



Mémoire de Master

Présenté par :

- Benmakhlouf Rabia
- Kassa khokha

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : analyse chimique

Thème :

Elimination d'un colorant acide par photo-
dégradation catalytique

Soutenu le : 30/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Bourouina Mostapha	Chimie	Président
Imloul Tayakout	Chimie	Examineur
Ait Braham née Mahtout Laila	Chimie	Encadreur

2015-2016

Liste des abréviations

A : absorbance sans unité

AOP : procédés d'oxydation avancés

ads : adsorption

C: la vitesse de la lumière

C_0 : Concentration initial, du colorant (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

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

CdSe : Séléniure de cadmium

Cr : Chrome

DRX : diffraction des rayons x

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

E_g : Energie de gap

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

h : la constante de Planck

I_0 : intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I : intensité lumineuse transmise

GaAs : Arséniure de gallium

GaAsP : Phospho-arséniure de gallium

Mn : Manganèse

Ni: Nickel

n : ordre de la réfraction.

NET : Noir eriochrome T

PH_{pzc} : le Potentiel d'hydrogène pour le point de zéro charge

SnO₂ : Dioxyde d'étain

SrTiO₃ : Titanate de strontium

TiO₂ : Dioxyde de titane

T : Température °C

T% : taux d'élimination d'un colorant

t : temps (min)

WO₃ : trioxyde de tungstène

ZnO : Oxyde de zinc

ZnS : Sulfure de zinc

ϵ : Constante d'extinction molaire

λ : longueur d'onde (nm)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réfraction.

Liste des figures

Chapitre I

N0	Désignation
01	Potentiels et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1 [17].....8
02	Maille élémentaire du Rutile, Diebold, 2003.....9
03	Maille élémentaire de l'anatase, Diebold, 2003.....10
04	Spectre de la lumière avec la zoned'action du TiO ₂11
05	Effet des dopants sur la photo activité du TiO ₂12
06	Bandes électroniques d'un matériau semi- conducteur.....13
07	Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO ₂14

Chapitre II

N0	Désignation
01	Structure chimique du noir Eriochrome.....20
02	la solution mère dans le milieu acide et basique.....20
03	La forme du TiO ₂20
04	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans Réticulaires d'indices h, k et l21
05	L'appareil de la DRX..... 22
06	Spectrophotomètre UV-visible.....23
07	représentation de l'appareil U.V. Estérel.....24
08	La courbe d'étalonnage du NET.....25
09	La détermination de longueur d'onde Max.....26
10	Spectre des rayons x de la poudre de TiO ₂28
11	Le spectre Transmittance TiO ₂ commercial.....29
12	Spectres Infrarouge des trois échantillons.....30
13	Influence de la concentration sur la photo dégradation du NET.....31
14	Taux d'élimination en fonction de la concentration initiale du NET.....31
15	Influence de pH sur la photo dégradation du NET.....32
16	Le taux d'élimination en fonction du pH.....33
17	Influence de la masse de TiO ₂ sur la photo dégradation du NET.....34
18	Evolution de la C/C ₀ et le taux d'élimination en fonction de la masse du dioxyde de titane(C=10mg /L ; pH=9 ; t=15min)..... 35
19	Influence de la teneur de CuO sur la photo dégradation du NET par TiO ₂36

Liste des abréviations

A : absorbance sans unité

AOP : procédés d'oxydation avancés

ads : adsorption

C: la vitesse de la lumière

C_0 : Concentration initial, du colorant (mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

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

CdSe : Séléniure de cadmium

Cr : Chrome

DRX : diffraction des rayons x

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

E_g : Energie de gap

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

h : la constante de Planck

I_0 : intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I : intensité lumineuse transmise

GaAs : Arséniure de gallium

GaAsP : Phospho-arséniure de gallium

Mn : Manganèse

Ni: Nickel

n : ordre de la réfraction.

NET : Noir eriochrome T

PH_{pzc} : le Potentiel d'hydrogène pour le point de zéro charge

SnO₂ : Dioxyde d'étain

SrTiO₃ : Titanate de strontium

TiO₂ : Dioxyde de titane

T : Température °C

T% : taux d'élimination d'un colorant

t : temps (min)

WO₃ : trioxyde de tungstène

ZnO : Oxyde de zinc

ZnS : Sulfure de zinc

ϵ : Constante d'extinction molaire

λ : longueur d'onde (nm)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réfraction.

INTRODUCTION

La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable ont aujourd'hui une préoccupation majeure. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced Oxidation Process) apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Cette étude décrit un procédé de traitement de rejet non biodégradable qui est la photocatalyse hétérogène: c'est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2) avec une source de lumière ultraviolette, elle présente l'avantage supplémentaire de ne pas introduire d'additifs dans le milieu à traiter. L'utilisation des radiations ultraviolettes pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau serait un atout [1].

La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable .Ce procédé est appliqué dans le cadre de ce travail à la minéralisation des solutions aqueuses contenant des composés organiques.

Ce travail est composé de deux parties principales :

La première partie est consacrée à l'étude sur deux chapitres essentiel : le 1^{er} chapitre est divisé en deux parties ; les colorants, et la photo dégradation , le second chapitre il ya deux parties méthodes et matériel et la partie expérimentale , et les techniques de spectroscopies UV , IR ,DRX pour analyse la photo dégradation du NET en présence TiO_2 et plus les différents essais relatifs à l'effet de certain nombre de paramètres (masse, pH , concentration) sur la dégradation du NET.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant tous les points et les résultats obtenus.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

Chapitre I :Les colorants et la photo dégradation

Partie I : Généralités sur les colorants

I-Introduction2

I.1 Définition2

I.2 Propriétés des colorants.....2

I.3 classification des colorants.....3

I.3 .1 structure chimique3

I .3. 2 Méthode d'application.....3

A) Les colorants directs.....3

B) Les colorants à mordant4

C) Les colorants acides ou anionique.....4

D) les colorants basique ou cationiques.....4

E) les colorants dispersés.....4

F) colorants de cuve4

G) colorants réactifs4

I.4 Technique d'élimination des colorants textiles dans les eaux usages.....5

I.4.1 Le traitement biologique.....5

I.4.2 Le traitement chimique5

I .4.3 traitement physique.....5

Introduction.....	7
II.1 Catalyse hétérogène, photocatalyse.....	7
II.2. Choix du photocatalyseur.....	8
II.3. Le dioxyde de titane.....	9
II .4. Les principaux types cristallographiques de titane.....	9
A) Le rutile	9
B) L'anatase.....	10
II.4.1 Utilisation photocatalytique du TiO ₂ dans le visible	11
II.5. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane.....	12
II.5.1. Caractéristiques et mécanisme.....	12
II.5.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	15
II.5.2.1 Influence de la concentration en catalyseur.....	15
II. 5.2.2 Influence de la. Température	16
II.5.2.3.Influence du pH	16
II .5.2.4 Influence de la cristallinité du catalyseur.....	16
II.6 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	17
A) Les avantages de la photocatalyse.....	17
B) Les inconvénients de la photocatalyse.....	18

Chapitre II :Matériels et Méthodes et Résultats Discussion

PARTIE I : Matériels et Méthodes

I- Introduction	19
I.1Matériels utilisés.....	19
I.2Produits chimiques.....	19
I.3Dispositif expérimental	21
1.3.1 Les techniques et les appareils utilisés.....	21
1) Diffraction des rayons X.....	21

2) Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	22
3-Spectroscopie infrarouge.....	23
4- U.V. Estérel	24
4.1 CARACTERISTIQUES.....	24
4.2 PANNEAU DE COMMANDE.....	24
I. 4 Protocole expérimental.....	25
I.4.1Préparation de solution.....	25
I.4.2 MODE OPERATOIRE :(influence pH, concentration, masse).....	25
I.5 Préparation de TiO ₂ dopé à Cu O par traitement thermique à850°C.....	26
I.6 Détermination du taux d'élimination du colorant	26

Partie II : Résultats et discussion

II.1La diffraction des rayons x	28
II.2Analyse chimique par infrarouge.....	29
II.3. Influence de différents paramètres sur l'élimination du NET par photo dégradation....	30
II.3.1 Influence de la concentration initiale du NET sur la photo dégradation en présence du catalyseurTiO ₂	30
II-4 Influence du pH.....	32
II-5 Influence de la masse de TiO ₂ sur la photo dégradation du colorant.....	34
II.5.1Taux élimination et rapport C/C ₀ en fonction de la masse TiO ₂	35
II.6 Influence de la teneur de CuO sur la photo dégradation du NET par TiO ₂	36
Conclusion générale.....	37

Bibliographie

résumé

PARTIE I : les colorants

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophore et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation [2].

I.1 Définition

Un colorant textile est un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) ^[2] et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques et chimiques ^[3].

I.2 Propriétés des colorants

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (Chimique, ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires pharmaceutiques, cosmétiques, textiles, etc....

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques, comportant dans leur molécules certains groupes d'atomes appelés chromophores ce sont principalement les doubles liaisons éthyléniques $=C=C-$, les groupements carbonyles $=C=O$, et les groupements azoïques $-N=N-$, la molécule qui les contient devient chromogène, qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupement auxochromes. La molécule chromogène n'a de possibilités tinctoriales que par l'adjonction des groupements auxochromes, de nature acide ou basique qui donnent des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités [3].

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [3].

I.3 classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.1 structure chimique

Dans la méthode chimique de classification, les colorants sont regroupés selon certains dispositifs structuraux chimiques communs. Suivant cette méthode de classification un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochrome qui permettent sa fixation [6]. Le tableau 1 résume les principaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau 1 : principaux groupes chromophores et auxochromes [6].

