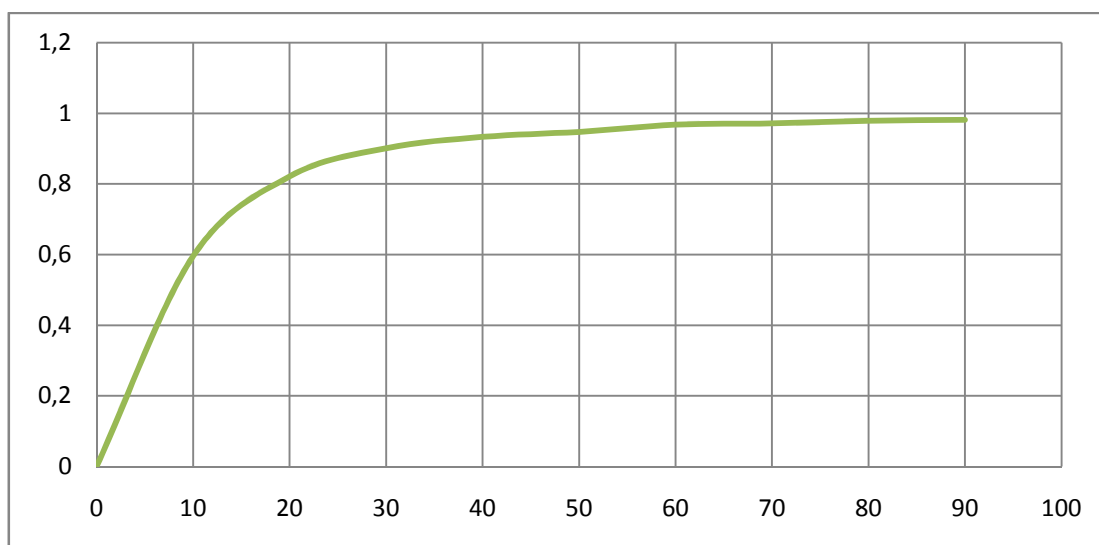


Figure III-9 : Variation du rendement de dégradation pour $10\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{ZnO} = 3.5\text{g/L}$.

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

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

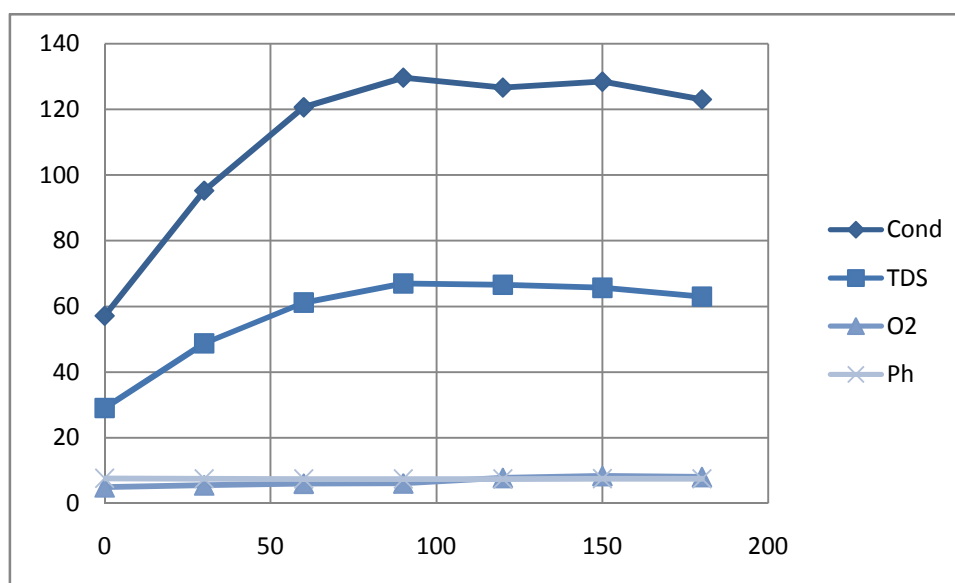


Figure III-10 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour $10\mu\text{L/L}$ de para-crésol et $C_{\text{ZnO}} = 3,5\text{g/L}$.

➤ 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%.

