



## Mémoire de Master

Présenté par :

- BENIDIRI Syphax
- HAMMOUDI Nassim

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

*Spécialité : chimie analytique*

**Thème :**

Elimination d'un colorant textile par  
photodégradation catalytique

**Soutenu le : 28 septembre 2021**

**Devant le jury composé de :**

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BENKHODJA Zahra	Chimie	Présidente
Mme HAMOUMA Ouezna	Chimie	Examinatrice
Mme AIT BRAHAM Laila	Chimie	Encadreur

**2020-2021**

## **Remerciements**

*Le présent travail a été effectué à l'université de Bejaia, faculté de Sciences Exactes département de Chimie.*

*Nous remercions en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **Mme AITBRAHAM Laila** pour l'encadrement et la compétence avec laquelle elle a suivi ce travail, nous la remercions profondément pour sa gentillesse et son cœur, qui nous ont fait sentir du bien-être durant la préparation de ce travail. Merci pour tout.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement **Mme BENKHODJA Zahra** pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant ce jury. J'exprime aussi mes remerciements à **Mme HAMOUMA Wezna** pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à **Mme BELKACEMI Hayet** pour son aide et soutien pour réaliser ce travail.*

*Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de chimie de l'université A.MIRA et tous nos collègues qui nous ont aidé professionnellement et moralement on les remercions de tout nos cœurs.*

## ***Dédicace***

*J'ai tout le plaisir de dédier ce modeste travail à :*

***À mes chers parents,***

*Qui m'ont toujours soutenue, je vous dis : vous avez été pour moi ma meilleure école et mon meilleur soutiens, merci pour toutes les valeurs que vous m'avez inculquées.*

*À mes deux sœurs et a mes deux frères Lyes et Yousef.*

*À toute ma famille grande et petite sans exception.*

*À tous ceux qui m'ont aidé de proche ou de loin.*

*À tous mes amis*

***Nassim***

## ***Dédicaces***

*J'ai tout le plaisir de dédier ce modeste travail à :*

***Mes chers parents,***

*Je n'aurais pas pu réussir mes études sans eux. Qui ont œuvré ma réussite, par leur amour, tendresse et affection sans limites ; leur soutien, précieux conseils et tout les sacrifices et les privations pour m'aider à avancer dans la vie et devenir ce que je suis aujourd'hui, que dieu leur préserve bonne santé et longue vie.*

***A mon frère Ghilas, mon oncle mourad,***

*Qui ont été toujours à mes cotés, et qui m'ont soutenu dans toutes mes épreuves.*

***A toute les membres de ma grande famille,***

*Qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu.*

***A la mémoire de mon grand-père,***

*A tous mes amis et toute personne, sans exception, qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

***Syphax***

# Liste des figures

---

## Chapitre I : Pollution des eaux et généralités sur les colorants

<b>Figure I.1</b> : Structure moléculaire d'un colorant azoïque .....	8
<b>Figure I.2</b> : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique .....	8
<b>Figure I.3</b> : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	9
<b>Figure I.4</b> : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde .....	9
<b>Figure I.5</b> : Structure moléculaire d'un colorant le triphénylméthane .....	10
<b>Figure I.6</b> : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine .....	11
<b>Figure I.7</b> : Structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés .....	11
<b>Figure I.8</b> : Structure moléculaire d'un colorant acide .....	12
<b>Figure I.9</b> : Structure moléculaire d'un colorant basique .....	13
<b>Figure I.10</b> : Structure moléculaire d'un colorant de cuve .....	13
<b>Figure I.11</b> : Structure moléculaire d'un colorant direct .....	14
<b>Figure I.12</b> : Structure moléculaire d'un colorant à mordant .....	14
<b>Figure I.13</b> : Structure moléculaire d'un colorant dispersée .....	15
<b>Figure I.14</b> : Structure moléculaire d'un colorant réactif .....	16

## Chapitre II : Photodégradation Catalytique

<b>Figure II.1</b> : Processus photocatalytique Excitation d'une particule de semi-conducteur .....	21
<b>Figure II.2</b> : Structures cristallines de TiO <sub>2</sub> .....	24

## Chapitre III : Etudes expérimentales

<b>Figure III.1</b> : Poudre du TiO <sub>2</sub> utilisée .....	27
<b>Figure III.2</b> : Poudre de méthyle orange utilisée.....	29
<b>Figure III.3</b> : Poudre de l'oxyde de lanthane utilisée .....	30