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

I.3.2 Méthode d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

a) Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.) Ceux d'entre

eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [8].

B) Les colorants à mordant

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [2].

C) Les colorants acides ou anionique

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

D) les colorants basique ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [7].

E) les colorants dispersés

les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [7].

F) les colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

G) les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants

de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [9].

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [10].

I.4 les Technique d'élimination des colorants textiles dans les eaux usages

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorant et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination [5], les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

I.4.1 Le traitement biologique

Il y a deux types de traitement biologique, aérobique et anaérobique le système aérobique se fait en présence de l'air (oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée. Tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air. La boue activée détruit habituellement une quantité modérée de 10 à 20% de la couleur.

I.4.2 Le traitement chimique

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus robuste d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}), à l'effluent.

I .4.3 Le traitement physique

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux usées telle que la méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse, l'adsorption sur le charbon actif.

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielle vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques [11].

La photocatalyse hétérogène apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Cette méthode permet en effet de parvenir à l'oxydation partielle ou complète

de la plupart des polluants organiques. Elle associe le rayonnement UV visible et une photo catalyseur, généralement un semi-conducteur. Le catalyseur le plus utilisé actuellement est le dioxyde de titane. En effet son faible coût de production qui en font un matériau intéressant du point de vue industriel, il est le matériau photocatalytique le plus actif et le plus stable sous UV.

PARTIE II : Photo-dégradation**II-Introduction**

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 a été largement étudiée pour le traitement de l'eau. Plusieurs études ont montrées que l'application de cette méthode peut conduire à l'élimination complète de la coloration, détoxification, et minéralisation des colorants textiles dans l'eau. Par contre, vu la rapidité de la recombinaison des paires e^-h^+ photogénérés, la réalisation d'un système pratique relatif à l'oxydation photocatalytique n'a pas été achevée avec succès.

Récemment plusieurs essais ont été effectués pour augmenter l'efficacité photocatalytique du TiO_2 . Ces essais incluent la déposition des métaux nobles, dopage des ions, addition des CO^- adsorbant inorganiques et la technologie photoélectrochimique [12 ,13].

II.1 Catalyse hétérogène, photo 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 utilisée en très faible quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs par adsorption 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.

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, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène. La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène initiée 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. Le dioxyde de titane TiO_2 est le plus important photocatalyseur utilisé dans les procédures de dépollutions.

II.2. Choix du photocatalyseur

Les photocatalyseurs le plus utilisés sont : TiO_2 , ZnO et WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , et Fe_2O_3 . [14,15] TiO_2 est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la dégradation des produits organiques [16,17].

La figure (1) donne les potentiels redox et les largeurs de la bande interdite de plusieurs semi-conducteurs en contact avec une solution aqueuse d'électrolyte à un $\text{pH} = 1$ [18].

La connaissance de la largeur de la bande interdite définira la longueur d'onde minimale nécessaire au passage des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. La position dans l'échelle des potentiels redox définit le pouvoir oxydant et/ou réducteur du semi-conducteur.

Le TiO_2 à une bande de valence qui possède un potentiel redox positif élevé [18]. Son pouvoir oxydant sera donc fort et favorisera les transferts d'électrons des substances adsorbées ou des anions hydroxyles vers le semi-conducteur. A l'opposé, la bande de conduction à un potentiel légèrement négatif qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène.



Figure 1 : Potentiels et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à $\text{pH} = 1$ [18].

Dans les procédés du traitement des eaux, le non toxicité, l'insolubilité et la stabilité des semi-conducteurs (irradiés ou non) sont des considérations importantes. Le TiO_2 satisfait ces conditions.

Différentes combinaisons des semi-conducteurs ont été utilisées en photocatalyse: exemples CuO/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [19], La combinaison de semi-conducteurs et décomposés non conducteurs a parfois donné des résultats bénéfiques [20].

II.3. Le dioxyde de titane

Produit à partir du titane, le cinquième élément le plus abondant sur la planète, le dioxyde de titane représente une production de 7 200 000 tonnes/an. Il est recherché pour ses propriétés d'indice de réfraction ainsi que sa stabilité biologique et chimique. Il est traditionnellement utilisé comme pigment dans les revêtements de surface (peintures, vernis et laques), plastiques, papiers et, de façon moins importante, dans les fibres, caoutchoucs, cuirs, céramiques, encres d'imprimerie, cosmétiques, savons, médicaments et certains produits alimentaires, mais également comme support de catalyse [21].

Environ 0,7% de la production de TiO_2 comprend la fabrication de nano- TiO_2 . Le nano- TiO_2 n'est pas inerte et atténue la radiation ultraviolette (UV). Il est utilisé comme filtre UV (crèmes solaires, cosmétiques, plastiques) et comme catalyseur (produits autonettoyants, filtration de l'air, assainissement de l'environnement).

II.4. Les principaux types cristallographiques de titane

A) **Le rutile:** Forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires.

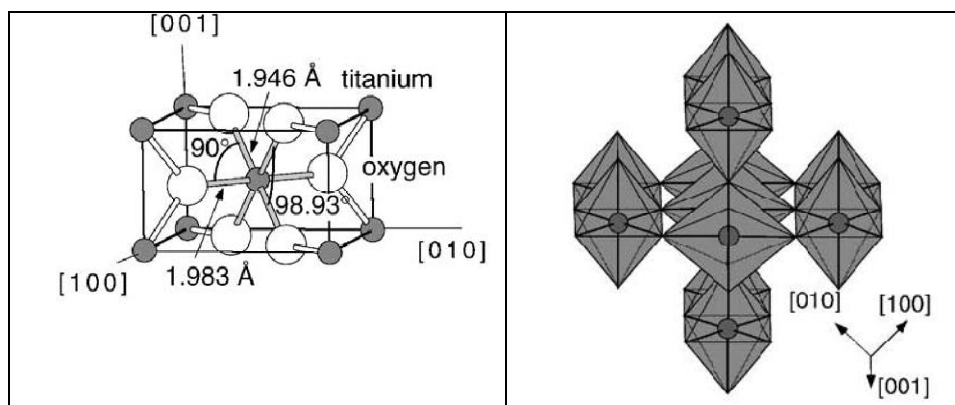


Figure 2: Maille élémentaire du Rutile, Diebold, 2003

Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rayon ionique de l'ion Ti_4^+ est de 74,5 pm (avec $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$), celui de l'ion O_2^- est de 126 pm, soit un rapport $r^+/r^- = 0,591$. Ce rapport favorise la structure suivante: les ions O_2^- s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions Ti_4^+ occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte. Par duplication-translation du motif précédent, en alternant couche après couche le site octaédrique occupé, on obtient la structure quadratique des ions titane.

B) L'anatase: Montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaédres. Au-delà de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaédres y ont été «déformés». La maille est représentée sur la Figure 3

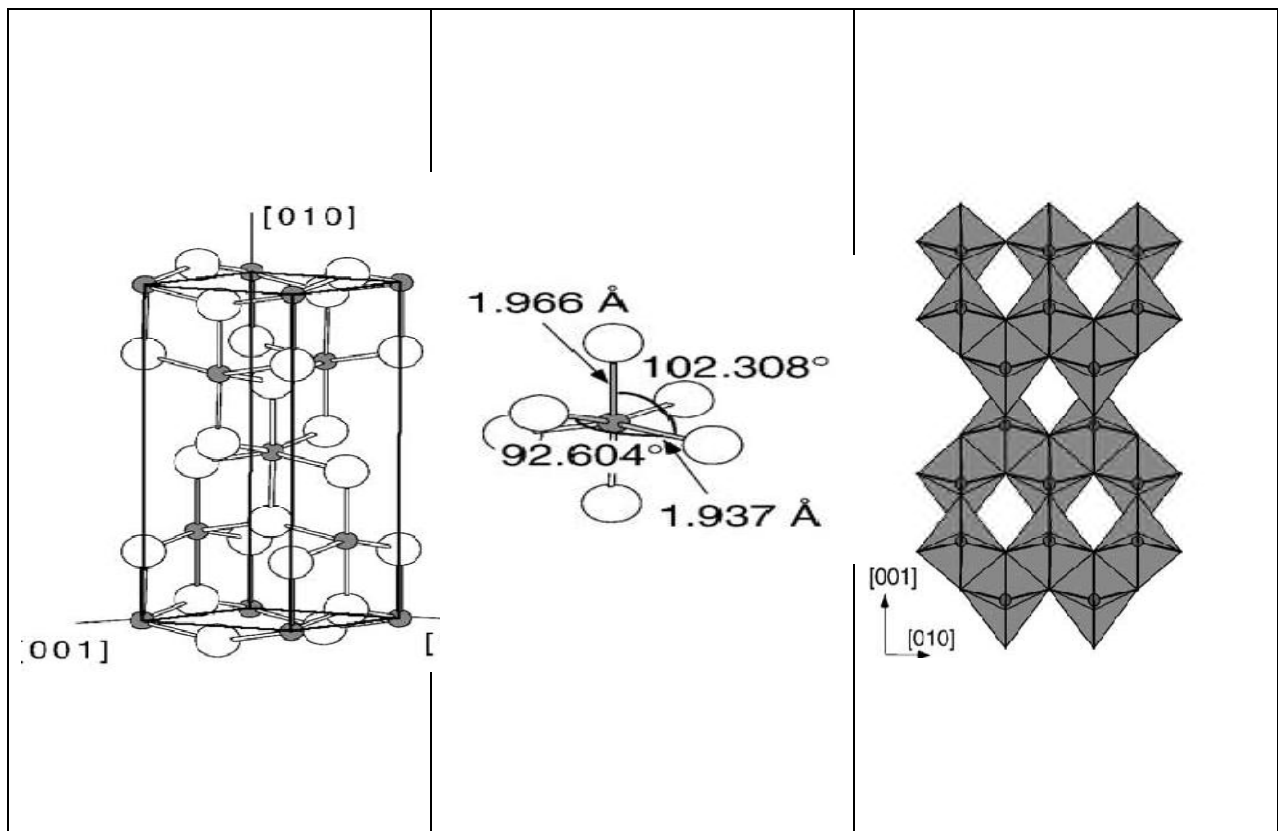


Figure 3: Maille élémentaire de l'anatase, Diebold, 2003.

