

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A.MIRA de Bejaïa
Faculté des Sciences Exactes
DEPARTEMENT DE CHIMIE

En vue de l'obtention du diplôme de master

Spécialité : CHIMIE ANALYTIQUE

Thème :

**ELIMINATION D'UN COLORANT ALIMENTAIRE
PAR PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE**

Préparé par :

- **KAIBA SAMIA**
- **LALAOUI HANANE**

Soutenu le 27/10/2020

Devant le jury :

Nom / Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme AIT AHMED NADIA	Chimie	Présidente
Mme BENKHOUDJA GRABA ZAHRA	Chimie	Examinatrice
Mme AIT BRAHAM LAILA	Chimie	Encadreur

Année Universitaire : 2019/2020



Remerciements

On tient tout d'abord à remercier dieu de nous avoir donné le courage et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Un grand merci à notre encadreur

M^{me} Ait BRAHAM qui nous a suivis, conseillé et encouragé tout au long de la réalisation de ce travail.

Remerciements aux membres de jury M^{me} BENKHOUDJA l'examinatrice et M^{me} AIT AHMED la présidente.

Remerciement à M^{me} TOUATI et à chaque'un de nos professeurs depuis la première année universitaire jusqu'à ce jour qui ont travaillé dur pour nous former.





Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À mes chers parents qui m'ont tant soutenu tout au long de mon parcours
d'étude,*

À mon grand frère Faycel pour son appui et son encouragement,

À mon cher fiancé Smail,

À mes copines Hanane et Hana,

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

SAMIA





Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À ma chère Maman et cher Papa qui m'ont tant encouragé et soutenu tout au long de mon
parcours scolaire et universitaire,*

À mn seul frère Walid,

À mn cher fiancé Yacine ainsi qu'à sa famille,

À mes chères grands-mères Baya et Fatma qui prient dieu pour réussir dans ma vie,

À tout mes oncles et tantes,

À toutes mes copines : Hana, Samia, Linda et Somia,

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

HANANE



LISTE DES ABREVIATIONS

T : Température

°C : Degré Celsius

% : Pourcentage

THM : Trihalométhane

DCO : Demande Chimique en Oxygène

UV : Ultraviolet

Eq : Equation

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

SC : Semi-conducteur

$h\nu$: L'énergie de la lumière

E : Energie

TiO₂ : Dioxyde de Titane

ZnO : L'oxyde de zinc

WO₃ : Trioxyde de tungstène

CdS : Sulfure de Cadmium

ZnS : Sulfure de zinc

SrTiO₃ : Titanate de strontium

SnO₂ : Dioxyde d'étain

Fe₂O₃ : Oxyde ferrique

t/h : Tonne par heure

pH : Potentiel hydrogène

E : Energie

TiO₂ : Dioxyde de Titane

ZnO : L'oxyde de zinc

WO₃ : Trioxyde de tungstène

CdS : Sulfure de Cadmium

ZnS : Sulfure de zinc

SrTiO₃ : Titanate de strontium

SnO₂ : Dioxyde d'étain

Fe₂O₃ : Oxyde ferrique

Km : Kilomètre

t/h : Tonne par heure

e⁻ : Electron

eV : Electron-volt

V : Volt

NHE : Normal Hydrogen Electrode (Electrode Normale à Hydrogène)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

d_{pore} : diamètre des pores

nm : nanomètre

DRX : Diffraction des Rayons X

d(hkl) : Indice de Miller

2θ : Angle de déviation

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

➤ Partie I

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page de la figure
I-1	Les différentes origines des colorants	3
I-2	Les différentes utilisations des colorants	4
I-3	La molécule azoïque	5
I-4	La molécule triphénylméthane	6
I-5	Structure de l'indigo	6
I-6	La molécule xanthène	6
I-7	La molécule anthraquinone	7
I-8	Schéma de la réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu)	7
I-9	Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	8
I-10	Colorant C.I. Acid red 27	8
I-11	Structure d'un colorant basique (Vert malachite)	9
I-12	Structure de l'indigo et Leucoindigo	9
I-13	Colorant réactif rouge	10
I-14	Structure d'un colorant direct	10
I-15	Comportement du colorant à mordant en présence du textile	10
I-16	Structure d'un colorant dispersé (disperse red 54)	11
I-17	La structure du colorant bleu patenté V (E131)	17

➤ **Partie II**

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page de la figure
II-1	Le processus photocatalytique adopté par la littérature	23
II-2	Le principe de la photocatalyse hétérogène	23
II-3	Position des bandes de conduction et de valence de différentssemi- conducteurs étudiée en photocatalyse	25
II-4	La roche de Célestine à l'état naturel	26
II-5	La Célestine dans différents endroits dans le monde	28
II-6	Le relief de la région	29
II-7	Minerai	30
II-8	Aspect du minerai après broyage	30
II-9	Le gypse	30
II-10	Les marnes	30
II-11	La table à secousse	31
II-12	Les composants de la table à secousse	31
II-13	Aspect du concentré marchand et des rejets de tables, granulométrie : 0-2mm	31

➤ **Partie III**

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page de la figure
III-1	Image sous microscope électronique montrant la forme orthorhombique du système cristallin	33
III-2	La rugosité pleine de micropore et mésopore à la surface de la Célestine	35
III-3	Le spectre DRX d'un mélange de Célestine et des tout venants lors de l'extraction	36
III-4	Le spectre DRX d'un mélange de Célestine et tout venant lors de l'extraction	37

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

➤ Partie I

Numéro du tableau	Titre du tableau	Page du tableau
I-1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	5
I-2	Résumé des classes des colorants tinctoriales / leurs fibres utilisées / % de fixation / % de rejet	11
I-3	Les propriétés du bleu patenté V	18

➤ Partie III

Numéro du tableau	Titre du tableau	Page du tableau
III-1	Résultat de fluorescence d'un mélange de Célestine lors de l'extraction	39

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE1

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Partie I : LES COLORANTS

I-1-INTRODUCTION3

I-2-DEFINITION D'UN COLORANT3

I-3-LES PROPRIETES DES COLORANTS4

I-4-CLASSIFICATION DES COLORANTS4

 I-4-1-Classification chimique4

 I-4-2-Classification tinctoriale8

I-5-APPLICATION DES COLORANTS11

I-6-TOXICITE DES COLORANTS12

I-7-PROBLEMES ENVIRONNEMENTAUX ISSU DES COLORANTS DE
L'INDUSTRIE TEXTILE12

 I-7-1-Les dangers potentiels12

 I-7-2-Dangers à long terme13

I-8-TECHNIQUES D'ELIMINATION DES COLORANTS14

 I-8-1-Méthodes physiques14

 I-8-2-Méthodes chimiques15

I-8-3-Méthodes biologiques	16
I-9-LE COLORANT A ETUDIER	16
I-9-1-Définition d'un colorant alimentaire	16
I-9-2-Description du colorant étudié (E131 – Bleu patenté V)	17
I-9-3-Les propriétés physico-chimiques du colorant bleu patenté V	18
I-10-CONCLUSION	18

Partie II : LA PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE

II-1-INTRODUCTION	20
II-2-DEFINITION	20
II-2-1-La photodégradation directe	20
II-2-2-La photodégradation indirecte	21
II-3-LA PHOTOCATALYSE HOMOGENE	21
II-4-LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	21
II-4-1-Définition	21
II-4-2-Principe	22
II-5-FACTEURS INFLUANÇANT LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	24
II-6-LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE	24
II-6-1-Les avantages de la photocatalyse	24
II-6-2-Les inconvénients de la photocatalyse	24
II-7-LE CHOIX DU PHOTOCATALYSEUR	25
II-8-LA CELESTINE	26
II-8-1-Généralités	26
II-8-2-Caractéristiques physico-chimiques	26

II-8-3-La Célestine dans différents endroits dans le monde	28
II-8-4-Gisement de Célestine de Béni Mansour	29
II-9-CONCLUSION	32

Partie III : LES TECHNIQUES D'ANALYSE

III-1-LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	33
III-2-LA THEORIE BRUNAUER, EMMETT ET TELLER	34
III-3-ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	35
III-4-LA FLUORESCENCE DES RAYONS X (FX)	38
CONCLUSION GENERALE	40

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RESUME

ABSTRACT

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Les activités humaine génèrent des quantités de plus importantes d'effluent solides, liquides et gazeux. Les effluents liquides des diverses industries contiennent des polluants de nature organique et inorganique souvent toxiques pour l'homme et l'environnement.

Leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner une pollution de la nappe phréatique et des eaux de surface. Les conséquences de ces rejets sont d'une part une diminution des ressources en eau potable et une perturbation des équilibres de l'écosystème [1].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Ainsi, l'eau est un élément vital pour l'être humain. Il est important de l'avoir en quantité suffisante et en qualité garantissant une vie saine, durable et sans danger à long terme [2].

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique de photodégradation est plus utilisé pour son efficacité dans la décomposition des produits chimiques (tels que les colorants...etc.), en mettant en jeu un photocatalyseur.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux semi-conducteurs (SrSO_4 comme photocatalyseur). 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 de traitement est appliqué dans ce travail.

Cette étude est présentée sous forme de d'un seul chapitre lié à ce thème, qui est subdivisé en trois parties comme suit :

- La première partie, est consacrée à une étude bibliographique sur les colorants.
- La deuxième partie comporte un aperçu sur la technique d'élimination qui est la photodégradation catalytique en utilisant la Célestine comme photocatalyseur.
- La troisième partie rassemble quelques techniques d'analyse de caractérisation du catalyseur utilisé comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la BET, la fluorescence X (FX) de l'échantillon de Célestine pris du gisement de Béni Mansour, et la diffraction X.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant tous les points principaux liés à cette recherche.

PARTIE I

LES COLOTANTS

I-1-INTRODUCTION

Les colorants ont été appliqués dès le début de l'humanité dans plusieurs domaines tels que : la peinture, la teinture du papier, les vêtements, etc....