Chapitre III : Résultats et discussions

III-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 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° 3, 4).

❖ L'influence de la concentration de catalyseur :

Cette expérience nous montre l'influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation de 60 $\mu\text{L/L}$ 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 $\mu\text{L/L}$
Concentrations du catalyseur	$C_{\text{ZnO}} = 0.5 \text{ g/L}$ $C_{\text{ZnO}} = 3.5 \text{ g/L}$

Tableau III- 4 : Valeurs des différents paramètres des expériences.

➤ Concentration du catalyseur $C_{\text{ZnO}} = 0.5 \text{ g/L}$

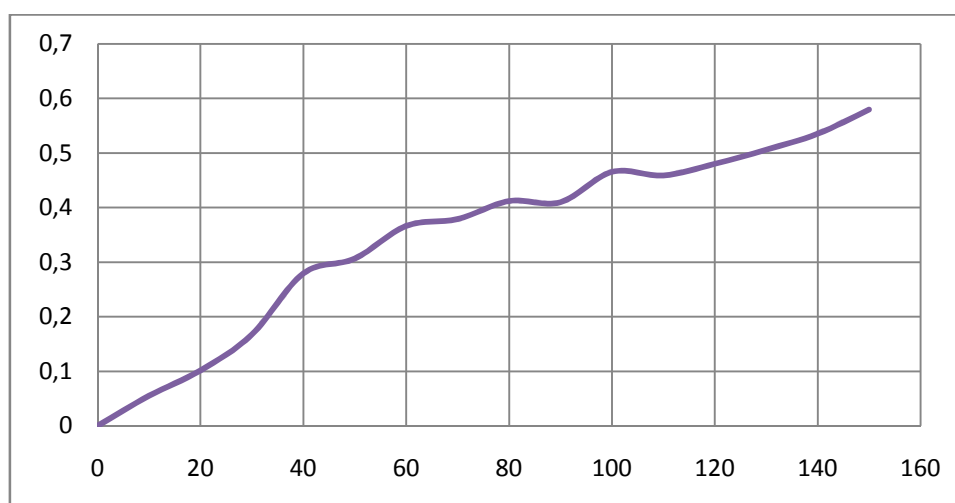


Figure III-11: Variation du rendement de dégradation pour 60 $\mu\text{L/L}$ de para-crésol et

Chapitre III : Résultats et discussions

$$C_{ZnO}=0.5g/L.$$

T (min)	TDS	Ph	O₂	Cond
0	42	7.53	22.5	80.8
30	49.8	7.65	13.6	95.7
60	58.7	7.5	16.18	111.2
90	64.4	7.58	13.82	124.4
120	66.1	7.56	14.57	126.5
150	66.2	7.51	15.14	127
180	64.2	7.47	7.88	121.4

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

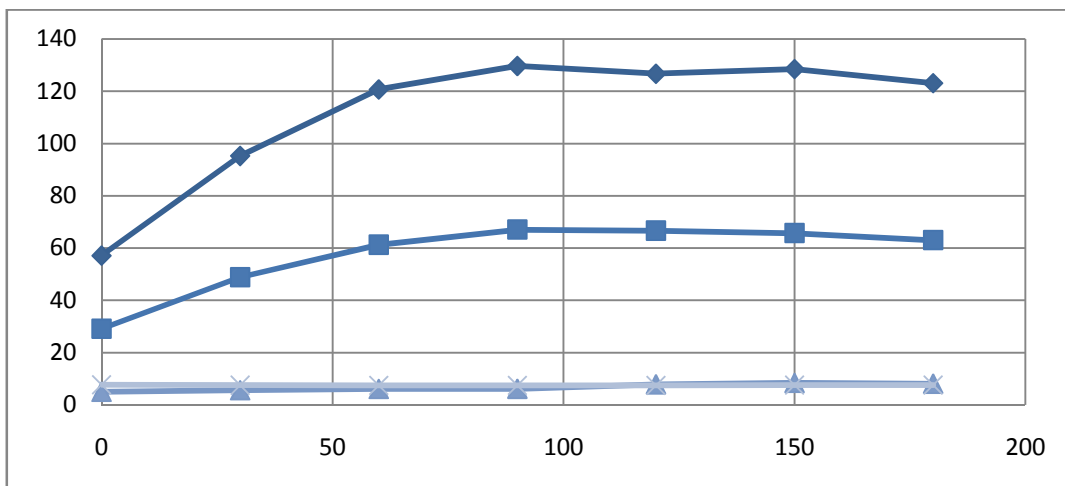


Figure III- 12 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 60µL/L de para-crésol et $C_{ZnO}=0.5g/l$.