II.4. 1 Utilisation photo catalytique du TiO_2 dans le visible

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec TiO_2 , est limitée à des Longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (figure 4).

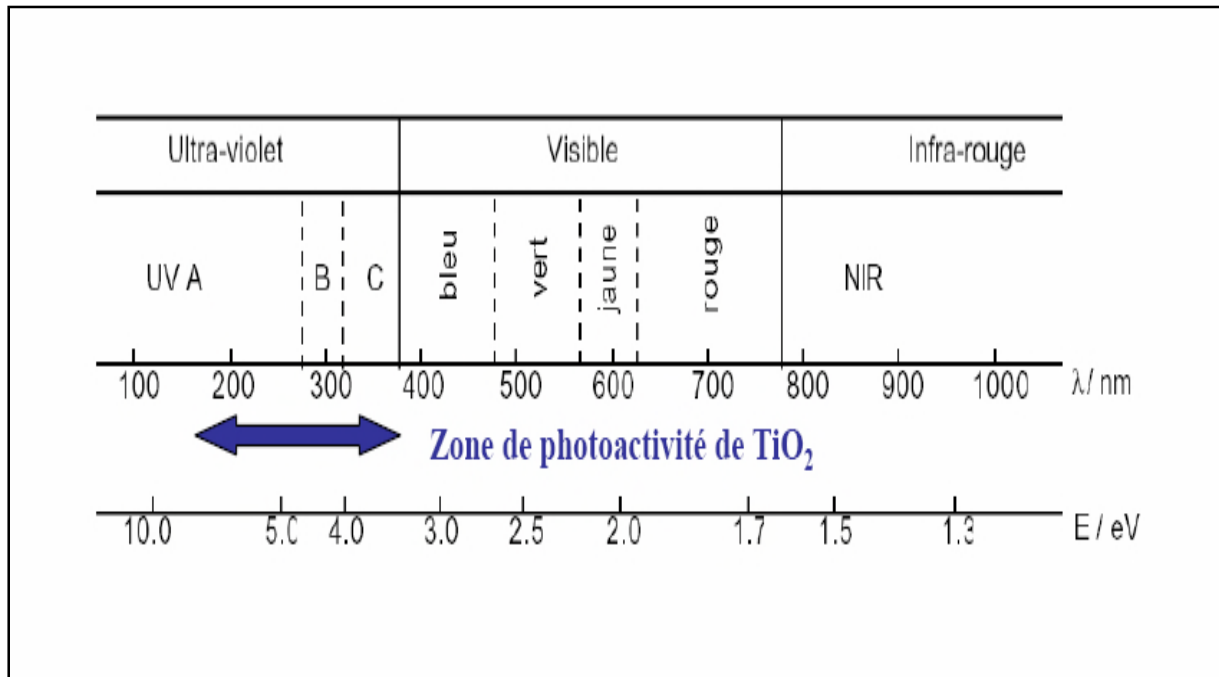


Figure 4 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en terme d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible. Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO_2 . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante :

V > Cr > Mn > Fe > Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [22]. Les résultats d'une étude récente [23], montrant l'augmentation de l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé par des ions de métaux de transitions sont présentés sur la figure 5

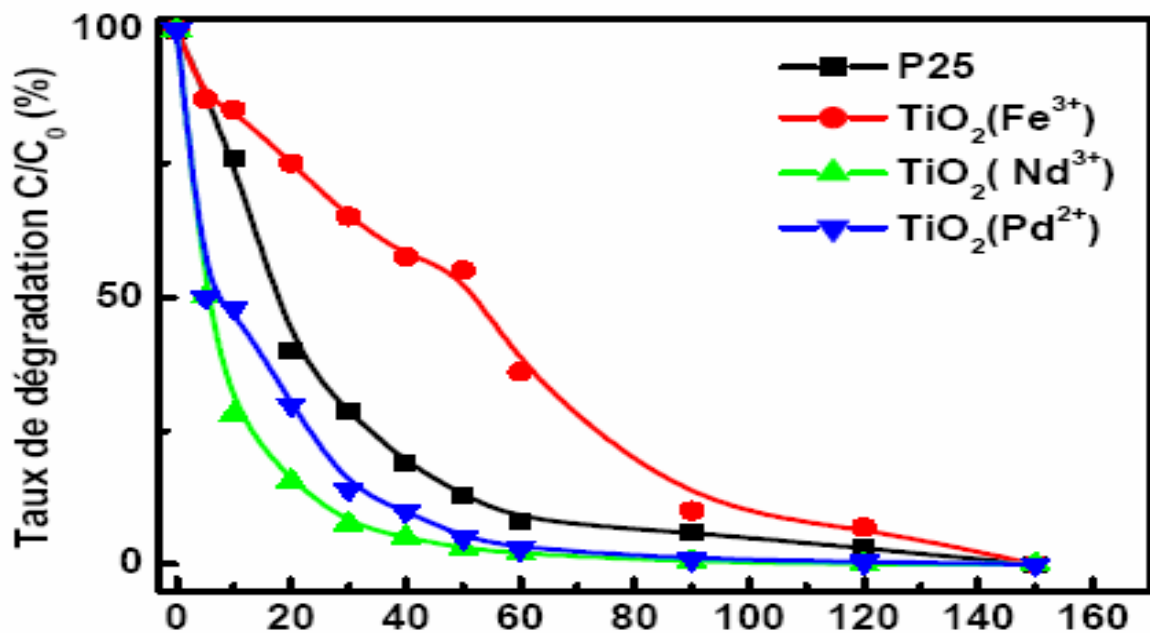


Figure 5: Effet des dopants sur la photoactivité du TiO₂ [23].

II.5. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane

II.5.1. Caractéristiques et mécanisme

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO₂ sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [24].

Un semi-conducteur est un cristal non métallique dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle le band gap ou bande interdite (Fig. 6) [25].

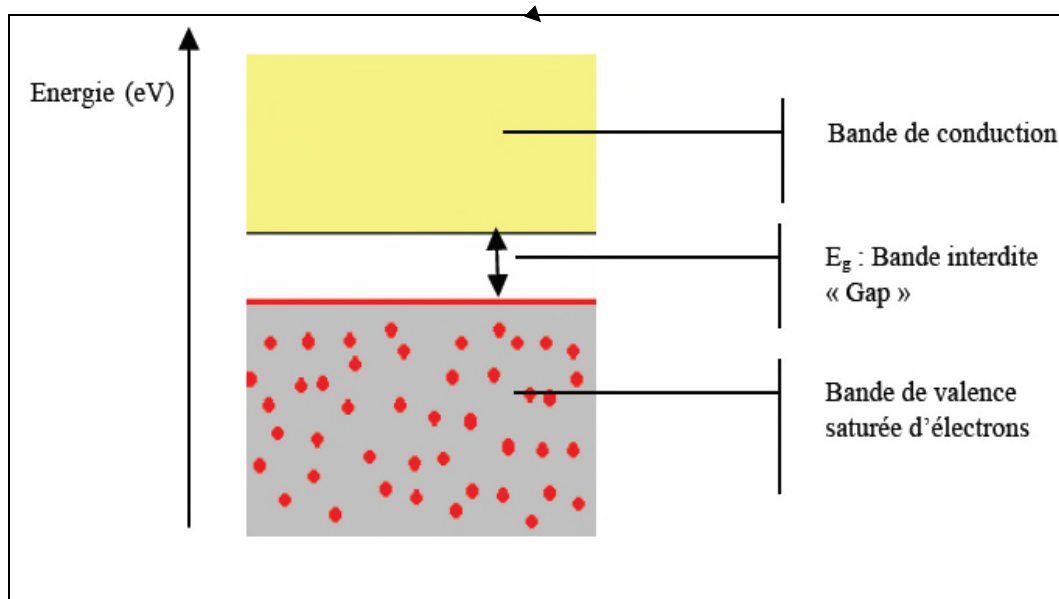


Figure 6: Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

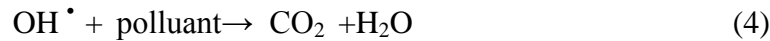
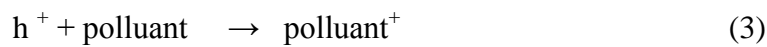
La bande de valence est remplie d'électrons (saturée) tandis que la bande de conduction reste totalement vide. L'application d'une certaine forme d'énergie (thermique, magnétique et/ou lumineuse) supérieure ou égale à la largeur du bande gap fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce dernier devient donc un électron de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a donc formation d'une paire électron/trou.

Si l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence on parle de recombinaison directe électron/trou.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite E_g est déterminée par la loi de la Planck $E_g = h \frac{c}{\lambda}$ ou λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, c est la vitesse de la lumière et h la constante de Planck.

Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident λ , doit être supérieure ou égale à $\frac{hc}{E_g}$ ($\geq \frac{hc}{E_g}$) pour former une paire électron/trou [26].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est généralement employée, pour dégrader des substances organiques en espèces moins nocives pour l'environnement ou la santé. Il est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse car il est un des matériaux les plus actifs pour la dégradation de polluants. De plus, il présente de nombreux avantages car il est non toxique, stable et peu coûteux [27]. ont proposé que le procédé d'activation photocatalytique du TiO_2 par la lumière peut être défini par les équations suivantes :



Après la première étape (1), les charges produites (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide pour initier des réactions d'oxydo-réduction (2, 3,4), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photocatalytique.

On voit donc que les paires électron-trou menant à la formation d'espèces radicalaires réactives OH^\bullet sont, entre autres, capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [28], voire en solution [29]. Cependant, la faible durée de vie des radicaux OH^\bullet due à leurs très forte réactivités incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les OH^\bullet ont lieu principalement en surface du TiO_2 . Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction.
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par

Les mécanismes illustrés par les équations (3) et (4). La Fig. 7 représente schématiquement le mécanisme de la photocatalyse à la surface de TiO_2 .

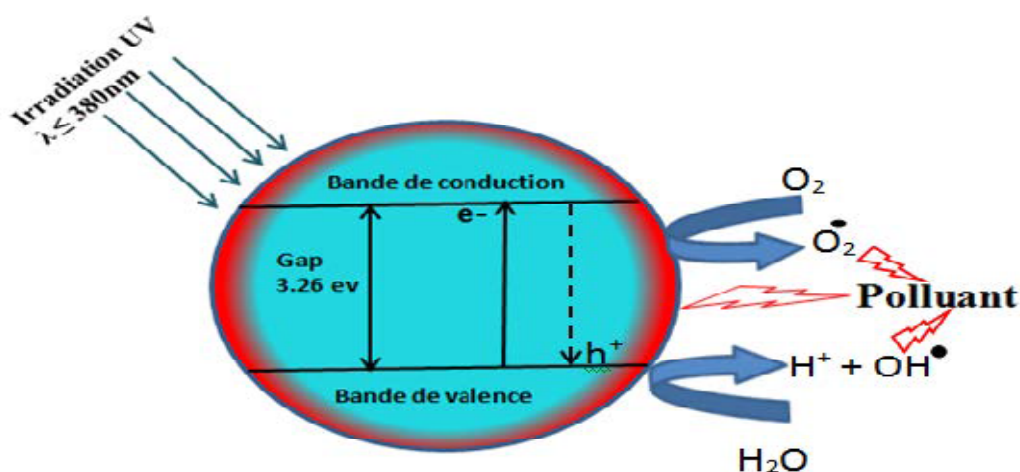


Figure 7: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO_2 .

II.5.2. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

II.5.2.1 Influence de la concentration en catalyseur

Dans une photo réacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photo réacteur. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photo réacteur et le chemin optique est fondamental dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur :

Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en TiO_2 est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm.

Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g/L.

Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est de plusieurs Centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

Dans tous les cas décrits, un effet d'écran est produit quand la concentration en TiO_2 est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution[30].

II. 5.2.2. Température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques KJ.mol^{-1}) pour une gamme de température comprise entre 20 et 80°C . Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. En dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption /désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du système [31]. En effet, l'augmentation de la température peut engendrer une diminution de la concentration en oxygène dans la solution traitée à pour effet de diminuer le processus de dégradation photocatalytique.

II.5.2.3. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 . Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point de zéro charge (pH_{pzc}). Pour le TiO_2 , il est de l'ordre de $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxygène est chargée. En effet, si le pH est supérieur au (pH_{pzc}) du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure au (pH_{pzc}), comme le montrent les équilibres suivants :



(Le TiOH_2 est la première forme hydratée du TiO_2) [32],

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption /désorption des polluants. [33]

II .5 .2.4 Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions Expérimentales. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile, les deux principales formes cristallines de TiO_2 , est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile; la vitesse étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considérée comme la forme-la plus active. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photo dégradation des

polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions comme on l'a vu précédemment. Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés:

- la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photo dégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption d' O_2 qui est réductible par capture d'électrons photo produits ; la taille des particules est un autre paramètre important
- la surface spécifique du catalyseur elle est inversement proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été démontré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 [34].

II.6- Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

A) Les avantages de la photocatalyse

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- TiO_2 Synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- Destruction par minéralisation complète des polluants à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique

B) Les inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique [35].

Matériels et méthodes

Matériels et méthodes

I- Introduction :

Ce chapitre est divisé en deux parties essentielles : la première partie concerne les méthodes, matériels et les réactifs utilisés pour la réalisation de ce mémoire. La seconde partie expose les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

PARTIE I :

I.1 Matériels utilisés

1. Balance : les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCATEL de précision $\pm 0,0001\text{g}$.

2. pH-mètre : le pH de l'eau distillée a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque JENWA muni d'une électrode combinée en verre.

3. Plaque chauffante : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par une plaque chauffante à agitation magnétique à trois postes de marque Stuart.

4. Four : les traitements thermiques des poudres (**TiO₂, Na₂CO₃, CuO**), réalisés dans un four de marque **NABERTHERME**, muni d'un système de contrôle de température.

Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffés directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un palier de 1h à la température finale de 850°C .

I.2 Produits chimiques

➤ Noir Eriochrome T :

Nom: Acide 3-hydroxy-4-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-naphtalène-2-carboxylique

Formule chimique : $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$. Masse molaire : $461,38 \pm 0,025\text{g}/\text{mol}$; C(52,06%), H(2,62%), N(9,11%) ; Na(4,98%), O(24,27%), S(6,95%).

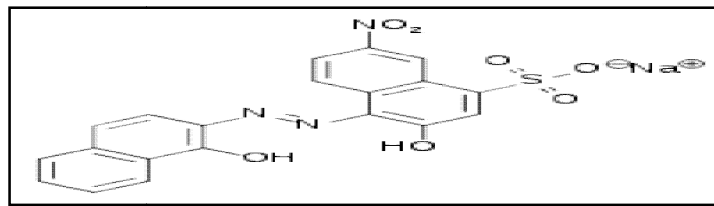
Groupe chimique : Indicateur, teinture, taches.

Apparence : poudre noire, inodore.

Solubilité : soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol. La structure chimique du NET est

Matériels et méthodes

Représenté par la figure 1.



Figure(1) : Structure chimique du noir EriochromeT

Le NET est utilisé comme indicateur coloré dont la couleur dépend du pH, il est :

- Rose pâle en milieu nettement acide(pH<5) ;
- Bleu violet en solution de pH comprise entre 5 et 9 ;
- Bleu en solution de pH comprise entre 9 et 11 (figure2)



Figure(2) : la solution mère dans le milieu acide et basique

Le dioxyde de titane ou oxyde de titane est de couleur blanche (figure 3) est composé d'oxygène et de titane de formule chimique TiO₂, sa densité est de 4,23 g/cm³, Masse molaire : 79,866 g/mol, Point de fusion: 1843 °C



Figure(3) : La forme du TiO₂

- Acide chlorhydrique (HCL), pureté 37 %, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36,5g/mol

Matériels et méthodes

- Soude(NaOH), pureté97%, et de masse molaire égale a 40g /mol
- L'oxyde de cuivre(CuO), masse molaire égale 79,545 g/mol et de densité : 6,31 g/cm³
- Le carbonate de sodium (Na₂CO₃),masse molaire : 105,9888 g/mol et dedensité : 2,54 g/cm³

I.3Dispositif expérimental

I.3.1 Les techniques et les appareils utilisés

1) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille en Å) constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé [36]. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié à certains angles (voir figure 4). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée [37] :

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

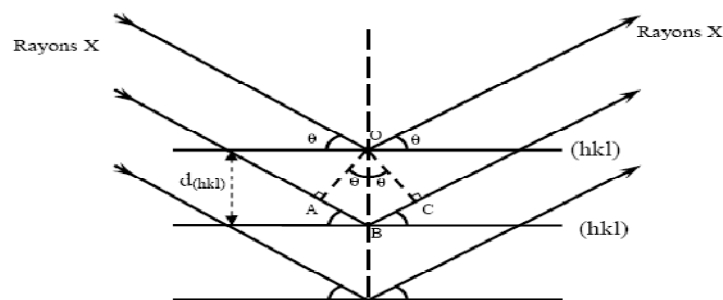
Avec

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



Figure(4): Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans Réticulaires d'indices h, k et l [38].

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances interarticulaires $d_{(hkl)}$ caractéristiques du matériau. L'identification des phases et des structures cristallines

Matériels et méthodes

De l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) [39]. La figure 5 suivante représente l'appareil de la DRX.



Figure (5) : L'appareil de la DRX

2) Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique qualitative. Elle permet entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial. Le dosage de solutions colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Lambert-Beer :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot \lambda \cdot C$$

Avec:

A : absorbance sans unité

I_0 : intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I : intensité lumineuse transmise

Matériels et méthodes

ϵ : coefficient d'extinction molaire (qui dépend de la longueur d'onde)

λ : longueur du trajet optique (en cm)

C : concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction)

Le Spectrophotomètre UV-Vis utilisé est un appareil de marque UV min-1240 SHIMADZU. Les cellules utilisées sont en verre de 1cm de diamètre. Nos mesures ont été faites sur des solutions préparées à partir d'une solution mère de 100mg/l du noir d'eriochrome T. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de 400-800nm, nous a permis d'obtenir différents spectres figure 6.



Figure(6) : Spectrophotomètre UV-visible

3) Spectroscopie infrarouge

MODEOPERATOIRE : Les groupements fonctionnels qui constituent les photocatalyseurs ont été caractérisés par Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier. Les spectres IRTF des différents Échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinity, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélangés avec une poudre de bromure de potassium (KBr). Nous avons utilisé la spectrométrie Infra Rouge à Transformer de Fourier afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons, particulièrement les groupements OH.