Ces colorants étaient d'origine naturelle jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle. Ils sont des composés aromatiques extraits des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

En 1856, fut la naissance de l'industrie des colorants quand le chimiste anglais William Henry Perkin tentait de soigner la malaria en synthétisant de la quinine artificielle, il obtient la couleur mauve (aniline, qui est un colorant basique). Après cette invention, de nouveaux colorants synthétiques paraissent sur le marché. Pour cela ces derniers ont supplantés les colorants naturels au début du 20^{ème} siècle [3].

I-2-DEFINITION D'UN COLORANT

Un colorant est une substance d'origine naturelle (animale, végétale ou minérale) ou synthétisé à l'industrie (**Figure I-1**). Il modifie la couleur du milieu dans lequel il est introduit et qui y est soluble.



Origine animale



Origine végétale



Origine minérale



Colorant synthétisé

Figure I-1 : Les différentes origines des colorants.

Les colorants sont utilisés en alimentation (boissons, bonbons, etc....), en teinture (vêtement, papier, etc....) et ils sont le composant principal des encres (**Figure I-2**) [4].



Colorant alimentaire



Teinture



Encre

Figure I-2 : Les différentes utilisations des colorants.

I-3-LES PROPRIÉTÉS DES COLORANTS

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. Généralement, ces colorants sont des composés organiques contenant des groupes chromophores, doubles liaisons éthyléniques ($-C=C-$), groupements carbonyles ($-C=O$), et groupements azoïques ($-N=N-$) qui peuvent changer la couleur, appelé groupements auxochromes, ces composés deviennent donc chromogènes [5].

Concernant l'affinité, les substances alcalines attirent les colorants acides et les substances acides fixent les colorants basiques. Ces caractéristiques des colorants organiques augmentent leur pérennité dans l'environnement et diminuent leur disposition à la biodégradation.

I-4-CLASSIFICATION DES COLORANTS

La classification des colorants se fait par rapport à leur constitution chimiques (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes...) ou par rapport à leur domaine d'application [6,7].

I-4-1-Classification chimique

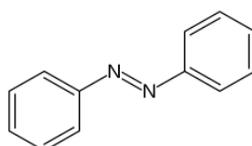
Ce classement dépend de la nature du groupe chromophore (**Tableau I-1**).

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [8].

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

I-4-1-1-Les colorants azoïques

Le groupement chromophore (-N=N-) est la caractéristique des colorants azoïques (**Figure I-3**). On distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques selon le nombre de (-N=N-) dans la molécule. Ce type de colorant compte plus que 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants [9].

**Figure I-3** : La molécule azoïque.

I-4-1-2-Les colorants triphénylméthanés

Ce type de colorants (**Figure I-4**) et leurs dérivés hétérocycliques est la plus ancienne classe de colorants synthétiques. A présent, ces colorants sont moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques. Ils sont utilisés dans les industries papetières et textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. On les trouve ainsi dans le domaine médical.

Leur coloration intense provient du système conjugué de l'ion cationique, le carbocation central est conjugué avec les trois noyaux benzéniques dont la charge positive est fortement délocalisée [10].

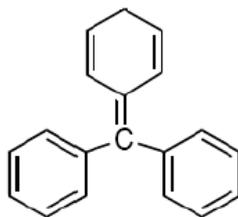


Figure I-4 : La molécule triphénylméthane.

I-4-1-3-Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (**Figure I-5**) sont dérivés de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés en textile et comme additifs en produits pharmaceutiques, confiserie ainsi que dans des diagnostics médicales [10,11].

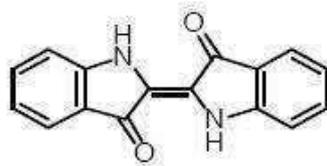


Figure I-5 : Structure de l'indigo.

I-4-1-4-Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes (**Figure I-6**) constituent les dérivés de fluorescéine halogénée. Ils sont appliqués en alimentaire, cosmétique, textile et impression [12,13].

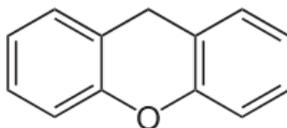


Figure I-6 : La molécule xanthène.

I-4-1-5-Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques (**Figure I-7**) sont les plus importants après les colorants azoïques car ils complètent ces colorants azoïques jaune et rouge avec leurs nuances bleu et turquoise.

Cette classe de colorants présente la meilleure stabilité à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ces colorants est l'antraquinone qui contient le groupe chromophore carbonyle (C=O) sur un noyau quinonique qui est le chromogène [14].

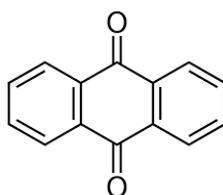


Figure I-7 : La molécule antraquinone.

I-4-1-6-Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt...) (**Figure I-8**).

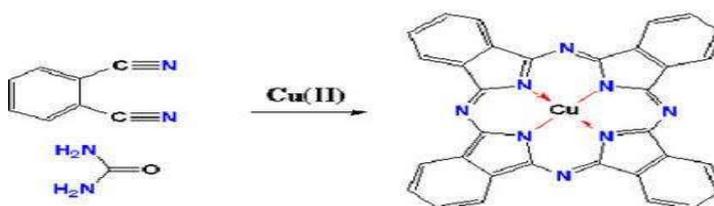


Figure I-8 : Schéma de la réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu).

I-4-1-7-Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés (**Figure I-9**) sont caractérisés par la présence d'un nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement donneur (hydroxyle ou aminé).

Ces colorants sont encore utilisés du fait de leur prix modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire.

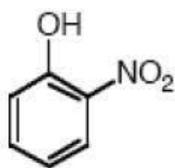


Figure I-9 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

I-4-2-Classification tinctoriale

Dans cette classification, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant, son affinité et la nature de fixation (liaison colorant-substrat : ionique, hydrogène, Van Der Waals ou covalente).

I-4-2-1-Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiés en bain. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaison ionique (**Figure I-10**) [15].

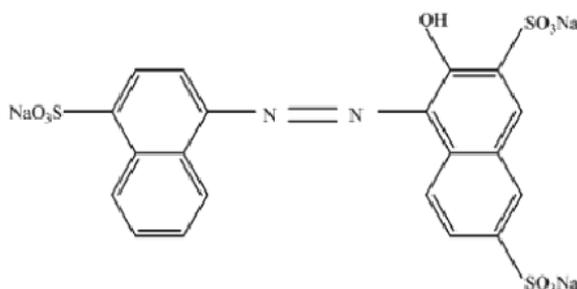


Figure I-10 : Colorant C.I. Acid red 27.

I-4-2-2-Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques (**Figure I-11**) qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides de certaines fibres. Leur fixation est par des liaisons chimiques, hydrogène ou Van Der Waals.

Ils sont solubles dans l'eau et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques [16].

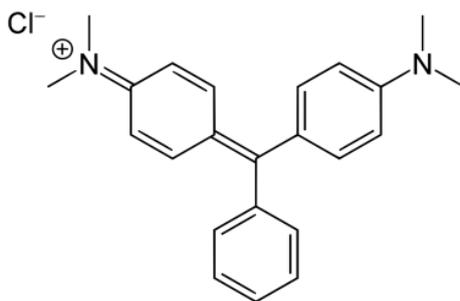


Figure I-11 : Structure d'un colorant basique (Vert malachite).

I-4-2-3-Les colorants de cuve

Les colorants de cuve (**Figure I-12**) sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur.

Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'antraquinone qui s'appliquent à basses températures ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$) [17].

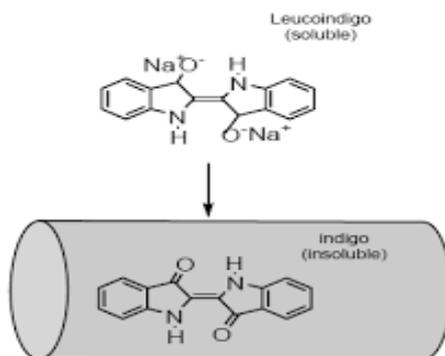


Figure I-12 : Structure de l'indigo et Leucoindigo.

I-4-2-4-Les colorants réactifs

Les colorants réactifs (**Figure I-13**) permettent d'établir des liaisons covalentes entre colorant-fibre. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines [14].

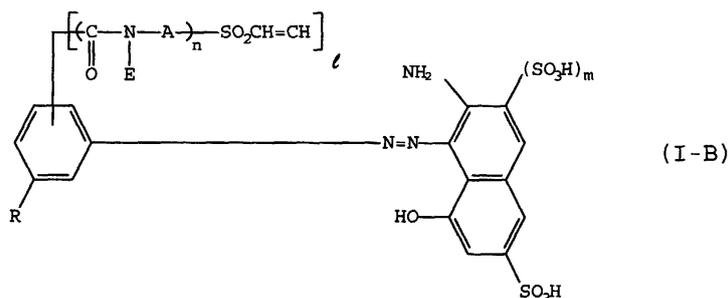


Figure I-13 : Colorant réactif rouge.

I-4-2-5-Les colorants directs

Ce sont des colorants acides (**Figure I-14**), ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [18].

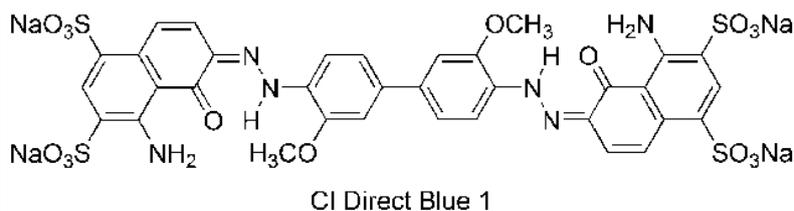


Figure I-14 : Structure d'un colorant direct.

I-4-2-6-Les colorants à mordant

Les colorants à mordants (**Figure I-15**) 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 [19].

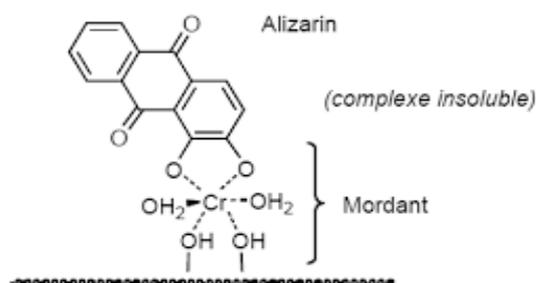


Figure I-15 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

I-4-2-7-Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (**Figure I-16**) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques et ils sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau et solubles dans la phase organique [20].