➤ **Discussion :**

Selon la courbe 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.

Chapitre III : Résultats et discussions

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).

➤ Concentration du catalyseur $C_{\text{ZnO}}=3.5 \text{ g/L}$

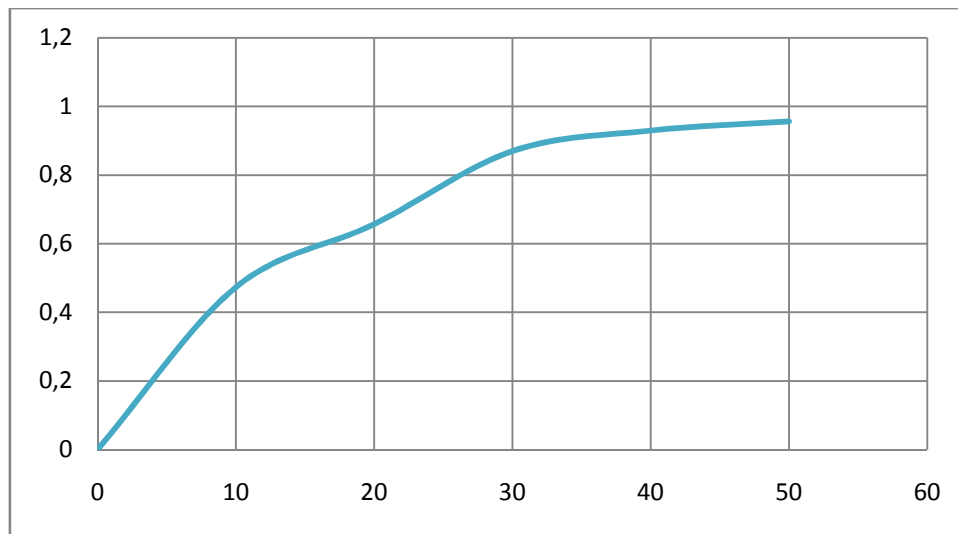


Figure III- 13 : Variation du rendement de dégradation pour $60\mu\text{L/L}$ de para-crésol et

$$C_{\text{ZnO}}=3.5\text{g/L}.$$

Chapitre III : Résultats et discussions

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

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

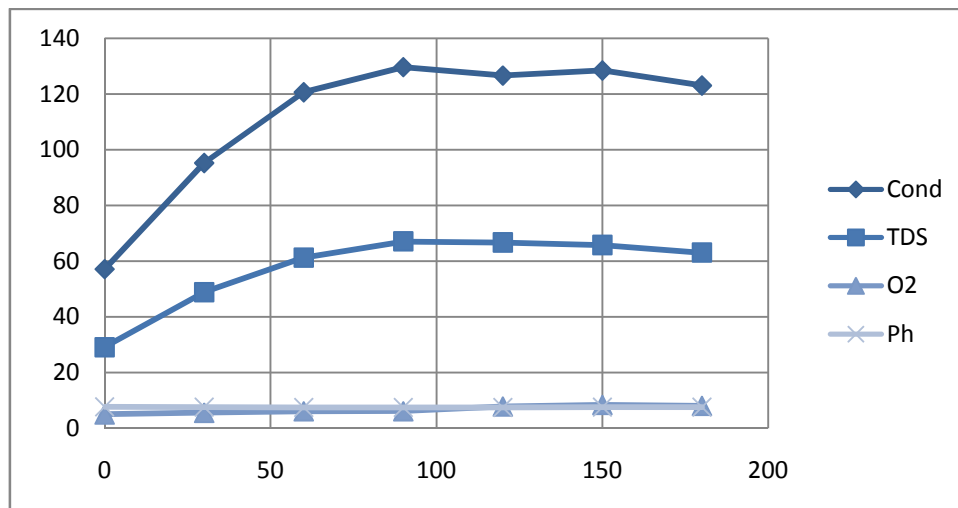


Figure III-14 : Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 60µL/L de para-crésol et $C_{\text{ZnO}}=3.5 \text{ g/l}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

➤ 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 : $Cond=f(T)$ et $TDS=f(T)$ 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 ($O_2=f(T)$) montre une légère variation de celui-ci au cours de l'expérience puisque le débit d'air est constant.