Matériels et méthodes

4)U.V. Estérel

L'effet exterminateur des germes par les rayons ultraviolets se base principalement sur l'absorption d'énergie subie par les abluinoïdes, par laquelle est détruit l'appareil germinatif et reproducteur des bactéries. La radiation élimine en un minimum de temps, bactéries, virus, spores, levures et moisissures.

4.1CARACTERISTIQUES

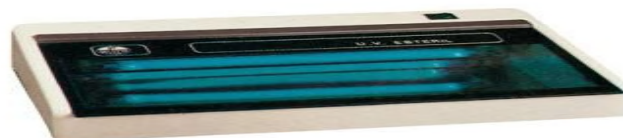
- Boîtier extérieur en polystyrène expansé de couleur claire, avec plateau intérieur en acier inox. AISI 304 poli miroir.
- Couvercle en métacrylate légèrement permettant la visualisation du matériel à stériliser, tout en protégeant l'utilisateur de la radiation U.V figure 7.
- Longueur d'onde dans la zone U.V: 253.7 nanomètre
- Durée de la lampe germicide: 5000 heures environ.

4.2PANNEAU DE COMMANDE

- Interrupteur général avec indicateur lumineux.
- Dispositif microrupteur qui éteint la lampe germicide à l'ouverture du couvercle, pour supprimer tout risque pour les yeux ou la peau de l'utilisateur.

Tableau(2) : les caractéristiquesd'U.V.Estérel

Code	Interieur cm			Dim ext cm			Puis	Poids
	Haut	Larg	Prof	Haut	Larg	Prof	W	Kg
43000416	7 to 9	50	20	17	57	38	15	7,5



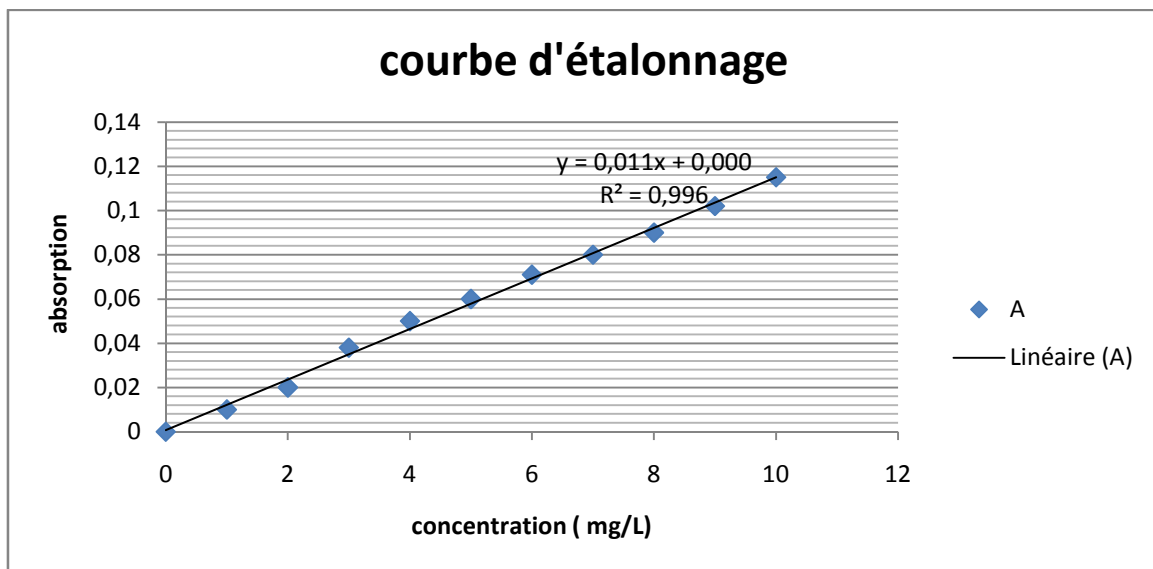
Figure(7):représentation de l'appareil U.V. Estérel

Matériels et méthodes

I. 4 Protocole expérimental

I.4.1 Préparation de solution

Mode opératoire : on prépare une solution mère avec une masse $m=0.05\text{g}$ du NET (noir er chrome T) dans une fiole 500ml on la laisse sous agitation pendant 1heure. la concentration de la solution précédente est de 100mg/l . A partir de cette dernière nous avons préparé des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage de la figure (8) par l'UV avec la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}=526.5\text{nm}$.



Figure(8) : LA Courbe d'étalonnage du NET

Tableau(3) : évolution de la concentration en fonction d'absorption

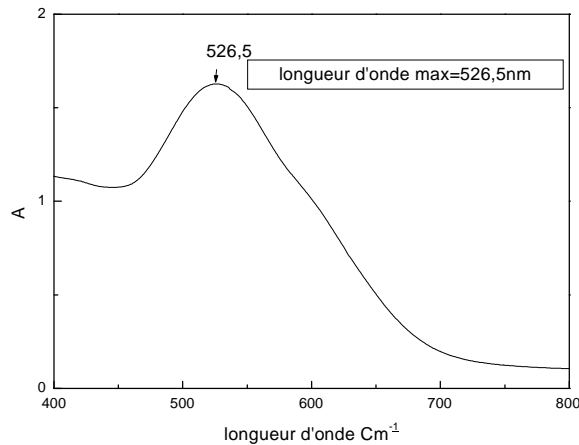
C(mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0.01	0.02	0.038	0.05	0.06	0.071	0.08	0.09	0.102	0.115

I.4.2 MODE OPERATOIRE :(influence pH, concentration molaire, masse)

Tous les essais de la photo catalysesont réalisés en conditions statiques à température ambiante et sous pression atmosphérique dans un réacteurbatch, une masse de $0,01\text{g}$ de dioxyde de titane est introduite dans un bécher en verre de 150ml , à laquelle est ajoutée 100ml d'une solution contenant de NET une concentration initial C_i ,les solutions préparés sont soumises à la lumière de la lampe UV à des intervalles de temps allant de $5\text{à}20\text{min}$ à l'aide d'une seringue les solutions sont filtrés sur une membrane Millipore de dimension $0.45\ \mu\text{m}$.

Matériels et méthodes

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre type spectro scan 39919.FUB/10 la longueur d'onde de maximum d'absorption de NETest de $\lambda=526.5\text{nm}$. La figure 9 ci-dessous :



Figure(9) : La détermination de longueur d'onde Max.

I.5 Préparation de TiO₂ dopé à CuO par traitement thermique à 850°C:

MODE OPERATOIRE: On prépare trois échantillons avec des poudres (TiO₂, CuO, Na₂CO₃) :

1^{er} échantillon : ($m_{\text{TiO}_2}=9.5\text{g}+m_{\text{CuO}}=0.5\text{g}+m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=5\text{g}$)

2^{ème} échantillon : ($m_{\text{TiO}_2}=9\text{g}+m_{\text{CuO}}=1\text{g}+m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=5\text{g}$).

3^{ème} échantillon : ($m_{\text{TiO}_2}=8\text{g}+m_{\text{CuO}}=2\text{g}+m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=5\text{g}$).

Après broyage et homogénéisation des échantillons nous les avons soumis à un traitement thermique à une température 850°C.

I.6 Détermination du taux d'élimination du colorant :

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à un instant(t) donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

Matériels et méthodes

$$\text{Taux\%} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de la solution en colorant.

C_t : concentration de la solution en colorant à l'instant

C_e : concentration à l'équilibre.

Partie II

II-Résultats et discussion

II.1 Analyse minéralogique de la poudre TiO₂ par diffraction des rayons x : le spectre de la figure 10 met en évidence les phases minéralogiques qui constituent cette poudre.

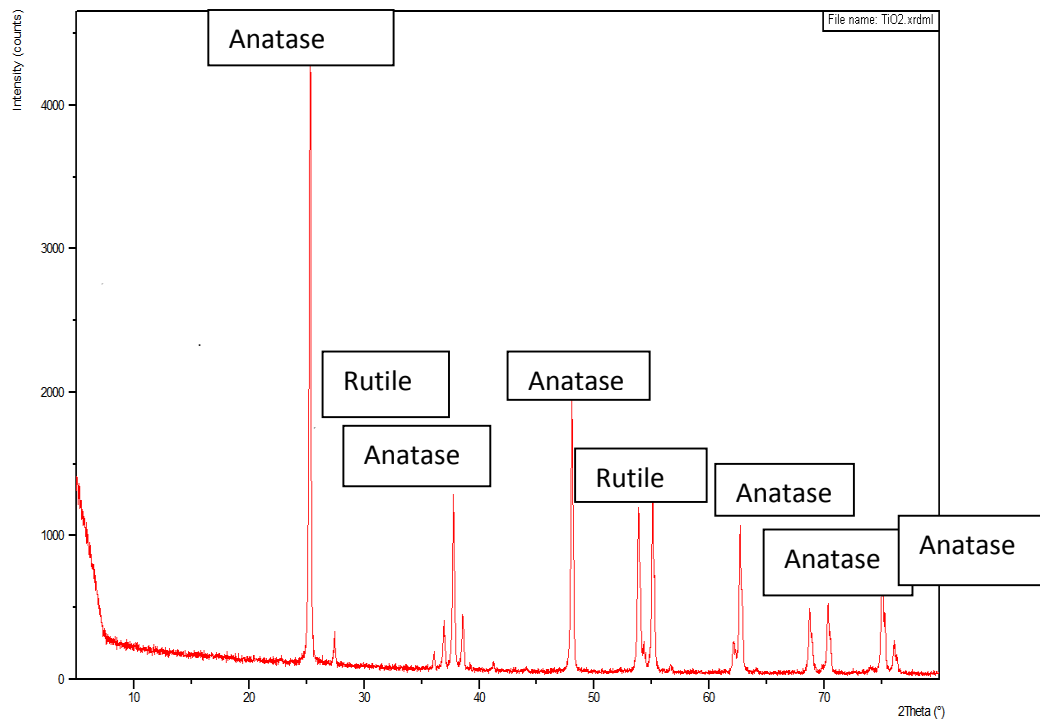


Figure (10) : Spectre des rayons x de la poudre de TiO₂

Ce résultat montre que la plupart des pics présente le TiO₂ structure anatase comme le montre le tableau 4.