## Liste des figures

---

<b>Figure III.4</b> : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre .....	31
<b>Figure III.5</b> : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé .....	32
<b>Figure III.6</b> : Spectrophotomètre infrarouge IR utilisée .....	33
<b>Figure III.7</b> : Appareil de DRX .....	34
<b>Figure III.8</b> : Cellule de la photocatalyse utilisée .....	35
<b>Figure III.9</b> : Détermination de la longueur d'onde max .....	36
<b>Figure III.10</b> : Courbe d'étalonnage de méthyle orange .....	37
<b>Figure III.11</b> : Spectres infrarouges de poudres de TiO <sub>2</sub> non dopées et dopées au lanthane....	48
<b>Figure III.12</b> : Spectres DRX du TiO <sub>2</sub> (0%).....	39
<b>Figure III.13</b> : Spectres DRX relatifs aux TiO <sub>2</sub> (0%) et La-TiO <sub>2</sub> (4%).....	40
<b>Figure III.14</b> : Influence de dopage du catalyseur sur la photo dégradation du colorant .....	41
<b>Figure III.15</b> : Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> sur la photodégradation de (MeO).....	43
<b>Figure III.16</b> : Influence du pH sur la photodégradation de (MeO).....	44
<b>Figure III.17</b> : Influence de la concentration du méthyle orange sur la photodégradation.....	46
<b>Figure III.18</b> : Influence des ions (NaCl) sur la photodégradation du méthyle orange.....	48

# Liste des tableaux

---

## Chapitre I : Pollution des eaux et généralités sur les colorants

<b>Tableau I.1</b> : Origines et natures de différentes sources de pollution .....	4
<b>Tableau I.2</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	7
<b>Tableau I.3</b> : Les différentes techniques de traitement des rejets textiles .....	18

## Chapitre II : Photodégradation Catalytique

<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques physiques des phases anatase et rutile .....	25
-------------------------------------------------------------------------------------	----

## Chapitre III : Etudes expérimentales

<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques physicochimiques de $TiO_2$ .....	27
<b>Tableau III.2</b> : Caractéristiques de méthyle orange .....	28
<b>Tableau III.3</b> : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de lanthane .....	29
<b>Tableau III.4</b> : représente les caractéristiques physicochimiques des produits utilisées.....	30
<b>Tableau III.5</b> : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en (MeO).....	36
<b>Tableau III.6</b> : Représentation des taux de dégradations des différents catalyseurs dopés.....	42
<b>Tableau III.7</b> : Taux d'élimination de différente masse de catalyseur.....	43
<b>Tableau III.8</b> : Valeurs de la longueur d'onde maximal des solutions a déférant pH.....	44
<b>Tableau III.9</b> : Représentation les taux de dégradations des différents pH.....	45
<b>Tableau III.10</b> : les taux de dégradations des différents concentrations de MeO.....	47
<b>Tableau III.11</b> : Variation du taux d'élimination avec la masse de NaCl.....	48

## Liste des abréviations

---

A : Absorbance.

TiO<sub>2</sub> : Dioxyde de titane.

POA : Procédés d'oxydation avancés.

MeO : Méthyl orange.

$\epsilon$  : Constante d'extinction molaire (mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.L).

$\lambda_{\max}$  : Longueur d'onde maximale (nm).

$\bar{\nu}$ : Nombre d'onde.

T% : Taux d'élimination d'un colorant.

t : Temps (min).

h : Constante de Planck.

h<sup>+</sup> : Trou.

I : Intensité lumineuse transmise.

I<sub>0</sub> : Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté).

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

C<sub>0</sub> : Concentration initial, du colorant (mg/L).

C : Concentration de la solution.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

PH : Potentiel d'hydrogène.

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

DRX : Diffraction des rayons X.



# Sommaire

---

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction** .....1

## **Chapitre I: Pollution des eaux et généralités sur les colorants**

### **Partie I : Pollution des eaux**

I.I.1 Introduction.....3

I.I.2 Origines de la pollution de l'eau .....3

I.I.3 Techniques de traitement des eaux .....4

    I.I.3.1 Procédés physiques ..... 4

    I.I.3.2 Traitements biologiques .....5

    I.I.3.3 Traitements chimiques .....5

### **Partie II : Généralité sur les colorants**

I.II.1 Introduction ..... 6

I.II.2 Définition et structure .....6

I.II.3 Classification .....7

    I.II.3.1 Classification chimique .....7

    I.II.3.2 Classification tinctoriale .....12

I.II.4 Utilisations .....16

I.II.5 Toxicité .....17

I.II.6 Procédés d'élimination des colorants .....17

## **Chapitre II : Photodégradation Catalytique**

II.1 Introduction ..... 19

II.2 Photo dégradation .....19

# Sommaire

---

II.2.1 Principe.....	19
II.2.2 Photolyse directe.....	20
II.2.3 Photolyse indirecte.....	20
II.3 Photo catalyse hétérogène .....	20
II.3.1 Introduction .....	20
II.3.2 Principe .....	21
II.3.3 Mécanisme .....	21
II.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....	23
II.5 Choix du photocatalyseur .....	23
II.5.1 Structure cristalline de TiO <sub>2</sub> .....	24
II.5.2 Dopage de TiO <sub>2</sub> .....	25
II.5.3 Effets du dioxyde de titane sur la santé humaine .....	25