CONCLUSION GENERALE

Les Techniques d'Oxydation Avancées (TOA) les plus efficaces sont celles qui conduisent à la formation des radicaux hydroxyles OH° , car ils ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité les composés organiques. Ces radicaux peuvent être générés à partir d'un semi-conducteur (principalement le dioxyde de titane) qui va adsorber les photons émis soit par une lampe UV, lorsqu'il est au contact de l'eau : c'est la photocatalyse. Le principe est le suivant : l'irradiation d'un semi-conducteur par des photons d'énergie égale ou supérieure au band gap ($> 3.2 \text{ eV}$ pour TiO_2), va provoquer l'éjection d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Bien que le TiO_2 fixe en support soit le plus couramment utilisé comme photocatalyseur pour une vaste gamme de composés organiques, ZnO s'avère être une alternative adéquate à la photodégradation depuis que son mécanisme a été révélé semblable à celui de TiO_2 .

Dans notre travail le procédé photocatalytique est utilisé pour l'élimination et la dégradation des composés organique récalcitrants en phase aqueuse. La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. La dégradation de polluant organique indole et para-crésol est en présence de catalyseur ZnO ou TiO_2 . La concentration de catalyseur doit être suffisante pour absorber un maximum de polluant, la concentration optimum de ZnO pour la dégradation d'une concentration de 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 composés organiques, lorsque la température est élevée l'oxygène dissous diminue ainsi que l'oxydation de catalyseur. Dans nos expériences on détermine que la température optimale varie entre 20°C et 40°C .

Les expériences réalisées 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 et 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 charge en polluant, la concentration de catalyseur, la température et le débit d'air dissous.

L'oxygène dissous 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 conduit à la diminution de taux de dégradation, dans notre travail en déduit que la valeur optimal de débit d'air est de 2 l/min .

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 et de 3 g/l . l'oxygène dessous joue un rôle très important pour les réactions oxydatives dans les procédés photo-dégradation, la valeur optimal de débit d'air est de 2 l/min , ainsi que la température qui influe sur la vitesse de dégradation de polluant alors que la température optimale varie entre 20°C et 40°C .