Tableau (4) : valeurs de 2θ relatives aux pics des structures cristallographiques de TiO_2

2θ	Les pics de la forme TiO_2	55	Anatase
25.5	Anatase	56.5	Rutile
27.5	Rutile	62	Anatase
36	Rutile	62.5	Anatase
37	Anatase	63	Rutile
38	Anatase	64	Rutile
39	Anatase	69	Anatase
41	Rutile	70.5	Anatase
48	Anatase	74	Anatase
54	Anatase	75	Anatase
54.5	Rutile	76	Anatase

II.2.analyse chimique par Infrarouge

La poudre de dioxyde de titane ainsi que les échantillons élaborés par traitement thermique sont analysés par spectroscopie IR. Concernant la poudre de TiO_2 , La figure11 montre le spectre IR d'un TiO_2 commercial.

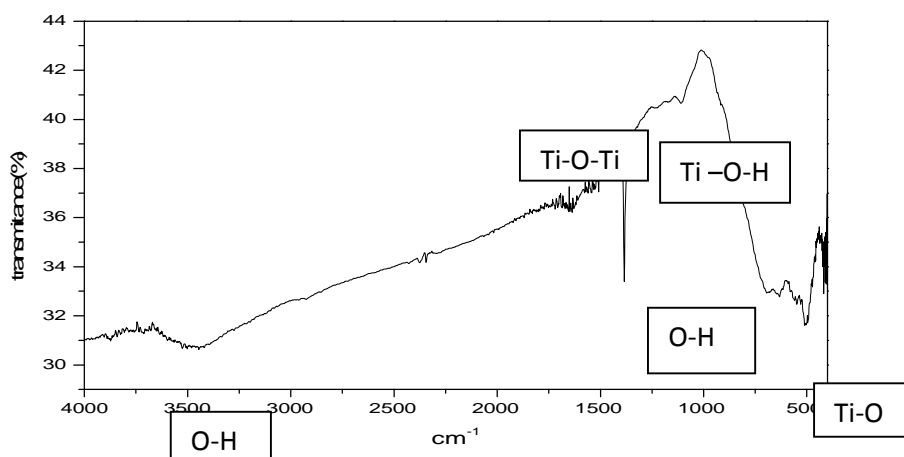
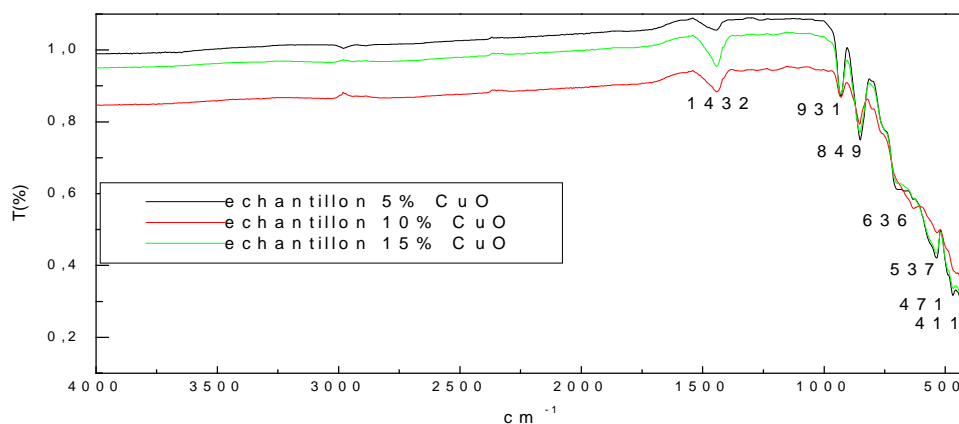


Figure (11) : Le spectre Transmittance TiO_2 commercial.

Les bandes voisines de 1200 cm^{-1} s'explique par trois types de groupements OH en surface correspond à la vibration (Ti-O-H). La bande $1137\text{-}1048\text{ cm}^{-1}$ relative au groupement OH formant des liaisons plus fortes avec les molécules d'eau. La bande entre $1410\text{-}1310$ elle corresponde à la déformation d'O-H, La bande $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ correspond le TiO_2 anatase et présente une vibration de liaison Ti-O, Les bandes $3400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration des liaisons O-H, La bande 550 cm^{-1} corresponde à la vibration Ti-O, La bande 1450 cm^{-1} elle corresponde à la vibration des liaisons Ti-O-Ti.

La figure 12 montre les spectres IR des mélanges TiO_2 et CuO traité thermiquement à 850°C .



Figure(12) : Spectres Infrarouge des trois échantillons

Résultats de la figure 12 met en évidence :

- Des bandes à 1137 et 1048 cm^{-1} correspondant des groupements OH formant des liaisons plus fortes avec les molécules d'eau.
- Des bandes à $450\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la phase anatase de TiO_2 .
- la bande 1432 cm^{-1} correspond Ti-O-Ti

II.3 Influence de différents paramètres sur l'élimination du NET par photo dégradation.

II.3.1 Influence de la concentration initiale du NET sur la photo dégradation en présence du catalyseur TiO_2

La masse de la poudre de TiO₂ utilisé pour cette partie est de 0.2g/l. L'effet de la concentration initial du NET sur l'efficacité de dégradation photo catalytique a été étudié pour des concentrations comprise entre 10mg /l ; 15mg/l ; 20mg /l et 25mg/l la figure (13).

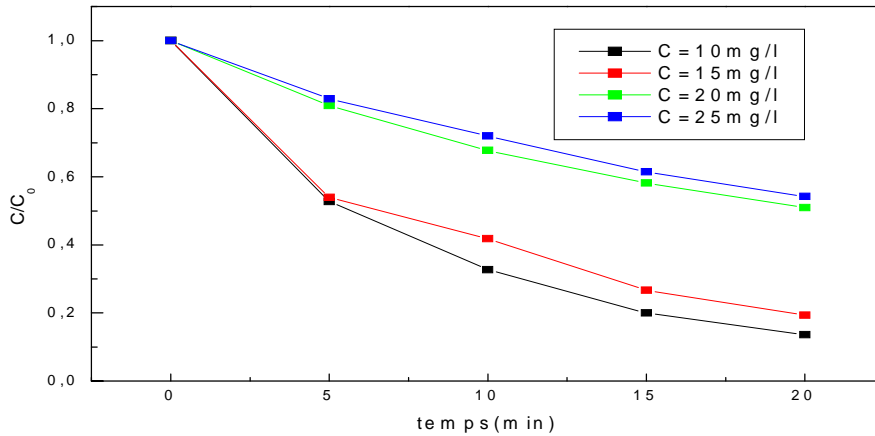


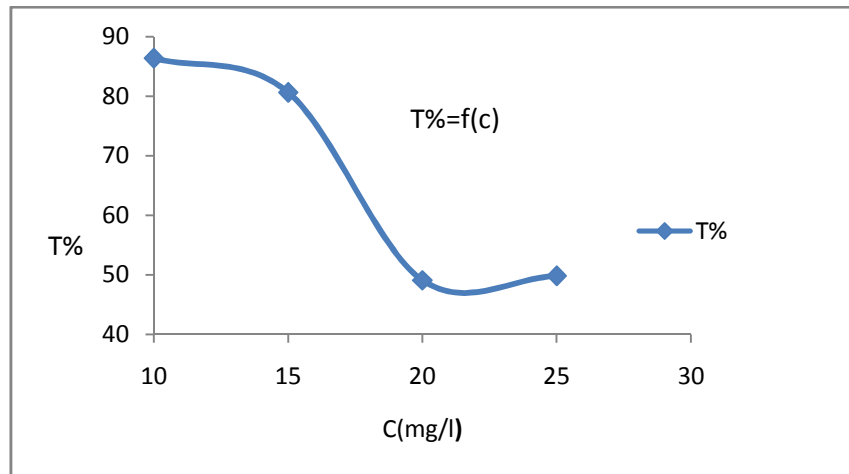
Figure (13) : Influence de la concentration sur la photo dégradation du NET

Le tableau 5 regroupe les valeurs du taux d'élimination en fonction de la concentration initiale.

Tableau(5) : Les valeurs du T% en fonction de la concentration

C(mg /l)	10	15	20	25
T%	86,3636	80,606	49,0909	49,8181

La figure 14 montre clairement que le taux d'élimination diminue en fonction de la concentration du NET.



Figure(14) : Taux d'élimination en fonction de la concentration initiale du NET

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation de NET diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO_2 et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux OH° qui peuvent participer à la dégradation du NET pour les faibles concentrations. La cinétique de dégradation est fortement diminuée à des concentrations élevées. Cette dernière est généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du colorant rendant les photons indisponibles pour le TiO_2 ou par une forte adsorption du colorant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxydes.[40]

II-4 Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photo dégradation des colorants.

L'effet du pH sur la dégradation photo catalytique d'une solution (10mg/l) NET à été étudié en présence de 0.2g/l (TiO_2) pour des valeurs de pH 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 8 et 9 par ajout, soit(HCl) pour le milieu acide ; soit(NaOH) pour le milieu basique. Les résultats sont présentés sur la figure (15).