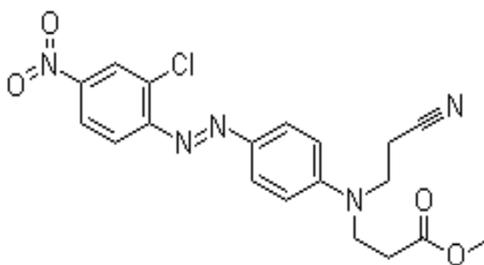


Figure I-16 : Structure d'un colorant dispersé (disperse red 54).

On représente sur le tableau suivant les classes des colorants accompagnées du pourcentage de fixation et rejet (**Tableau I-2**).

Tableau I-2 : Les classes des colorants tinctoriales / leurs fibres utilisées / % de fixation / % de rejet.

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 – 70	30 – 40

I-5-APPLICATION DES COLORANTS

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Leurs grands domaines d'application sont les suivants [21] :

- ✓ L'industrie textile ;
- ✓ L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- ✓ L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;

- ✓ L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- ✓ L'industrie des cosmétiques ;
- ✓ L'industrie agroalimentaire (colorant alimentaires) ;
- ✓ L'imprimerie (encre, papier).

I-6-TOXICITE DES COLORANTS

Les études ont montré que les colorants diazo et cationiques sont les plus toxiques [22]. A partir des travaux effectués sur ces colorants, il a été démontré que ces composés chimiques présentent des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence des substituants sur le noyau aromatique notamment les groupements nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl).

I-7-PROBLEMES ENVIRONNEMENTAUX ISSU DES COLORANTS DE L'INDUSTRIE TEXTILE

I-7-1-Les dangers potentiels

I-7-1-1-Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [23].

I-7-1-2-Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [24].

I-7-1-3-Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. Willmottet al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [25].

I-7-2-Dangers à long terme

I-7-2-1-Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [26]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- ✓ Les composés insaturés sont moins persistants que les composés saturés.
- ✓ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- ✓ Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyls.

I-7-2-2-Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [27].

I-7-2-3-Cancer

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement [28] mais ils ont des effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes qui apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [29].

I-7-2-4-Sous-produit de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM). Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [30].

I-8-TECHNIQUES D'ELIMINATION DES COLORANTS

Ces techniques d'élimination se divisent en trois types :

- **Physique**
 - ✓ Filtration sur membrane.
 - ✓ Adsorption.
 - ✓ Précipitation (coagulation/floculation).

- **Chimique**
 - ✓ Oxydation.
 - ✓ Réduction.
 - ✓ Méthode complexométrique.
 - ✓ Résine échangeuse d'ions.

- **Biologique**
 - ✓ Traitement aérobie.
 - ✓ Traitement anaérobie.

I-8-1-Méthodes physiques

I-8-1-1-Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture des colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [31,32]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en

suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [33].

Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [32].

I-8-1-2-Adsorption

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [34].

I-8-1-3-Coagulation/floculation

Sous le terme de coagulation/floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [35-36].

I-8-2-Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le dichlore (Cl_2). Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ($NaClO$) cependant, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [37].

I-8-3-Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. Les procédés biologiques se répartissent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies en absence d'oxygène [37].

I-8-3-1-Traitement aérobie

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

I-8-3-2-Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé la dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et al ont estimé à seulement 10 à 20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [37].

I-9-LE COLORANT A ETUDIER

I-9-1-Définition d'un colorant alimentaire

Les colorants alimentaires sont des substances additionnées aux denrées alimentaires de base en vue d'offrir un aspect coloré et original aux aliments sans en altérer le goût. Parfois, certains d'entre eux peuvent toutefois être des exhausteurs de goût ; ils peuvent en effet

renforcer la saveur d'un ingrédient. C'est par exemple le cas des colorants utilisés en pâtisserie.

Les colorants sont de plus en plus utilisés par l'industrie agro-alimentaire, car ils répondent à une demande des consommateurs, devenus très exigeants quant à l'aspect visuel des produits comestibles. Fruits, légumes, viandes, poissons, fromages, gâteaux, crèmes, yaourts, plats préparés sont aujourd'hui tous concernés par les colorants alimentaires [38].

I-9-2-Description du colorant étudié (E131 – Bleu patenté V)

C'est un colorant bleu très utilisé par l'industrie agroalimentaire. On le trouve souvent dans les bonbons, les confiseries, les glaces ainsi que dans divers sortes de chewing-gum. Il est parfois combiné avec d'autres colorants.

L'E131 (**Figure I-17**) est un colorant d'origine pétrochimique qui présente des risques pour la santé, il est soupçonné entre autre d'être allergène, de provoquer des chocs anaphylactiques et des urticaires. Comme la plupart des colorants de synthèse, il peut provoquer l'hyperactivité chez les enfants.

L'E131 est interdit dans divers pays du monde comme les Etats-Unis, la Norvège et le Canada mais reste autorisé en France [39-40].

Consigne: à éviter surtout pour les enfants.

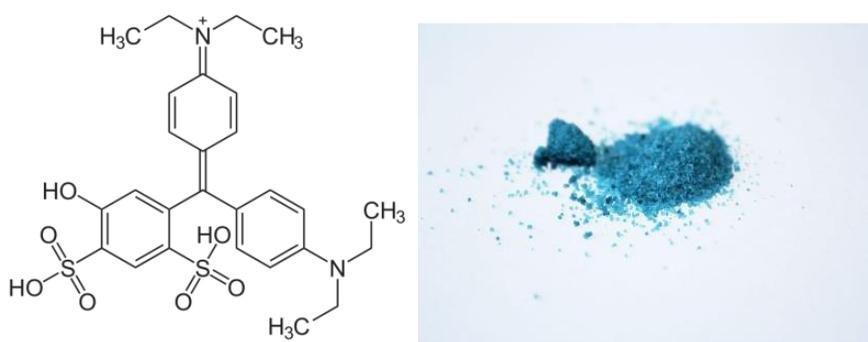


Figure I-17 : La structure du colorant bleu patenté V (E131).

I-9-3-Les propriétés physico-chimiques du colorant bleu patenté V

Sur le tableau ci-dessous on représente les différentes propriétés du colorant E131 (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Les propriétés du bleu patenté V.

Propriétés chimiques	
	$C_{27}H_{31}N_2NaO_7S_2$ [Isomères]
Formule	582,667306 g·mol ⁻¹
brute	$C_{54}H_{62}CaN_4O_{14}S_4$ [Isomères]
	1 159,433094 g·mol ⁻¹
Masse	
molaire	1160,45 g·mol ⁻¹
Propriétés physiques	
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'éthanol.

I-10-CONCLUSION

Nous pouvons conclure que les colorants jouent un rôle majeur dans le choix de notre alimentation. Les colorants donnent envie ou non de manger l'aliment ; l'appétence dépend de la vue. En effet, nous avons vu que plus la couleur est inhabituelle ou surprenante, plus l'envie de manger est restreinte.

A notre époque, l'usage des colorants synthétiques est devenu banal, même si on utilise encore quelques fois certains colorants naturels. Les colorants sont omniprésents dans nos aliments du quotidien et même dans certains médicaments.

De nos jours, l'industrie alimentaire dispose d'une palette variée de colorants qui sont une arme pour attirer le consommateur et le faire acheter.

Mais la plupart posent quelques inconvénients pour l'homme puisqu'ils peuvent être nocifs (cancérogènes, à l'origine d'intolérances). C'est pourquoi il existe une réglementation les concernant [41].

Et finissons par cette citation de Goethe :

" Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière."

PARTIE II

LA PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE

II-1-INTRODUCTION

La photo dégradation étudie les modifications chimiques d'une molécule provoquée par la lumière en présence d'un catalyseur, ça veut dire qu'on étudie les interactions qui se passent entre les molécules et les particules des photons de la lumière d'un composé ainsi que les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

Le lien entre lumière absorbée et effet chimique résultant a été aperçu par Theodor Von Grotthuss en 1817 et redécouvert par J.W.Draper en 1841. Cette loi affirme que les réactions photochimiques résultantes sont provoquées par les radiations absorbées par les espèces chimiques ; et les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction chimique. Cette loi a été formulée par Johanne Stark et Albert Einstein entre 1908 et 1913 ; et d'après cette loi chacun des photons de la lumière absorbée n'active qu'une seule molécule dans la réaction photochimique.

Cette technique ne s'applique qu'aux procédés utilisant des sources lumineuses mesuré et très intenses comme en photolyse éclairée ou avec des lasers [42].

II-2-DEFINITION

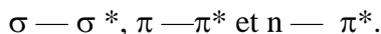
La photodégradation est la décomposition d'une molécule qui est photodégradable causée par absorption de photons $h\nu$ en particulier ceux émis par le soleil correspondant au rayonnement l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Ce moyen de traitement peut se faire directement ou par l'intermédiaire de substance appelés catalyseur [43].

II-2-1-La photodégradation directe

La photo détérioration directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa décomposition. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq 1) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau (Eq 2) avant d'être transformé en sous-produits (Eq 3). Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon à la surface d'un catalyseur.



L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'absorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes, non-liantes et anti-liantes. Elles sont de type :



II-2-2-La photodégradation indirecte

La photo dégradation indirecte est une destruction influencée par certains composés qui est généralement existent dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives [44]. Ils absorbent eux même l'énergie lumineuse et transmettent ensuite l'excédent à la molécule polluantes. Il existe deux types de photo dégradation envisageable :

- ✓ Photocatalyse homogène.
- ✓ Photocatalyse hétérogène.

II-3-LA PHOTOCATALYSE HOMOGENE

La catalyse homogène est un type de catalyse dans laquelle le catalyseur est dans la même phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée.

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités.

Ainsi les procédés de photocatalyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement.

La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de la détérioration restent non identifiés [45].