Bibliographie

- [1] **René Moletta**, L'eau, sa pollution et son traitement, « Moletta Méthanisation »
1504 Route des Bottières 73470 Novalaise (France), Chapitre 4 : La pollution de l'eau.
- [2] **LEROY, J.B.**, la pollution des eaux 4^{ème} édition, Que sais-je ?, Paris, 1999.
- [3] La pollution de l'eau d'origine industrielle - Panorama 2007 / 2008
- [4] **REGIS, B., M.S, B.S**, Guide technique de l'assainissement 4^e édition LE MONITEUR, 2010.
- [5] **MIRA, Y.**, contribution à la conception de la station d'épuration d'ISOLA 2000, ENP,
promotion 2007-2008.
- [6] **OUALI, M.S.**, cours de procédés unitaire biologique et traitement des eaux, office de
publication universitaire, Ben-aknoun (Alger), 2001.
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Demande_chimique_en_oxyg%C3%A8ne
- [8] **BALEH, K.**, mémoire, thème : conception de STEP de la ville d'Azazga, (W. TIZI
OUZOU), ENSH, NOV 2011.
- [9] **NUER, J.P., BECHAC, P., BOUTIN, B. et MERCIER, P.**, Traitement des eaux usées.
Paris : EYROLLES, 1984. 75005
- [10] **MOULIN, S., ROZEN-RECHELS, D. et STANKOVIC, M.**, Traitement des eaux usées
- [11] **CARDOT, C.**, les traitements de l'eau, ellipses, France, 2005.
- [12] USEPA Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and
analysis. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C. 1997
- [13] **YONAR, T., YONAR, G.K., KESTIOGLU, K. et AZBAR, N.**, Decolorization of textile
effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. Color. Technol., 121, 258-
26, 2005.
- [14] **AURIOL, M., FILALI-MEKNASSI, Y. et TYAGI, R.D.**, Présence et devenir des
hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. Rev. Sci. Eau, 20, 89-
108, 2007.
- [15] **JÜRGENS, M.D., HOLTHAUS, K.I.E., JOHNSON, A.C., SMITH, J.J.L.,
HETHERIDGE, M. et WILLIAMS, R.J.**, The potential for estradiol and ethinylestradiol
degradation in English rivers. Environ. Toxicol. Chem., 21, 480-488, 2002.
- [16] **SERVOS, M.R., BENNIE, D.T., BURNISON, B.K., JURKOVIC, A., MCINNIS, R.,
NEHELI, T., SCHNELL, A., SMYTH, S.A. et TERNES, T.A.**, Distribution of estrogens,
17 α -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. Sci. Tot. Environ.,
336, 155-170, 2005.
- [17] **SNYDER, S.A., WERSTERHOFF, P., YOON, Y. et SEDLAK, D.L.**, Pharmaceuticals,
personal care products, and endocrine disruptors in water: Implication for water industry.
Environ. Eng. Sci., 20, 449-469, 2003a
- [18] **SNYDER, S.A., ADHAM, S.A., REDDING, A.M., CANNON, F.S., DECAROLIS, J.,
OPPENHEIMER, J., WERT, E.C. et YOON, Y.**, Role of membrane and
activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination, 202,
156-181, 2003b.
- [19] **VERSTRAETEN I.M., T. HEBERER, J.R. VOGEL, T. SPETH, S. ZUEHLKE et U.
DUENNBIEER**, Occurrence of endocrine-disrupting and other wastewater
compounds during water treatment with case studies from Lincoln, Nebraska and Berlin,
Germany. Pract. Period. Hazard. Toxic. Rad. Waste Manag. ASCE, 7, 253-263, 2003.

- [20] **SUTY, H., C. DE TRAVERSAY et M. COSTE**, Application of advanced oxidation processes: Present and future. Dans: Proceedings of the 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 18 au 22 mai, Goslar, Allemagne, pp. 8, 2003.
- [21] **PARSONS, S.**, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p, 2004.
- [22] **GOGATE P.R. et A.B. PANDIT**, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Adv. Environ. Res., 8, 501-551, 2004.
- [23] **BHOWMICK M. et M.J. SEMMENS**, Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. Water Res., 28, 2407-2415, 1994.
- [24] **HSING H.J., P.C. CHIANG, E.E. CHANG et M.Y. CHEN**, The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. J. Hazard. Mater., 141, 8-16, 2007.
- [25] **WU C.H. et C.L. CHANG**, Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. J. Hazard. Mater., 128, 265-272, 2006.
- [26] **IKEHATA K et M.G. EL-DIN**, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. J. Environ. Eng. Sci., 5, 81-135, 2006.
- [27] **GONCHARUK V.V., N.G. POTAPCHENKO, O.S. SAVLUK, V.N. KOSINOVA et A.N. SOVA**, Study of various conditions for O₃/UV disinfection of water. Khimiya i Tekhnologiya Vody, 25, 487-496, 2003.
- [28] **MARTINEZ-HUITLE C.A et S. FERRO**, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chem. Soc. Rev., 35, 1324-1340, 2006.
- [29] **FLOTRON V., C. DELTEIL, A. BERMOND et V. CAMEL**, Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. Polycyclic Aromatic Compounds, 23, 353-376, 2003.
- [30] **DROGUI P., J.F. BLAIS et G. MERCIER**, Review of electrochemical technologies for environmental applications. Recent Patent Eng., 1, 257-272, 2007.
- [31] **PANIZZA M., M. ZOLEZZI et C. NICOLELLA**, Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. J. Chem. Technol. Biotechnol., 81, 225-232, 2006.
- [32] **SZPYRKOWICZ L., S.N. KAUL et R.N. NETI**, Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. J. Appl. Electrochem., 35, 381-390, 2005.
- [33] **GALEY C. et D. PASLAWSKI**, Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances, 161, 46-49, 1993.
- [34] **MILLET M.**, L'oxygène et les radicaux libres (1^{ère} partie). Bios, 23, 67-70, 1992a.
- [35] **MILLET M.**, L'oxygène et les radicaux libres (2^e partie). Bios, 23, 45-50, 1992b.
- [36] **MAESTRE P.**, Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p, 1991.
- [37] **PULGARIN C, N. ADLER, P. PERINGER et C. COMNINELLIS**, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. Water Res., 28, 887-893, 1994.
- [38] **DORÉ M.**, Chimie des oxydants et traitement des eaux. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France, 505 p, 1989.
- [39] **KARPEL VEL LEITNER N. et M. DORÉ**, Mécanisme d'action des radicaux OH[°] sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂. Water Res., 31, 1383-1397, 1997.