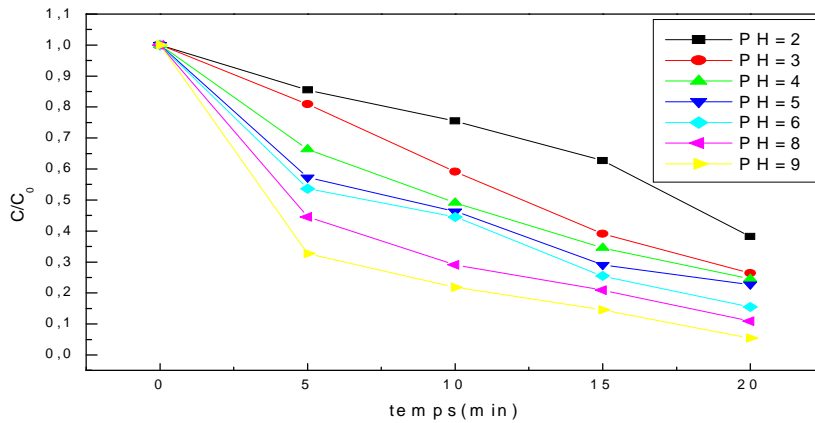


Figure (15) : Influence de pH sur la photo dégradation du NET

Le tableau 6 représente les valeurs du taux d'élimination en fonction du pH.

Tableau(6) : Les valeurs T% en fonction du pH à t= 20min

PH	2	3	4	5	6	8	9
T%	61,81	73,63	75,45	77,27	84,54	89,09	94,54

La figure 16 montre clairement que le taux d'élimination augmente en fonction du pH.

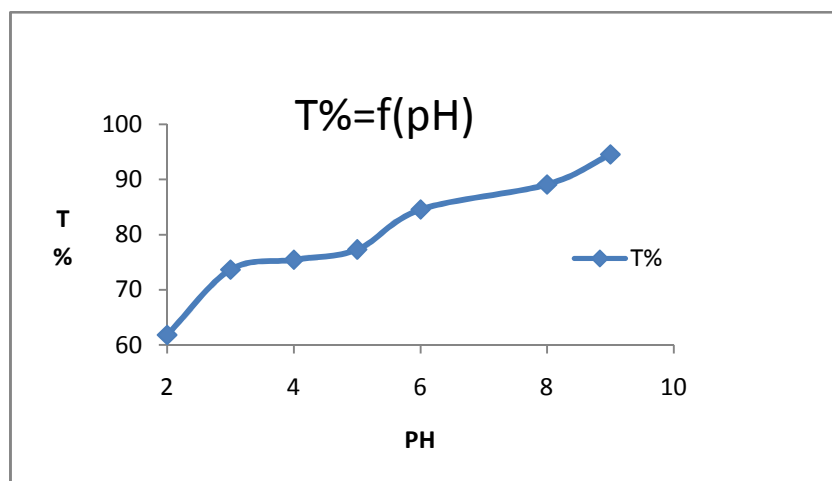


Figure (16) : Le taux d'élimination en fonction du pH

La valeur C/C_0 diminue avec le taux de dégradation qui augmente pour l'augmentation du pH en fonction de temps. à pH =9 (90%) de dégradation est achevée pendant 20min, ce qui indique que le TiO_2 possède la meilleure activité photo catalytique à des valeurs de pH élevée

Par ailleurs la réduction des rendements à pH acide peut être expliquée par l'effet de la mobilité des molécules de NET vers les sites actifs de TiO_2 qui dépend de la charge de sa surface.

La surface du catalyseur sera chargée positivement au milieu acide, en fonction de la charge de la matière polluante et du pH de l'interface d'où la fixation sur les sites sera non favorisée.

En milieu basique, on observe une augmentation importante du taux d'élimination, ceci peut être due à une augmentation du nombre de radicaux hydroxyles générés, selon l'équation suivante : $h^+ + OH^- \longrightarrow OH^\bullet$

En milieu basique une quantité des OH^- est produite, ce qui favorise une combinaison avec les trous h^+ de la BV, cette relation engendre les radicaux hydroxyles, susceptibles de dégrader le colorant organique (NET).

II -5 Influence de la masse de TiO_2 sur la photo dégradation du colorant :

Pour une certaine valeur de la masse du catalyseur, la vitesse de réaction atteint un sommet. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Les caractéristiques microstructurales (taille des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle important.

Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les molécules du colorant sont pratiquement éliminées. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption de photons ou par perte de lumière par diffusion. La figure17

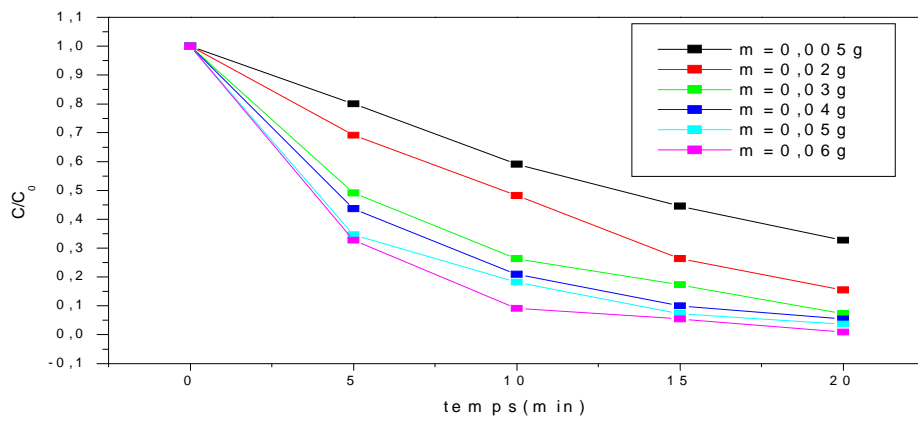


Figure (17) : Influence de la masse de TiO₂ sur la photo dégradation du NET

II.5.1 Taux élimination et rapport C/C₀ en fonction de la masse TiO₂

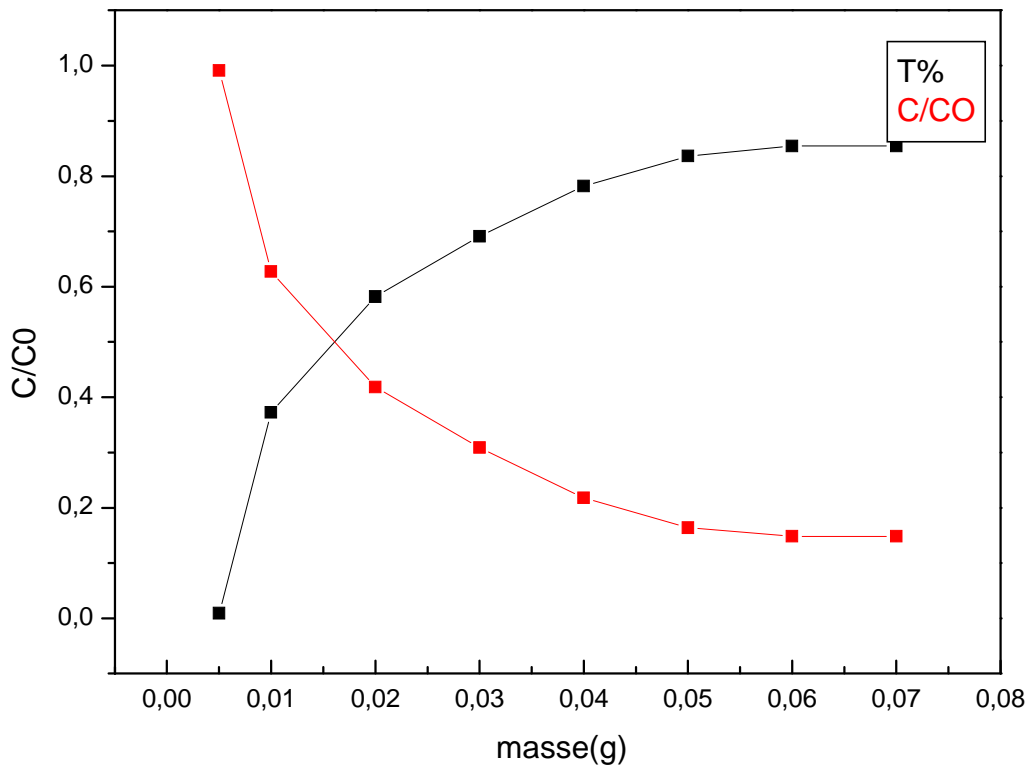


Figure 18: Evolution de la C/C₀ et le taux d'élimination en fonction de la masse du dioxyde de titane(C=10mg /L ; pH=9 ; t=15min)

On voit bien que la C/C_0 de NET diminue avec l'augmentation de la masse du dioxyde de titane cependant que le taux d'élimination augmente. A titre d'exemple la C/C_0 du NET diminue de 0,9mg/l jusqu'à 0,1mg/l pour une masse de TiO_2 allant de 0,005 à 0,07g. A partir de 0,06g le taux d'élimination se stabilise ainsi que le rapport C/C_0 par conséquent la valeur optimale retenue pour la masse du catalyseur est de 0,06g qui correspond à 1,2g/l

II.6 Influence de la teneur de CuO sur la photo dégradation du NET par TiO_2 .