II-4-LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

II-4-1-Définition

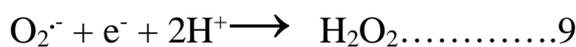
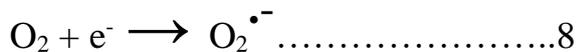
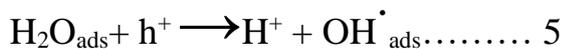
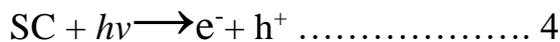
La photocatalyse hétérogène est un domaine de catalyse hétérogène découvert il y'a plus de cinquante ans, et on parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont

dans plusieurs phases [46]. La photocatalyse est l'accélération d'une photo-réaction en présence de catalyseur [47].

II-4-2-Principe

Le principe de la photocatalyse (**Figures II-1, II-2**) repose sur l'activation d'un semi-conducteur (SC) par absorption des photons dont l'énergie est supérieure à la valeur interdite ou un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) qui va former une paire électrontrou dans le semi-conducteur [48].

Les trous réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H₂O, les anions OH⁻ et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH[•] et R[•]. Les e⁻ réagissent avec des accepteurs d'e⁻ tels que l'O₂ pour former des radicaux super oxydes O₂^{•-} (Eq 5) et par la suite H₂O₂ (Eq 6).



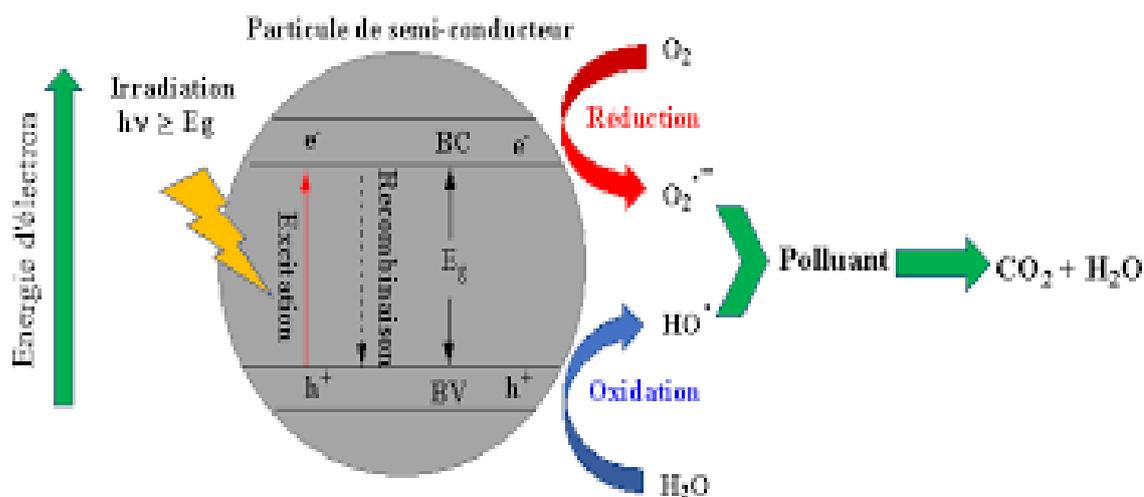
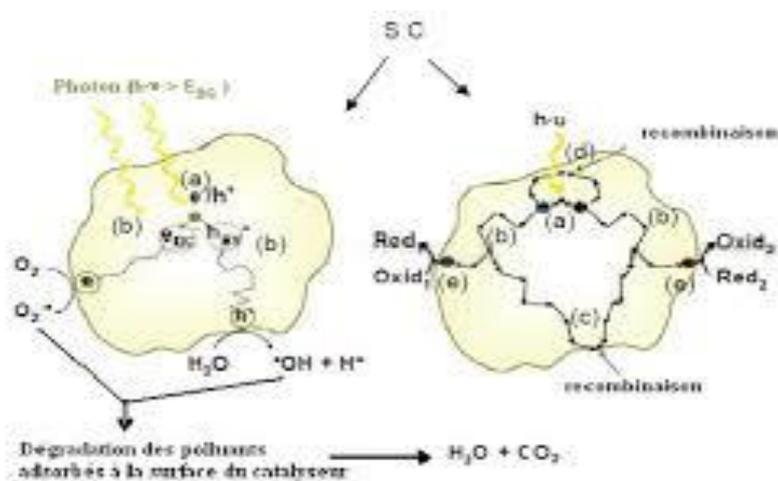


Figure II-1 : Le processus photocatalytique adopté par la littérature [49].



FigureII-2 : Le principe de la photocatalyse hétérogène [50].

- (a) absorption des photons et formation d'une paire (e-/h+),
- (b) migration de la paire (e-/h+) dans le catalyseur,
- (c) recombinaison de la paire (e-/h+) en surface de la particule,
- (d) recombinaison de la paire (e-/h+) dans le bulk de la particule,
- (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.

II-5-LES FACTEURS INFLUANÇANT LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

L'efficacité de la dégradation photo catalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que [51]:

- ✓ La nature du photocatalyseur ;
- ✓ Sa concentration en suspension dans l'eau ;
- ✓ L'intensité lumineuse ;
- ✓ La concentration en O₂ dissout ;
- ✓ La température ;
- ✓ Le pH ;
- ✓ La concentration en polluants.

II-6-LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE :

II-6-1-Les avantages de la photocatalyse [52]

- ✓ Installation simple, dégradation efficace des composés organiques ;
- ✓ La minéralisation complète ;
- ✓ Processus pouvant être exécuté à la basse température ;
- ✓ Pas d'additifs chimiques ;
- ✓ Pas de résidus polluants ;
- ✓ Destruction par minéralisation complète des polluants à température ambiante ;
- ✓ Effet bactéricide fort ;
- ✓ Destruction possible d'une grande variété de composés organiques ;
- ✓ Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière Organique adsorbée ;
- ✓ Faible perte d'adsorbant dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

II-6-2-Les inconvénients de la photocatalyse [52]

- ✓ 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 photocatalytique.

II-7-LE CHOIX DU PHOTOCATALYSEUR

Plusieurs critères doivent être retenus pour la sélection d'un matériau semi-conducteur utilisé en tant que photo catalyseur :

- ✓ L'énergie des photons incidents (radiations UV ou visible) doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite, pour permettre l'activation du semi-conducteur. La **figure II-3** présente les bandes interdites des différents semi-conducteurs pouvant être utilisés en photo catalyse.
- ✓ Le potentiel redox de la bande de conduction doit être plus négatif que le potentiel de réduction des espèces chimiques, et le potentiel redox de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel d'oxydation des espèces chimiques;
- ✓ Il doit présenter une inertie chimique et être photo-stable dans l'air ou dans l'eau selon l'application ;
- ✓ Sa toxicité doit être faible voire nulle.

Les photocatalyseurs les plus utilisés sont : TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 et Fe_2O_3 [53], le TiO_2 est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la dégradation des produits organiques (**Figure II-3**) [54].

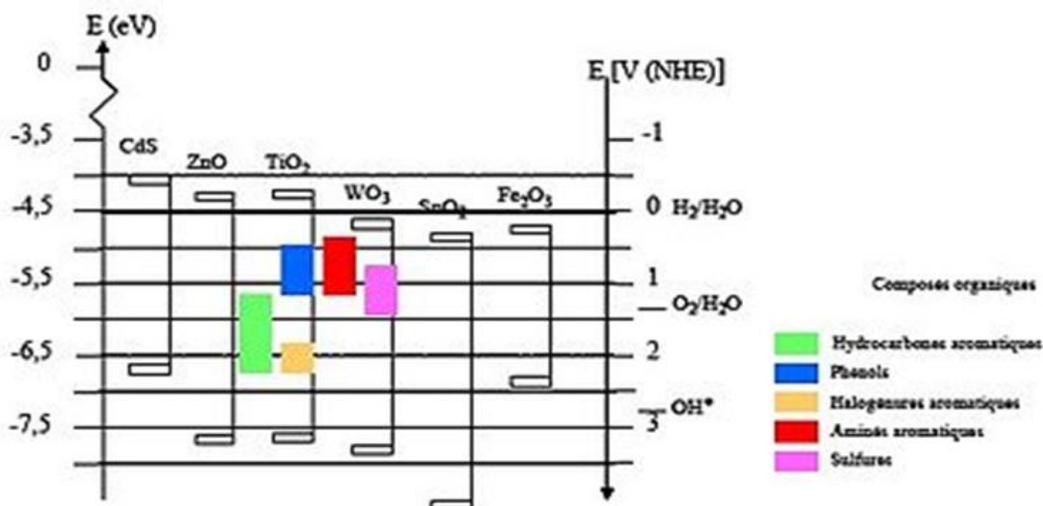


Figure II-3 : Position des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs étudiée en photocatalyse

Notre étude se repose sur un nouveau catalyseur qui est la Célestine, pour découvrir s'il est efficace pour la photodégradation.

II-8-LA CELESTINE

Dans la figure suivante (**Figure II-4**) on représente la roche de la Célestine.



Figure II-4 : La roche de Célestine à l'état naturel.

II-8-1-Généralités

La Célestine est un minéral composé de sulfate de strontium SrSO_4 , avec des traces de Baryum et de Calcium.

C'est un composé minéral relativement abondant, typique des roches salines ou encore roches sédimentaires constituées de sels minéraux, mais aussi des milieux hydrothermaux [55].

II-8-2-Caractéristiques physico-chimiques

Il s'agit d'un solide cristallin, de masse molaire 183,69 g/mol et de maille orthorhombique, souvent incolore, parfois blanc, de diverses nuances bleu, blanc ou pâle, bien plus rarement bleu clair, bleu, bleu violet, vert. La célestine apparaît sous forme de cristaux prismatiques aplatis ou allongés, moins souvent sous forme de tablettes. Les beaux cristaux tabulaires sont souvent les plus recherchés.

Ce minéral forme des masses rocheuses d'évaporites, assez denses, denses et fragiles, parfois fibreuses, très souvent colorées par des impuretés en jaune, jaunâtre, bleu-vert, rouge claire, rougeâtre, brun, brun rouge...

Les belles pièces de collections sont le plus souvent trop tendres et fragiles pour être taillées facilement afin d'être portées. mais il n'est pas rare de trouver des pièces taillées en pierres fines et préparées en cabochons ou en facettes, par exemple à partir des gros échantillons du lac Érié.