- [40] **LIN S.H. et C.C. LO**, Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31, 2050-2056, 1997.
- [41] **DENG Y. et J.D. ENGLEHARDT**, Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Res.*, 40, 3683-3694, 2006.
- [42] **COLOBERT L., B. MONTAGNON. et C. NOFRE**, Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 278-291, 1962.
- [43] **MAESTRE P.**, Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p, 1991.
- [44] **Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. et Blais, J.F.**, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, 2009.
- [45] **PAILLARD H., R. BRUNET et M. DORÉ**, Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène. *Water Res.*, 22, 91-103, 1988.
- [46] **BUXTON G.U., C.L. GREENSTOCK, W.C HELMAN et 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, 513-759, 1988.
- [47] **CRISSOT F.**, Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 152 p, 1996.
- [48] **ECKENFELDER W., A.R. BOWERS et J.A. ROTH**, Chemical oxidation: technologies for the nineties. Dans: *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*, Proceedings of the first international symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA, 1992.
- [49] **VAN CRAEYNEST K., H. VAN LANGENHOVE et R.M. STUETZ**, AOPs for VOCs and odour treatment. Dans : *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. PARSONS S. (Éditeur), IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p, 2004.
- [50] **IKEHATA K, N.J. NAGHASHKAR et M.G. EL-DIN**, Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.*, 28, 353-414, 2006.
- [51] **LAFI W.K. et Z. AL-QODAH**, Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 137, 489-497, 2006.
- [52] **IRMAK S., O. ERBATUR et A. AKGERMAN**, Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.*, 126, 54-62, 2005.
- [53] **LAU T.K., W. CHU et N.GRAHAM**, Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ and O₃/UV. *Water Sci. Technol.*, 55, 275-280, 2007.
- [54] **GEHARDT W. et H.F. SCHROEDER**, Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography*, 1160, 34-43, 2007.
- [55] **AMAT A.M., A. ARQUES, M.A. MIRANDA, R. VINCENTE et S. SEGUI**, Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.*, 24, 790-794, 2007.