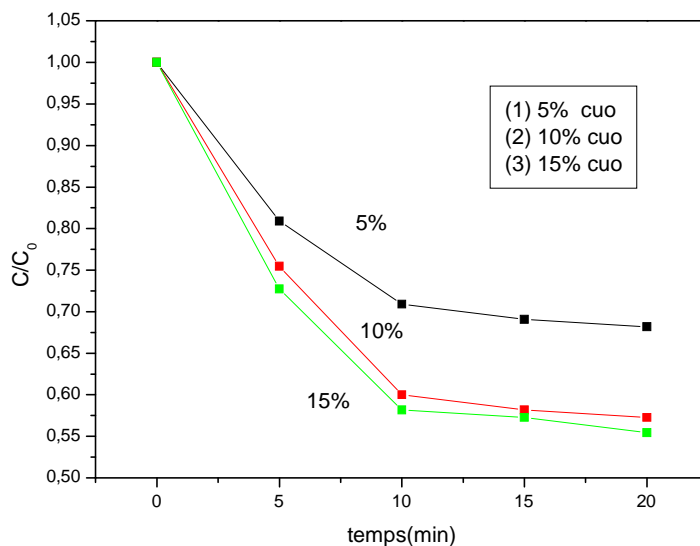


Figure 19 : Influence de la teneur de CuO sur la photo dégradation du NET par TiO_2

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'élimination du NET par photo dégradation croît avec l'augmentation de la teneur en CuO dans TiO_2 . Par ailleurs ces derniers montrent que le taux d'élimination à 10 et 15% sont très proche. Ceci est probablement dû à la réduction de l'énergie de la bande interdite ce qui permet à une transition rapide de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction et le retour de ce dernier vers l'état initial est une étape lente.

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif d'étudier l'activité photo catalytique de TiO_2 et TiO_2 dopé à CuO sur l'élimination d'un colorant acide.

Les résultats obtenus ont permis de tirer quelques conclusions suivantes:

- L'analyse minéralogique de la poudre de TiO_2 montre des pics importants relatifs à l'anatase et de faibles pics relatifs à la rutile.
- Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la forme anatase et rutile et autres fonctions chimiques ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- La photo dégradation du NET par TiO_2 est très intéressante car elle donne des résultats encourageants.
- L'étude de la photo-dégradation à de différentes concentrations permet de conclure que les faibles concentrations donnent de meilleurs taux d'élimination.
- Le milieu basique donne des résultats de photo-dégradation intéressants surtout à $\text{pH}=9$
- La masse idéale de TiO_2 est 1,2g/l
- Le pourcentage important d'élimination est observé en présence de CuO dans TiO_2 ce dernier croit par la teneur de CuO .

La photo catalyse est efficace comme méthode de dégradation des colorants, avec un système TiO_2 /UV.

La photo-catalyse est une réelle technologie de décomposition détruit les composés polluants au lieu de les transformés, la transformation génère généralement comme des sous produits CO_2 et de l'eau. La photo catalyse pourrait être une technique adéquate pour dégrader et minéraliser à température ambiante le NET.

Ce travail se voulait une source importante d'information concernant la photo-dégradation d'un colorant et l'influence de quelques paramètres, le traitement thermique du TiO_2 avec de ajout CuO avec des concentrations respectivement 5% , 10% et 15% dans des meilleures résultats de dégradation du colorant du NET.

Pour une étude future nous mettrons les suggestions suivantes :

- La caractérisation des poudres traitées thermiquement par diffraction des rayons x et par DSC.
- Une étude d'identification des sous produits issus de la dégradation des colorants organiques est souhaitée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Chergui – Bouafia et R. Alloune. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications.
- [2] L.NAIDJA, « élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire magister en chimie analytique, physique et environnement, université Mentouri de Constantine (2010).
- [3] M. Iqbal, « Textile dyes », Ministry of science and technology (applied chemistry) (2008).
- [4] L. Hunger, Needles « Textile fibers, dyes, finishes, and processes », university of California Davis California (mars 1986).
- [5] S. Boumaza, « Optimisation et Modélisation de la fabrication du charbon actif Application à l'extraction d'un colorants en solution aqueuse », mémoire magister université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2011).
- [6] K.HUNGER, « industriel dyes: chemistry, proprieties, application », Edition: WILLEY-VCH (2003).
- [7] S.BENHABILE, « Elaboration et caractérisation d'un charbon actif à base de résidu du café : application à l'étude de l'adsorption des colorants en solution aqueuse », mémoire magister, Université, abderrahmane mira de Bejaia (2009).
- [8] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C, Removal of reactive dyes from wastewater Using Fe (III) coagulant, Color. Technol. 116, 352-358. (2000)
- [9] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988
- [10] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [11] E.Z.Guivarch; Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton : application a la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse Doctorat ; Université de Materials ; 98(2003) 91-106.

- [12] L. Bousselmi, S. U. Geissen, H. Schroeder, Textile Wastewater Treatment and Reuse by Solar Catalysis: Results from a Pilot Plant in Tunisia, *Water Science and Technology* 49(2004) 331-337.
- [13] Wenbing Zhang, Taicheng an, Xianming Xiao, Photoelectrocatalytic degradation of Reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor, *Applied Catalysis A*: 255 (2003) 221-229.
- [14] L.B. Reuthergarth, M. Langphasuk, *Chemosphere*, Issue 35, Pp. 585, 1997
- [15] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Vol. Iii, Elsevier Amsterdam, 1993
- [16] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.*, Issue 187, P. 73, 1991
- [17] G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Appl. Catal. A: Gen.*, Pp. 205 -117, 2001
- [18] M.Graetzel, *Fundamentals And Application*, Pp. 123-157, 1989
- [19] Y.Boussekhouad, D.Robert, J. V.Weber, *Catalysis Today*, P. 101, 2005
- [20] L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello, A. Sclafani, *J. Molec. Catal.*, Issue 52, Pp. 284- 295, 1989
- [21] A .Manuel Jiménez Romero. Nanoparticules a base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013.
- [22] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chemical Review*, volume 93, issue 2, (1993), 671- 698.
- [23] S. I. Shah, C. P. Huang, J. G Chen, D. Doren, Barteau, M.Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalyse.; *Nanoscale Science and Engineering*, 2003, Arlington, Virginia
- [24] David Riassetto, “Fonctionnalisation De Surface Par Chimie Douce En Solution Liquide Nanoparticules Métalliques (Platine, Or, Argent) Et Revêtements TiO₂,” Institut Polytechnique De Grenoble, 2009.
- [25] Raphaël Huchon, “Activité Photocatalytique De Catalyseurs Déposés Sur Différents Supports (« Medias ») Application A La Conception D’un Photoréacteur Pilote,” L’université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [26] N. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, and M. Bouchy, “Kinetics of Photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor, «*Chemosphere*» , vol. 65, no. 7, pp. 1188–1196, 2006.

- [27] E. Pelizzetti, C. Minero, P. Piccinini, and M. Vincenti, "Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 125, no. 1–2, pp. 183–193, May 1993.
- [28] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants," *Catalysis Today*, Vol. 53, No. 1, Pp. 115–129, Oct. 1999
- [29] S. Kim and W. Choi, "Kinetics And Mechanisms Of Photocatalytic Degradation Of (CH₃)_Nh₄-N⁺ (0 ≤ N ≤ 4) In Tio₂ Suspension: The Role Of Oh Radicals," *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, No. 9, Pp. 2019–2025, 2002.
- [30] Internet , wikipédia (<http://en.wikipedia.org/wiki/thiazine>).
- [31] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [32] M.R.Hoffman, S.Martin, W.Choi, D.Bahnmann. "Environmental applications of semiconductor photo catalysis" *Journal of chemosphere* 95 (1995) 69-96.
- [33] M.Haque, M.Muneer, "Heterogeneous photocatalyse dégradation of herbicide derivative, isoproturon in aqueous of titanium dioxide" *J. Environ. Management*, 69(2003) 169-176.
- [34] F. Bosc, "Synthèse et Caractérisation Couches Minces et membranes Photocatalytiques et Mésostructurées à base de TiO₂ Anatase", Thèse de doctorat, Montpellier II, France, (2004)
- [35] (Yong *et al.* 2006 ; Chantal *et al.* Bizani *et al.*, 2006 ; Mahmoodi *et al.* 2005 ; Zawlotzki guivarch, 2004)
- [36] M. Lavabre, "Electronique de puissance" D.E.S Physique, 1996.
- [37] F. Forest, "Alimentations à découpage, convertisseurs à résonance", Université de Strasbourg, 2009.
- [38] **K. Laurent**, thèse de Doctorat, "Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d- Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique" Université Paris-Est, 2008.
- [39] M. Chappey, « composant semi conducteur : réalisation fonctionnement caractéristiques, Dunod, 1969

[40] S. Al-Qaradawi, S.R. Salman , Photo catalytic degradation of methyl orange as a model compound. 148 (2002) 161–168.

Résumé

La nécessité de trouver des technologies nouvelles, efficaces et économes d'énergie permettant de réduire la pollution existante devient impérative, parmi celles ci la «photo catalyse», a fait leur preuve pour la destruction des composés organiques avec un coût d'investissement et de fonctionnement modeste par une efficacité notable. Ce procédé a été porté pour la dégradation de différentes sortes de polluants organiques tels que : NET, présents dans une solution aqueuse à une concentration de 10mg /l en présence de TiO_2 .

L'activité de TiO_2 comme une photo catalytique liée à certain nombre de facteurs qui présentent une influence sur ce dernier. Dans ce stade nous avons étudié la dégradation de quelques polluants organiques .Les résultats de cette étude révèlent que : le traitement choisi a permis de conclure que la décomposition de ces substrats se fait avec des rendements satisfaisants aux alentours de 99,82%, une destruction quasi totale de la matière polluante avec tous les paramètres étudiés (la masse, PH, la concentration).

Mots clés : photo catalyse, NET, TiO_2 ,