Il est très faiblement soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'acide sulfurique dilué, ainsi que la plupart des acides forts dilués. La solubilité dans l'eau pure reste stable avec une température peu élevée, soit 0,0113 g à 0 °C, 0,0114 g à 20 °C, 0,0114 g à 30 °C pour 100 g d'eau. Elle est par contre soluble dans l'acide sulfurique concentré. Elle est insoluble dans l'alcool à 95°.

Les collectionneurs préfèrent nettoyer néanmoins leurs pièces aux acides dilués.

La célestine décrépité dans la flamme du chalumeau, qu'elle colore en rouge ou rouge carmin. Par contre, elle fond difficilement et laisse une boulette blanche. Par chauffage en tube à essai, elle laisse une perle blanche. Sa décomposition thermique au-delà de 1 580 °C permet de prouver une composition pondérale massique pure correspondant à 56,54 % en masse SrO et 43,6 % de SO₃. L'oxyde de strontium contient parfois des impuretés d'oxyde de baryum BaO et de chaux vive CaO. Le trioxyde de soufre, ou anhydride sulfurique, est gazeux.

Elle est facile à distinguer de la barytine par sa moindre densité et le test de flamme, ainsi que de l'anhydrite par sa densité plus élevée, sa dureté, sa solubilité dans les acides.

On a aussi les caractéristiques suivantes :

➤ **Cristallographie**

Paramètres de la maille conventionnelle : $a = 8,359 \text{ \AA}$, $b = 5,352 \text{ \AA}$, $c = 6,866 \text{ \AA}$, $Z = 4$; $V = 307,17 \text{ \AA}^3$

Densité calculée = 3,97 g/cm³.

➤ **Cristallochimie**

Iso structurelle avec la baryte et l'anglésite, elle appartient au groupe de la baryte :

Ces minéraux ont une structure orthorhombique et une formule chimique qui répond au terme général A(SO₄) où A peut-être le plomb, le baryum, le strontium ou le chrome.

✓ Anglésite, PbSO₄,

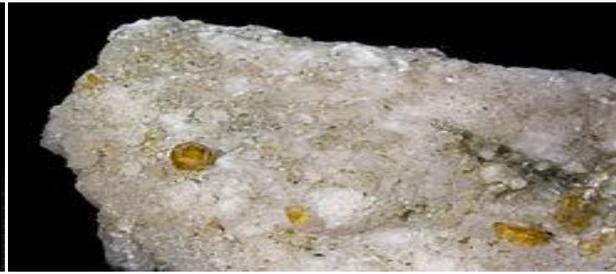
- ✓ Baryte, BaSO_4 ,
- ✓ Célestine, SrSO_4 ,
- ✓ Hashemite, Ba,CrSO_4 .

II-8-3-La Célestine dans différents endroits dans le monde

On représente ci-dessous (**Figure II-5**) les différentes formes et endroits où on trouve la Célestine [55].



Célestine dans séptarias - Rémuzat, Drôme .



Célestine - Arignac, Tarascon-sur-Ariège.



Barytocélestine - Basse Normandie.



Célestine - Turkménistan - Muséum de Toulouse.



Célestine - Pyle-Hill - Bristol, Angleterre (4,5×4 cm).



Célestine - Hammam-Zriba, Tunisie



Célestine sur aragonite avec soufre - Sicile, Italie. Célestine sur aragonite - Sicile, Italie

Figure II-5 : La Célestine dans différents endroits dans le monde.

II-8-4-Gisement de Célestine de Béni Mansour [56]

➤ Situation géographique

Le gisement de Béni Mansour se trouve à 160 km à l'Est d'Alger, à 40 km à l'Est de Bouira et à 100 Km au sud-ouest de Bejaia qui est le chef-lieu de wilaya, il occupe une position géographique intéressante.

Le relief de la région est montagneux avec de larges vallées (**Figure II-6**).



Figure II-6 : Le relief de la région.

➤ Historique

Avant les années 60, le gisement ne semble pas offrir d'intérêt. Les premiers à en avoir parlé étaient des géologues soviétiques de la Sonarem. En 1968, ils ont visité, échantillonné et estimé les réserves jusqu'à la profondeur de 15m, par la suite, ils ont attirés l'attention sur les teneurs élevées en Strontium.

En 1970, un projet de prospection-évaluation est mis en œuvre, et il est complété en 1986 par d'autres sondages.

Durant les années 80, le gisement a été exploité pour fournir un complément à l'usine de Meklaqui fabriquant de la baryte de forage pour le secteur pétrolier.

Ces terrains et pentes sont restés tels quels depuis plus de 20 ans et montrent que le minerai (**Figure II-7,II-8**), le gypse (**Figure II-9**) et les marnes (**Figure II-10**) permettent à l'exploitation au futur.



Figure II-7 : Minerai.

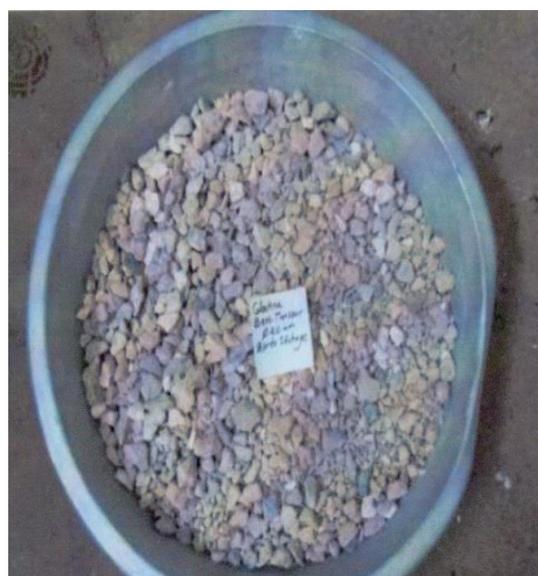


Figure II-8 : Aspect du minerai après broyage.



Figure II-9 : Le gypse.



Figure II-10 : Les marnes.

➤ **La table à secousse**

C'est une table vibrante, qui est un équipement de séparation par mouvement alternatif asymétrique pour la séparation des minerais de poids différent, sa capacité varie de 0,1 à 1,8 t/h (Figure II-11, II-12) [57].

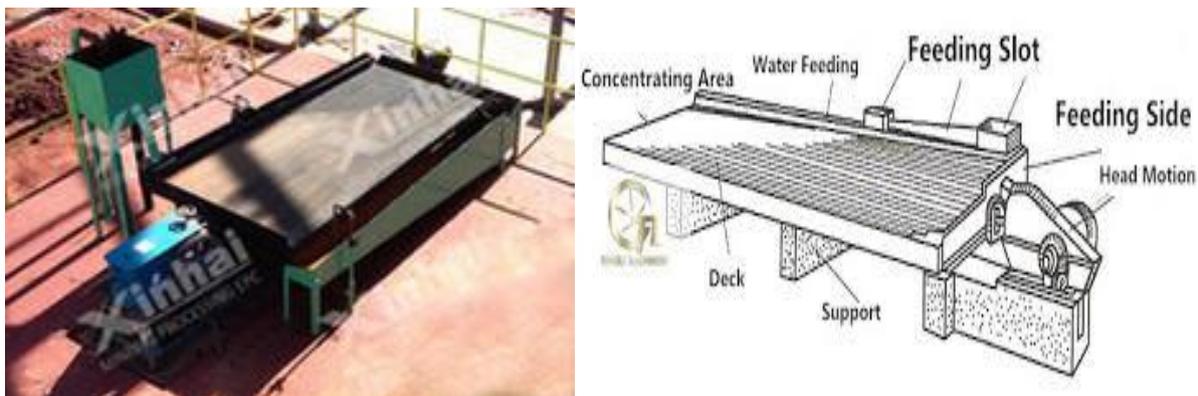


Figure II-11 : La table à secousse. **Figure II-12** : Les composants de la table à secousse.

On montre ici l'aspect du concentré marchand et des rejets de table (**Figure II-13**).



Figure II-13 : Aspect du concentré marchand et des rejets de table, granulométrie : 0-2mm.

➤ **Domaine d'utilisation**

La Célestine est la principale source des sels de strontium. Ce minéral est désigné sous plusieurs autres appellations dont la plus courante est la Célestite.

Le strontium est principalement utilisé sous forme de carbonate dans l'industrie de la verrerie et de la céramique pour la fabrication de verres irisés et des glaçures, de nitrate et autres sels dans le domaine de la pyrotechnie et d'oxyde dans l'industrie du sucre.

Les sels de strontium sont également utilisés dans le processus d'électrolyse du Zinc, la fabrication de peintures lumineuses et le traitement des eaux.

Les statistiques de l'année 2003 font ressortir qu'aux états unis, le marché des sels de strontium se présentait comme suit :

- ✓ Céramique : 10 %
- ✓ Peinture : 2 %
- ✓ Pyrotechnie : 10 %
- ✓ Tubes téléviseurs : 73 %
- ✓ Autres : 3 %

II-9-CONCLUSION

Le but de ce travail était de présenter un certain nombre de définitions relatifs à la photodégradation qu'il est nécessaire de connaître.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la photodégradation catalytique en utilisant la Célestine comme photocatalyseur suivi d'un aperçu bibliographique sur ce dernier.

Les études ont montré que le minerai de Béni Mansour est principalement constitué de Célestine, gypse et marnes.

En dernier, on peut dire que cette technique d'élimination porte des avantages comme elle porte des inconvénients.

PARTIE III

LES TECHNIQUES D'ANALYSE

III-1-LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet l'observation morphologique tout en distinguant des détails de l'ordre du centième du nanomètre, grâce à la profondeur de champ.

Les images qui résultants ont une qualité de définition tridimensionnelle. Lorsqu'un faisceau d'électron bombarde un échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés. C'est ces derniers qui serviront à reconstruire l'image de la surface observée grâce aux détecteurs.

Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie de dispersion d'énergie est une méthode qui permet d'accéder à la composition chimique du matériau étudié. Cette analyse qui utilise des électrons rétrodiffusés est moins précise que l'analyse élémentaire cependant elle a l'avantage d'être très rapide [58].

Ci-dessous on représente la forme orthorhombique de la Célestine (**Figure III-1**).