## Chapitre III : Etudes expérimentales

### Partie I : matériels, produits et dispositif expérimental

III.I.1 Introduction .....	26
III.I.2 Matériels utilisés .....	26
III.I.3 Produit chimique .....	27
III.I.4 Dispositif expérimental .....	30
III.I.4.1 Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible .....	30
III.I.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	32
III.I.4.3 Diffraction des rayons X (DRX) .....	33
III.I.4.4 Montage utilisé pour le traitement photocatalytique .....	34
III.I.5 Méthode de synthèse des catalyseurs .....	35
III.I.6 Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	36

# Sommaire

---

III.I.7 Courbe d'étalonnage .....	36
III.I.8 Détermination du taux d'élimination .....	37

## **Partie II : Résultats et discussions**

III.II.1 Introduction .....	38
III.II.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	38
III.II.3 Analyse par la Diffraction des Rayons X (DRX) .....	39
III.II.4 Influence de différents paramètres sur l'élimination du (MeO) .....	41
III.II.4.1 Influence du dopage des catalyseurs .....	41
III.II.4.2 Influence de la masse de TiO <sub>2</sub> sur la photodégradation du colorant .....	42
III.II.4.3 Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de MeO .....	44
III.II.4.4 Influence de la concentration initiale du MeO sur la photodégradation.....	46
III.II.4.5 Influence de la force ionique sur la photodégradation de MeO.....	47
<b>Conclusion</b> .....	49

## **Références bibliographies**

# *Introduction*

## Introduction

---

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamental pour le développement économique. L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants.

Le traitement biologique est largement appliqué pour le traitement des eaux usées. Cependant, cette technique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques non biodégradables et persistants. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), qui se sont avérées très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires.

Les procédés d'oxydation avancée tels que la photocatalyse a apporté une solution aux problèmes de la pollution des eaux. Cette technique a montré son potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et bio-récalcitrants, ce qui est le cas des colorants.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le semi-conducteur qui présente les meilleures performances photocatalytiques et qui a fait l'objet d'études intensives du fait de son accessibilité, de son coût modéré, de sa non-toxicité et de sa stabilité chimique. Il a été montré dans certains cas que le dopage avec des métaux de transition ou de terres rares donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques.

Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à étudier l'efficacité du catalyseur ( $\text{La-TiO}_2$ ) pour l'élimination du colorant méthyl orange (MeO) en milieu aqueux par le procédé photocatalytique en suivant le taux de dégradation du colorant en fonction de quelques paramètres physico-chimiques.

# Introduction

---

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est composé de deux parties

- Partie I présente des généralités sur la pollution des eaux.
- Partie II résume la synthèse bibliographique des colorants.

Le deuxième chapitre comporte un aperçu sur la photodégradation catalytique et le choix de semi-conducteur.

Le troisième chapitre consacré à l'étude expérimentale est partagé en deux parties

- Partie I présente les matériels, produits et dispositif expérimental utilisés.
- Partie II regroupe les résultats et leurs discussions.

Enfin nous terminons par une conclusion générale.

# *Chapitre I*

**Partie I : Pollution des eaux****I.I.1 Introduction**

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement réduites suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture. Les rejets de micropolluants d'origine variable (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...) dans l'environnement ne cessent d'augmenter. Ces polluants, toxiques et peu dégradables, sont en général à l'origine de nombreux effets nocifs sur la santé. Ils affectent aussi directement l'équilibre des écosystèmes suite à la dégradation de la qualité des différents milieux de l'environnement (sol, eau, air). D'où le souci de développer des procédés qui œuvrent à la préservation des ressources hydriques contre la pollution par le traitement à la source des eaux polluées.

L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués des molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% (constitués de colorants azotés) sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays [1].

**I.I.2 Origines de la pollution de l'eau**

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux des vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de



l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures... [2] (**Tableau I.1**).

**Tableau I.1 :** Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique [3].

Type de pollution	Nature	Origines
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
Chimique	Matière organique	Effluents domestiques, agricoles, Agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	Industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Industrie pétrolière, transports
Biologique	Bactéries, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

### **I.I.3 Techniques de traitement des eaux**

En fonction de leur principe d'élimination des composés, ces techniques peuvent être classées en trois principales familles : les procédés physiques, les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

#### **I.I.3.1 Procédés physiques**

Dans le domaine de traitement des eaux ou d'élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces derniers sont basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre

phase. Ces procédés incluent : l'adsorption, la filtration sur membrane. Malheureusement, on assiste ici à un simple transfert des micropolluants contenus dans les eaux à traiter [4].