- [56] **HSING H.J., P.C. CHIANG, E.E. CHANG et M.Y. CHEN**, The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 141, 8-16, 2007.
- [57] **SHU H.Y. et M.C. CHANG**, Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes Pigm.*, 65, 25-31, 2004.
- [58] **TONG S.P., Y.Q. CHU., C.A. MA et W.P. LIU**, The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O₃/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue*, 25, 366-369, 2005.
- [59] **AKMEHMET B.I. et M. OTKER**, Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV processes. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, 28, 325-331, 2004.
- [60] **SUN Y. et J.J. PIGNATELLO**, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 304-310, 1993.
- [61] **Huchon, Raphael**. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports. Lyon : université Claude Bernard, 2006.
- [62] **G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar**. Cinétique et catalyse. Paris : Tec&Doc, Lavoisier, 1996.
- [63] **Kitte, C.**, Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics). Paris : 5e édition Bordas, 1983.
- [64] **Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J. S., Palmisano, L., Tilley, R. J. D.**, Journal of Solid State Chemistry, . s.l. : Volume 92, Issue 1, 178-190, 1991.
- [65] **Herrmann, J.M.** Elsevier "top cited article". s.l. : Catalysis Today 53, 115-129, 1999.
- [66] **Herrmann, J.M., Pichat, P.**, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti. 217-250, 1989.
- [67] **ZOUAGH, R.**, Étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [68] **Helali, S.**, application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle. Lyon : s.n., 2012.
- [69] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotom%C3%A8tre>
- [70] <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/centrifugeuse/14151>
- [71] <http://www.lachimie.fr/materiel/agitateur-magnetique.php>
- [72] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Balance_\(instrument\)#Balance_electronique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Balance_(instrument)#Balance_electronique)
- [73] **MARCIO, P.**, Phenol and cresols treatment in aqueous solution by electro-Fenton process: Application to the mineralization of aeronautic wastewater industry these doctor at l'Université Paris-Est. Marne-la-Val, 2008.
- [74] **MERABET, S., BOUZAZA, A., BOUHELASSA, M., ET WOLBERT, D.**, Modélisation et optimisation de la photodégradation du 4-méthylphénol dans un réacteur à recirculation en présence d'UV/ZnO, 2009.
- [75] **CHRONIC TOXICITY SUMMARY**, Determination of Noncancerous Chronic Reference Exposure Levels Batch 2A CRESOL MIXTURES, 2000.

[76] **MERABET, S., BOUZAZA, A., WOLBER, D.**, Photocatalytic degradation of indole in a circulating up flow reactor by UV/TiO₂ process—Influence of some operating parameters Journal of Hazardous Materials, 2009.

[77] **ARRIS S, EP. CHEBIRA**, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales thèse doctorat, 2008.

[78] **DERRAJI, Ch.**, 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.

Résumé

L'objectif du travail est l'expérimentation d'un autre semi-conducteur en l'occurrence UV/TiO₂. Bien que le TiO₂ fixe en support soit le plus couramment utilisé comme photocatalyseur pour une vaste gamme de composés organiques, ZnO s'avère être une alternative adéquate à la photodégradation depuis que son mécanisme a été révélé semblable à celui de TiO₂. Des expérimentations sont menées au laboratoire afin de déterminer l'effet et de ces paramètres et d'optimiser le rendement de photodégradation. 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 photodégradation, la valeur optimal de débit d'air est de 2 l/min, ainsi que la température qui influe sur la vitesse de dégradation de polluant alors que la température optimale varie entre 20C° et 40C°.

Mots clés : photocatalytique, TiO₂, photodégradation, catalyseur.

Abstract

The aim of the work is the experimentation of another semiconductor UV / TiO₂ occurrence. Although TiO₂ fixed on support is most commonly used as a photocatalyst for a wide range of organic compounds, ZnO proves to be a suitable alternative to photodegradation since its mechanism was found similar to that of TiO₂. Experiments are conducted in the laboratory to determine the effect and these parameters and to optimize the efficiency of photodegradation. Degradation of organic pollutant in the presence of catalyst. 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 photodegradation processes, the optimal debit of airflow is 2l/sec, and the temperature which influences the degradation rate poluyant while the optimum temperature varies between 20°C and 40 C°.

Key words : photocatalytic, TiO₂, the photodegradation, catalyst.

والهدف من هذا العمل هو التجريب من أشباه الموصلات للأشعة فوق البنفسجية / TiO₂ الثابت هو الأكثر شيوعا باعتباره ضوئي لمجموعة واسعة من المركبات العضوية، أكسيد الزنك يبرهن على أن تكون بديلا مناسباً للتحلل الضوئي منذ تم العثور على آليتها مماثلة لتلك التي TiO₂ المختبر لتحديد تأثير وهذه المعايير وتحسين التركيز المثالي لأكسيد الزنك لتحلل 10 /لتر من الإندول هو 3 / . يلعب الأكسجين المنحل دورا هاما جدا في ردود الفعل المؤكسدة في عمليات الهدم، حيث استخلصنا أن القيمة المثلى لتدفق الهواء هي 2 / . الحرارة أيضا تلعب دورا في سرعة هدم الملوثات حيث تتراوح درجة الحرارة المثلى بين 20 40 درجة مئوية

الكلمات المفتاحية: الفوتوكاتاليتيك ، الهدم TiO₂