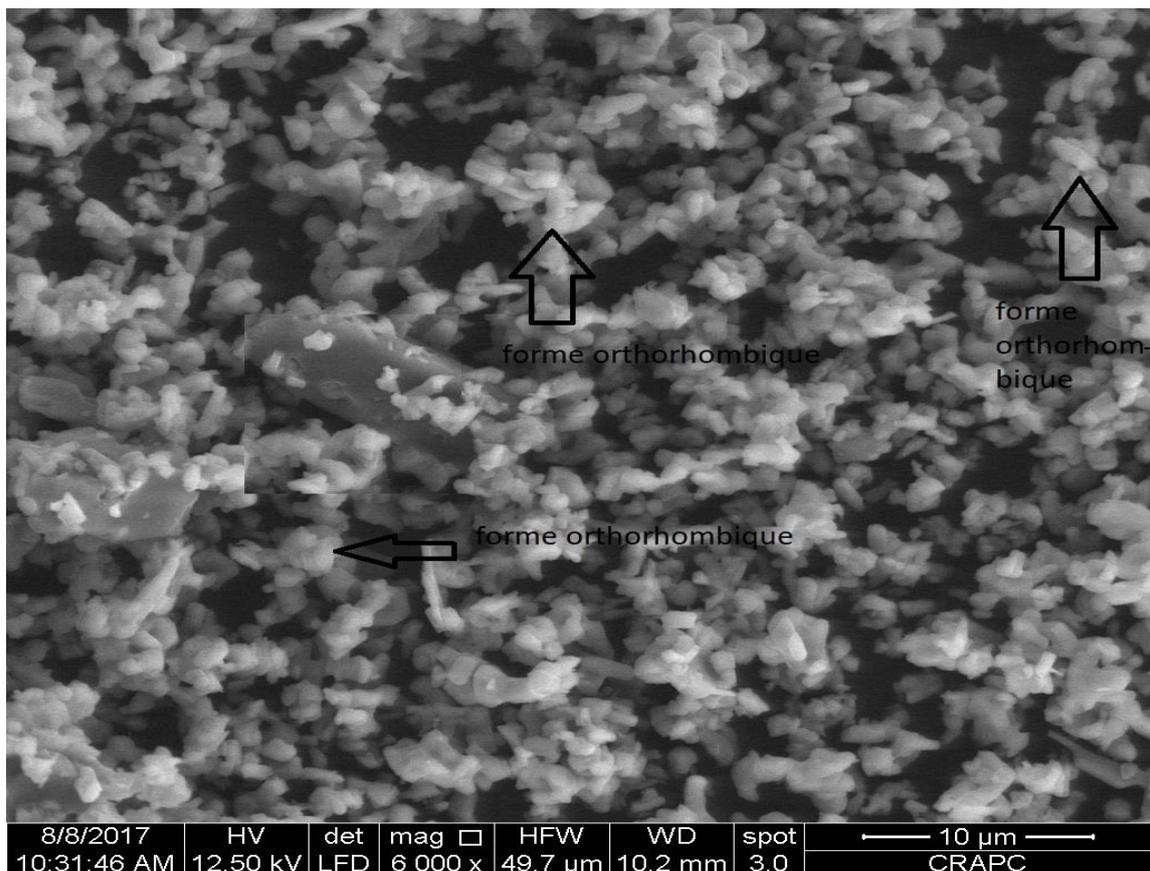


Figure III-1: Image sous microscope électronique montrant la forme orthorhombique du système cristallin.

➤ La rugosité

Il existe plusieurs dizaines de paramètres pour qualifier l'état de surface d'une pièce et en particulier sa rugosité.

C'est l'ensemble des irrégularités d'une surface à caractère micrographique et macrographique. Le rôle fonctionnel d'une surface dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment de l'état de surface (étanchéité, glissement, etc.).

La callosité est la collection des irrégularités des surfaces. Elles ne sont pas parfaites car elles présentent des asymétries dues aux procédés d'obtention, aux outils, à la matière

Plus l'indice de rugosité est faible, plus il est difficile à obtenir, ce qui augmente nécessairement le coût de fabrication [59].

➤ La porosité

Un pore est un alvéole ou une cavité fermée ou ouverte est plus profonde que large.

On peut déterminer les micropores et les mésopores avec un appareil de mesure de la surface spécifique par adsorption de gaz (BET) [60].

III-2-LA THEORIE BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (BET)

Théorie Brunauer, Emmett et Teller : une théorie de l'adsorption multicouches. C'est une méthode qui a pour but de mesurer la surface spécifique par adsorption d'un gaz.

Depuis 1914, le modèle utilisé était la théorie de Langmuir qui aboutissait à une relation très simple entre la quantité adsorbée et la concentration d'adsorbat dans la phase gazeuse.

L'hypothèse majeure de cette théorie était que l'adsorption se fait sous la forme d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant. Dans le cas de la physisorption de molécules ayant une faible interaction avec l'adsorbant, il apparaissait évident qu'il était nécessaire de prendre en compte la formation d'une multicouche de molécules adsorbées [60].

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

- ✓ Macropores : $d_{pore} > 50\text{nm}$ (500Å).
- ✓ Mésopores : $2\text{nm} < d_{pore} < 50\text{nm}$.
- ✓ Nanopores : $0.3\text{nm} < d_{pore} < 10\text{nm}$.
- ✓ Micropores : $d_{pore} < 2\text{nm}$.

Et la Figure ci-dessous représente la rugosité de la surface de notre catalyseur.

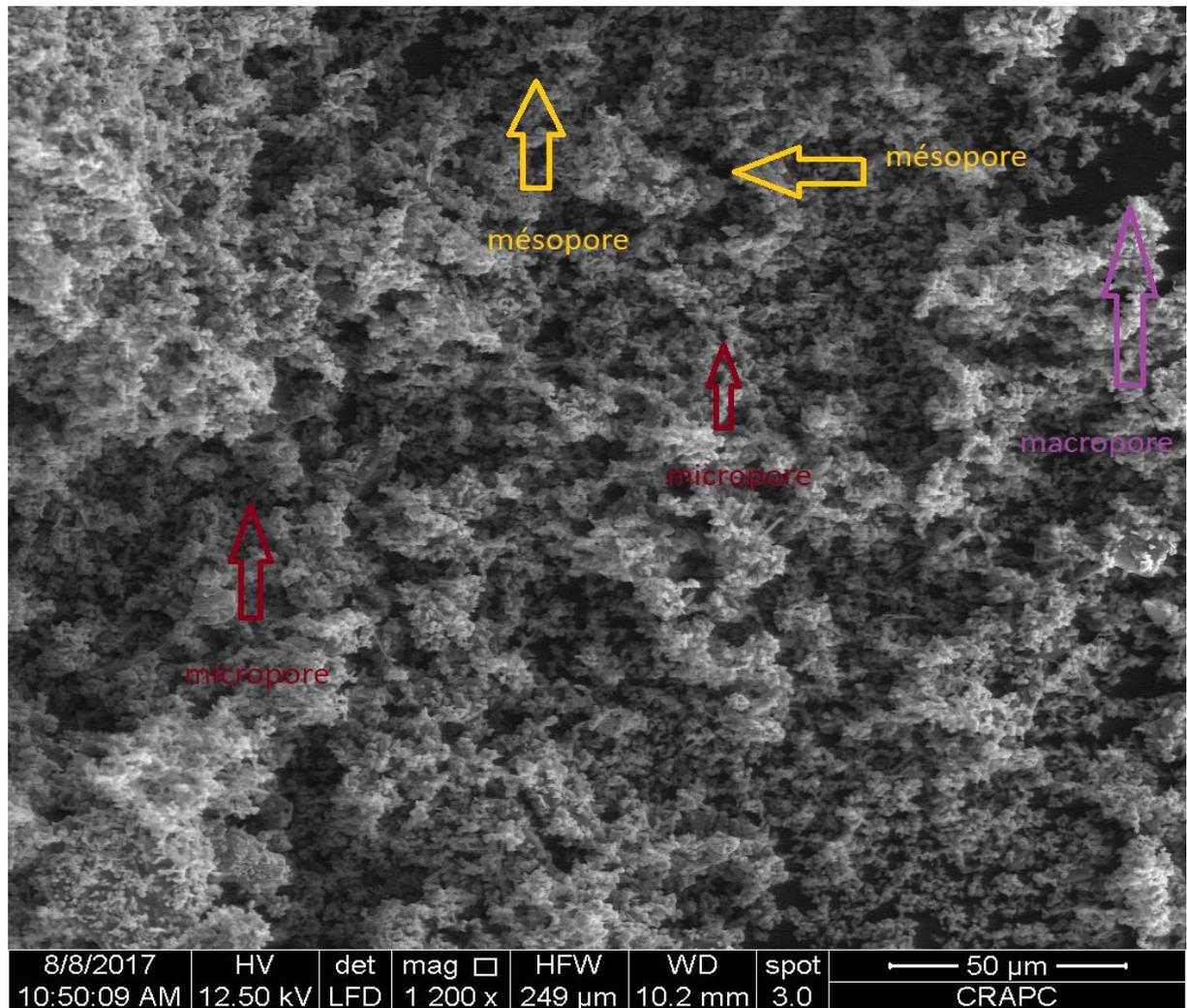


Figure III-2: La rugosité pleine de micropore et mésopore de la surface de la Célestine.

III-3-ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique de base de la caractérisation des matériaux, elle permet la détermination des phases minérales des matériaux, en utilisant la capacité de la matière à dévier le fuseau des rayons X. La diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique, le paramètre de maille et la taille des grains. Le principe consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un réseau constitué par les plans atomiques d'un cristal [61].

On représente sur les deux figures (III-3 et III-4) les diffractogrammes des rayons X relatifs à deux mélanges de Célestine et des touts venant qu'on veut identifier.

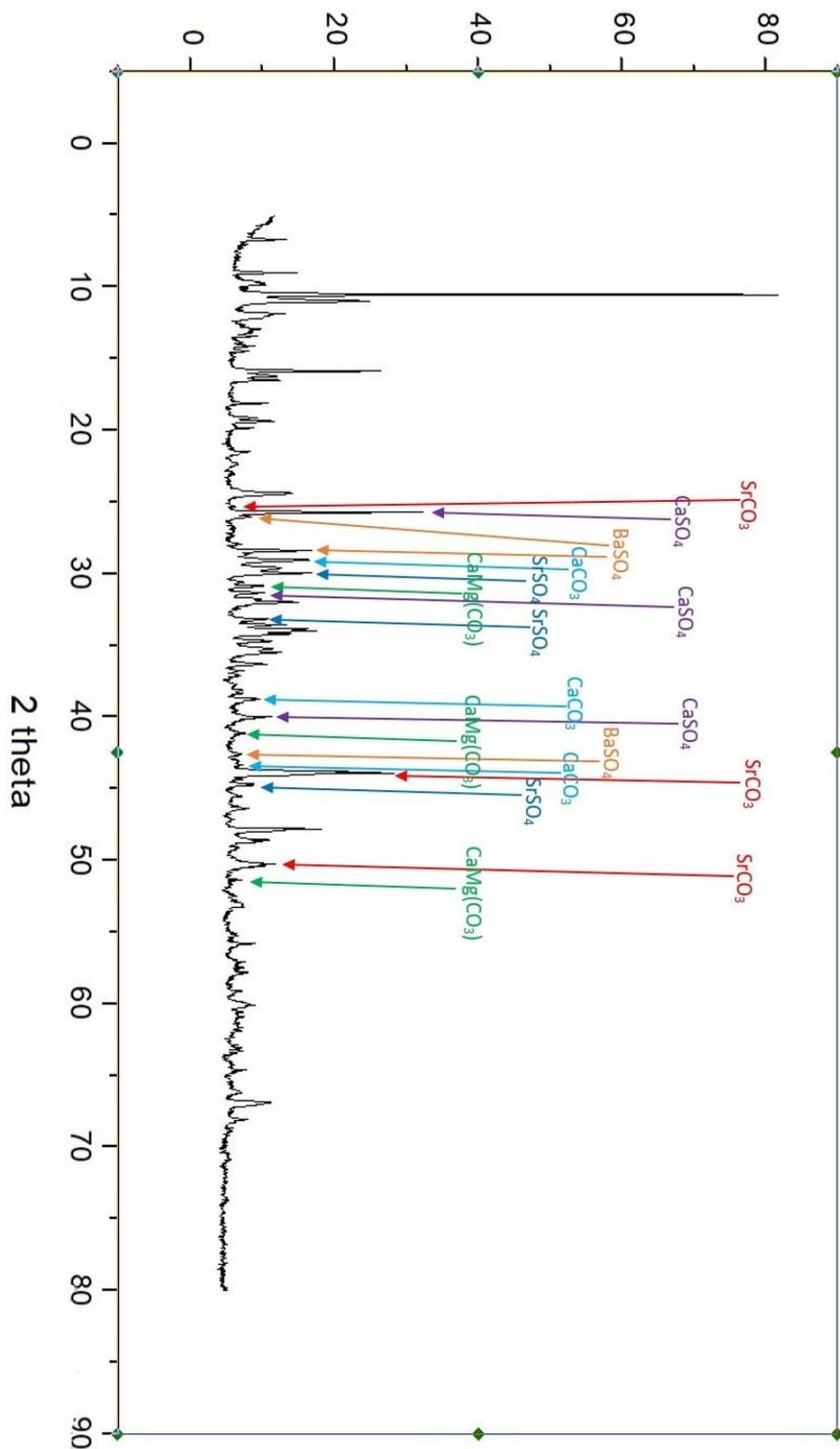


Figure III-3 : Le spectre DRX d'un mélange de tout venant de Célestine lors de l'extraction.

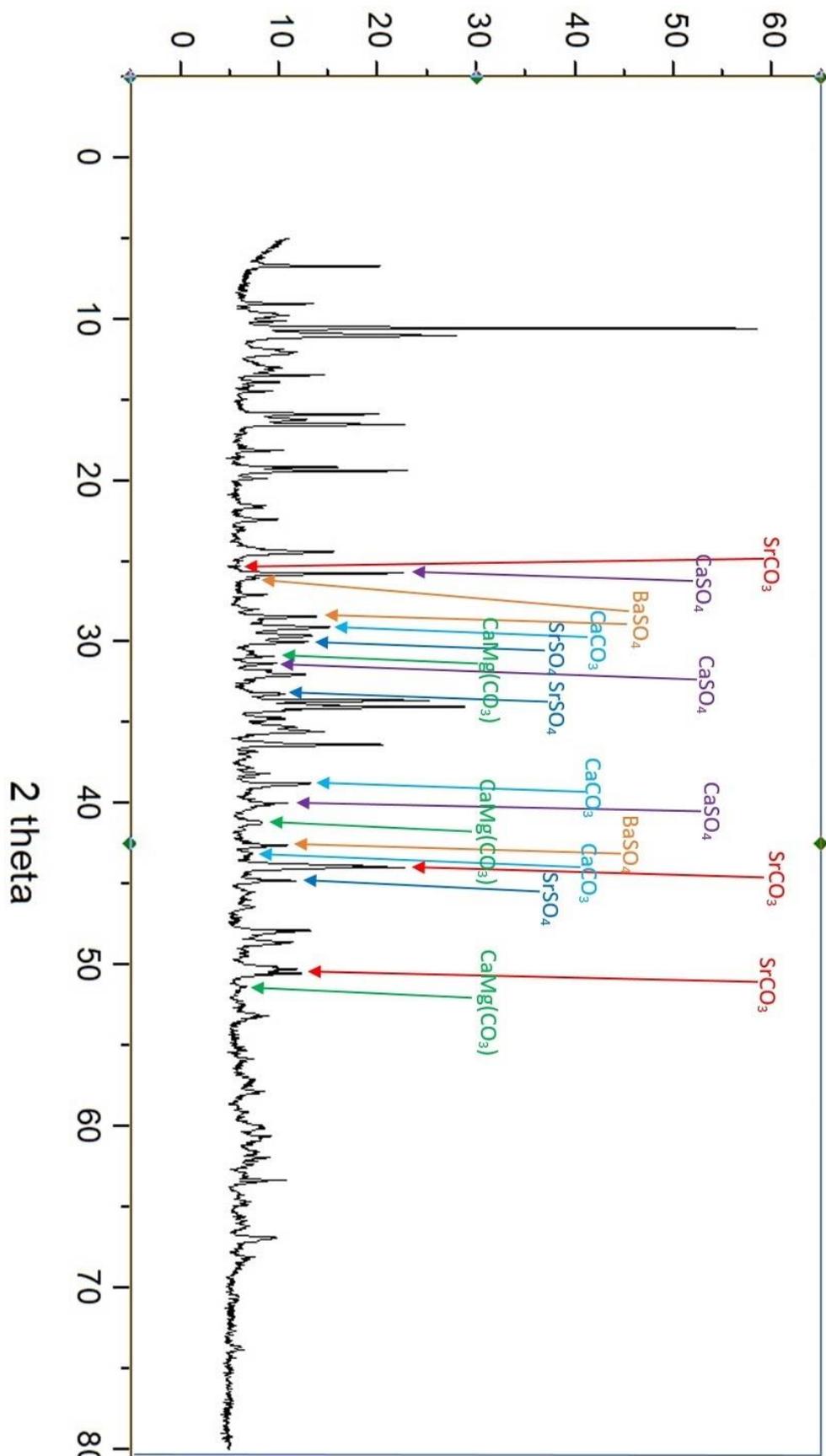


Figure III-4: Le spectre DRX d'un autre mélange de tout venant de Célestine lors de l'extraction.

➤ **Interprétation des graphes**

D'après les deux diffractogrammes des rayons X étudiés, on constate qu'ils sont presque identiques, les matériaux existant dans le premier mélange sont aussi présents dans le deuxième, et la différence entre les deux spectres est la présence de quelques pics dans le spectre (1) plus intense par rapport aux pics du spectre (2).

On peut noter dans ces graphes que les éléments les plus présents dans ces mélanges sont :

- ✓ Célestine SrSO_4 aux pics $2\theta = 30,064$; $33,153$ et $44,6$.
- ✓ Strontianite SrCO_3 aux pics $2\theta = 25,208$; $44,142$ et $50,375$.
- ✓ Barite BaSO_4 aux pics $2\theta = 208,404$; $25,524$ et $42,139$.
- ✓ Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ aux pics $2\theta = 31,180$; $41,348$ et $51,445$.
- ✓ Sulfate de calcium CaSO_4 aux pics $2\theta = 25,432$; $31,366$ et $40,820$.
- ✓ La calcite CaCO_3 aux pics $2\theta = 29,406$; $39,402$ et $43,146$.

III-4-LA FLUORESCENCE DES RAYONS X (FX)

L'analyse de fluorescence aux rayons X (XRF) est une méthode d'analyse multi-élémentaire et non destructive fiable largement utilisée dans la recherche et les applications industrielles.

On bombarde les atomes de la matière avec des rayons X, les atomes de l'échantillon réémet de l'énergie sous forme de rayon X à émulation caractéristique de chaque élément présent dans l'échantillon, en analysant ce spectre on peut identifier la composition élémentaire [62].

Voici une fiche de résultat de la fluorescence X lors de l'extraction de la Célestine dans les minerais (**Tableau III-1**).

Tableau III-1: Résultat de fluorescence d'un mélange de Célestine lors de l'extraction.

SQX Calculation Result							
Sample : Ech3				Date analyzed : 2018/11/14 23:53			
Application : U_Solid_N_006		F-Sample type : Oxide Powder		Balance :			
Sample film corr. :				Impurity co		rr. :	
File : Ech3_Aboud							
No.	Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
1	Mg		mass%	0.03913	Mg-KA	0.5462	1.3201
2	Al	(mass%	0.00955	Al-KA	0.3533	0.2446
3	Si	(mass%	0.01728	Si-KA	0.9457	0.7279
4	S		mass%	0.03980	S -KA	19.3443	18.5542
5	Ca		mass%	0.05361	Ca-KA	6.3963	14.9750
6	Fe	(mass%	0.01734	Fe-KA	0.6493	0.4264
7	Sr		mass%	0.02602	Sr-KA	638.3877	64.6408
8	Ba		mass%	0.46662	Ba-LA	0.1223	2.1405
Sample film corr. :				Impurity co		rr. :	
File : Ech3_Aboud							

Les résultats obtenus nous montrent que les éléments les plus présents dans le composé extrait avec de grandes quantités sont :

- ✓ Le strontium à 62.7% de masse avec une intensité de 638,3877.
- ✓ Le soufre à 18% de masse à une intensité de 19,3443.
- ✓ Le calcium à 14,5% de masse à une intensité plus petite que les précédents matériaux qui est de 6,3963.
- ✓ Et aussi d'autres éléments avec de faible quantité et de faible intensité comme le Magnésium le silicium, l'aluminium et le fer.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

A l'issue de cette étude, nous pouvons conclure les principaux points suivant :

- La photodégradation apparait bien appropriée non seulement à la décoloration des effluents, mais aussi à leur dégradation qui peut être menée jusqu'à la formation des produits de minéralisation (CO_2 , H_2O , ...).
- L'efficacité de la photocatalyse dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'eau, l'intensité lumineuse, la concentration en O_2 dissous, la température, le pH et la concentration en polluant. Elle dépend également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur.
- L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules du catalyseur permet également d'accroître l'efficacité de la photocatalyse.
- Les rendements de la photo décomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants.
- L'augmentation du rendement de la photodégradation dépend aussi de la rugosité et les pores existant sur la surface du catalyseur étudié.
- L'analyse minéralogique de l'échantillon de Célestine dans les minerais montre que le mélange n'est pas pur et qu'il existe plusieurs d'autres éléments comme la calcite, le sulfate de calcium, la barite, la dolomite et quelque minéraux qu'on n'a pas identifié.
- La photocatalyse est une technologie de décomposition, elle détruit les composés polluants et elle les transforme en composés minéraux tels que le CO_2 et H_2O .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., J. *Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111.
- [4] www.superprof.fr › physique-chimie › premiere-s › familles-chimiques.
- [5] M. Iqbal, « Textile dyes », Ministry of science and technology (applied chemistry) (2008).
- [6] Recueil des normes françaises de textiles ; Code de solidité de teinture et impression ; 4^{eme} Edition : Afnor ; (1985).
- [7] J. Lederer ; *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire* ; Tome 4 ; Edition : Nauwelaerts ; S.A. Malone; (1986).
- [8] N. Azbar; T. Yonar; K. Kestioglu; Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent ; *Chemosphere*; 55 (2004) 35-43.
- [9] C. Bauer ; P. Jacques ; A. Kalt ; Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ ; *Journal of Photochemistry and Photobiology A* ; 140 (1)(2001) 87-92.
- [10] S. Moncada; R.M. Palmer; E.A. Higgs; Nitric oxide: physiology, pathophysiology and pharmacology ; *Pharmacol Rev*; 43 (1991) 109–142.
- [11] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125–130.
- [12] W.J. Weber; B.M. Vanvliet; Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase; Ed: I.H. Suffet; M.J. McGuirel; (2010).

[13] U.K.Tragneg; M.T. Suiclan; Evaluation of surface and film diffusion: Coefficients for carbon adsorption ; Water Research ; 23 (1989) 267-273.

[14] R. Perrin ; Scharff ; J. P ; Chimie industrielle 1 ; Edition : MASSON ; PARIS ; (1993).

[15] J. Shore; Colorant and auxiliaries: Organic chemistry and application properties; 2eme Edition; Formerly of BTTO/Shir ley and ICI Dyes (now Dy Star); society of dyers and colourists; Manchester; (1) (2002).

[16] M. S.Boumaza ; Optimisation et Modélisation de la fabrication du Charbon actif : Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse ; mémoire Magister; Université des Sciences et de la Technologie de H. Boumediene ; (2011).

[17] L. H. Needles; Textile fibres, dyes, finishes, and processes; University of Davis California; (1986).

[18] M. Lemonnier ; M. Viguier ; Les textiles et leur entretien ; 7 ème Edition : Jacques Lanore ; Paris ; (2002) 104-105.

[19] J. Levisalles ; B. Castro, P. Caubère ; M. Josefowicz ; Chimie organique, 3.composés Organiques complexes ; Editions : Flammarion Sciences; Paris ; (1974) 232-235.

[20] S. Papic S; N.Koprivanac N; A.L.C.Bozic; Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant; Color. Technol ; 116 (2000) 352-358.

[21] M.N. Crepy ; Dermatoses professionnelles aux colorants ; Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle ; Hôpital Cochin (2004).

[22] : M.SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons actifs microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, Suisse, (2002).

[23] N. Lamri ; Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ; thèse de magister ; Université des Frères Mentouri Constantine ; 2010.

[24] S.E. Manahan ; Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.

- [25] N.J. Willmott ; J.T. Guthrie ; G. Nelson ; The Removal of Colour From Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells (1998).
- [26] P.V. Messina ; P.C. Schulz ; J. Colloid ; Study of the physicochemical characteristics of mesoporous carbons obtained by using SBA-16 mesoporous silica as template (2006).
- [27] Little L.W ; Chillingworth M.A ; in Reports on selected dyes and their effect, Editor : American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [28] R. Ganesh ; Fate of azo dye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university,) p.193(1992).
- [29] G. Bereket ; A.Z. Aroguz ; M.Z. Ozel ; J. Colloid ; Interf. Sci. 187 338-343, (1997).
- [30] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [31] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) 9.1–9.70.
- [32] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Environ. Sci. Techn. 37 (17) (2003) 3733–3738.
- [33] C. Anselme, E. P. Jacobs, McGraw Hill, (1996) 401–1087 .
- [34] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53–54.
- [35] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, Water Research Commission, 1 (2000).
- [36] P. C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289–302.
- [37] VINCENT ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de doctorat. Université de pierre et Marie Curie (2008).
- [38] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/sante-colorant-alimentaire-15259/>.
- [39] <http://fr.openfoodfacts.org/additif/e131-bleu-patente-v>.

[40] <http://fr.wikipedia.org/wiki/E131>.

[41] livre : Chimie des couleurs et des odeurs.

[42] Jacques JOUSSOT-DUBIEN, « PHOTOCHEMIE », Encyclopaedia Universalis [en ligne].

[43] Phodegradation catalytique d'un colorant cationique (mémoire fin d'étude réalisé par : HANNAN CHAIMAA et MAHI CHAIMAA (page 4)).

[44] Badot P.M, Crini G, traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche –Comté 339, 2007 .

[45] S.E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec complément (1981).

[46] Claude Naccache, « Catalyse hétérogène dans les procédés industriels », Techniques de l'Ingénieur, vol. JB 2, no 1255, ..2005

[47] « La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants » [archive], sur techniques-ingenieur.fr, 24 novembre 2011 (consulté le 8 mars 2020).

[48] Helali S., application de la photo-catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de doctorat. Université Claude Bernard –Lyon I, 2012.

[49] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films 605 (2016) 2-19.

[50] A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35.

[51] N. Guettaï, H. Ait Amar (2005), L. Vulliet et al (2003), H. Sleiman et al (2007), H. Lin et al (2009).

[52] (Yong et al. 2006 ; Chantal et al. Bizani et al, 2006 ; Mahmoodi et al. 2005 ; Zawlotzki guivarch, 2004).

- [53] L.B. Reuthergarth, M. Langphasuk, Chemosphere, Issue 35, Pp. 585, 1997.
- [54] G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, Appl. Catal. A: Gen., Pp. 205 -117, 2001.
- [55] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Célestine>.
- [56] Article sur le gisement de Célestine de Béni Mansour.
- [57] http://www.xinhaiminiggroup.com/products_7.html.
- [58] Samak D., Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (Grenoble) et l'Université de Bamako, 2008.
- [59] conception et dessin (memontech) 7e édition rue MICHAEL FARADAY, 78184 Saint-Quentin en Yvelines Les pages : 130.131.132.133.134.135.136.
- [60] I. Langmuir "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum" Journal of the American Chemical Society, vol 40(9), pages 1361-1403 (1918)
- [61] R. Guinebrière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins 2^{ème} édition (2006).
- [62] Beckoff et coll. 2006] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell et H. Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2006.

Résumé

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution, ce qui engendre sa dégradation et menace la vie des faunes et flore. La photocatalyse hétérogène est parmi les solutions efficaces pour régler ce problème.

La photocatalyse hétérogène est une technique photochimique d'oxydation avancée qui donne des résultats encourageants et présente une technologie de choix pour le traitement. Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité des différentes techniques photochimiques, dans le processus de décoloration d'un colorant alimentaire, en l'occurrence, le Bleu Patenté V en utilisant le minerai naturel de Célestine comme catalyseur irradié par des photons UV.

La caractérisation de ce minerai par diffraction des rayons X et fluorescence X a mis en évidence la présence en forte quantité de ce minéral dans le minerais.

La photo prise par microscope électronique à balayage a montré la rugosité (présence des micropores et méso pores) de la surface ainsi que la forme orthorhombique de la Célestine.

L'activité de SrSO_4 est liée à certains facteurs qui représente une influence sur le taux de dégradation.

Mot clés : colorant, photo-catalyse, SrSO_4 , dégradation.

Abstract

Pollution of the environment is one of the major challenges facing humanity today. Dyes are a major factor in this pollution, which leads to its degradation and threatens the life of flora and fauna. Heterogeneous photocatalysis is one of the effective solutions to solve this problem.

Heterogeneous photocatalysis is an advanced photochemical oxidation technique that shows encouraging results and presents a better technology for processing. This work aims to study the effectiveness of different photochemical techniques in the decoloration process of a food coloring, in this case, Patent Blue -V, using the natural ore of Celestine as a catalyst irradiated by UV photons.

The caractérisation of this mineral by X-ray diffraction and X-ray of fluorescence revealed the presence of a large quantity of this mineral in the ore.

The photos taken by scanning electron microscope showed the roughness (presence of micropores and mesopores) of the surface as well as the orthorhombic shape of the Celestine.

The activity of SrSO_4 is linked to certain factors which represent an influence on the rate of degradation.

Keywords: colorant, photo-catalysis, SrSO_4 , degradation