### **I.I.3.2 Traitements biologiques**

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boues activées, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, graisses, protéines, etc. pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre. Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénolés peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées dès  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  [2].

### **I.I.3.3 Traitements chimiques**

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique : l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV-Visible ou des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation par voie humide)... [2].

**Partie II : Généralités sur les colorants****I.II.1 Introduction**

Les colorants sont utilisés il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines...etc. Une des premières teintures qui fut utilisée est l'indigo. Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devient célèbre sous l'appellation de "mauve". Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été réalisés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et plus grande brillance [5]. Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème, la présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine.

**I.II.2 Définition et structure**

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées [6]. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée [7]. Ces groupements sont responsables de la coloration de la molécule. (**Tableau I.2**) présente une liste des principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. Les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore [8]. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance.

**Tableau I.2:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

### I.II.3 Classification

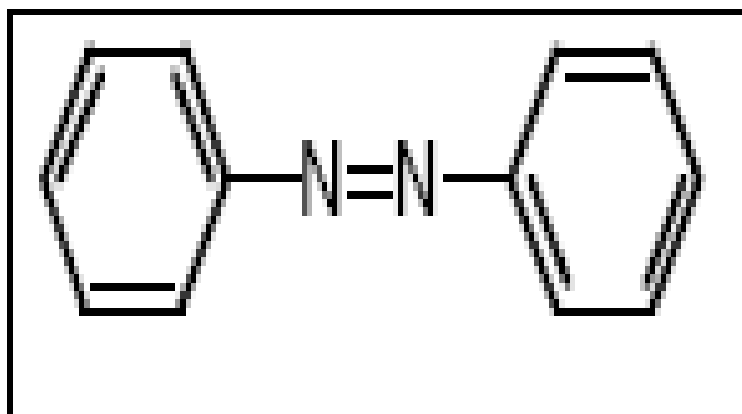
Les colorants sont des molécules organiques insaturées qui possèdent une affinité pour les fibres sur lesquelles elles sont appliquées. Ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique. Les matières colorantes peuvent être classées selon plusieurs voies, dont en application textiles deux sont utilisées : d'après leur structure chimique ou selon leur méthode d'application [9-11].

Il existe deux modes de classification des colorants. La classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir....) [12].

#### I.II.3.1 Classification chimique

##### I.II.3.1.1 Colorants azoïques

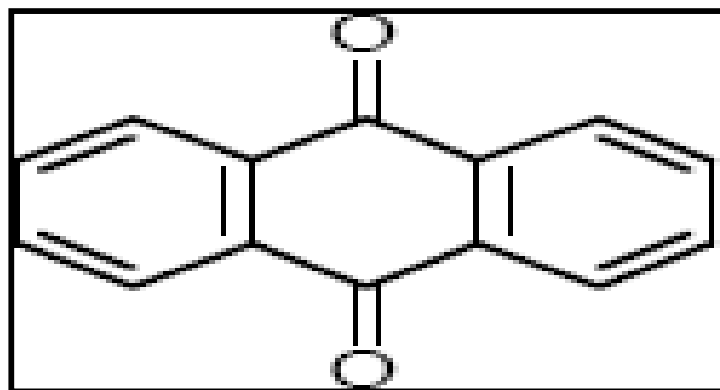
Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un groupement azoïque (-N=N-) ou plus (colorants diazoïques, triazoïques.. polyazoïques), constituant la plus large classe des colorants synthétiques utilisés dans les applications commerciales. En 1994, la production mondiale en colorants a dépassé 1 million de tonnes, dans laquelle plus de 50% sont azoïques. Ces derniers, trouvent plusieurs applications dans différents domaines: textile, alimentaire, cosmétique, papetière etc. [13]. (Figure I.1)



**Figure I.1 :** Structure moléculaire d'un colorant azoïque [14].

### I.II.3.1.2 Colorants anthraquinoniques

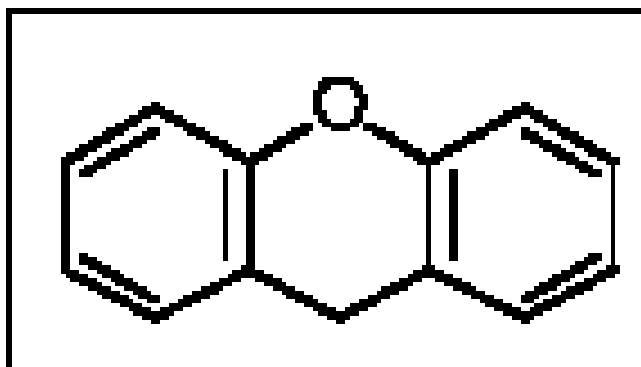
Ce sont des dérivés de l'anthracène. Ils existent à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose (**Figure I.2**).



**Figure I.2:** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [15].

### I.II.3.1.3 Colorants xanthènes

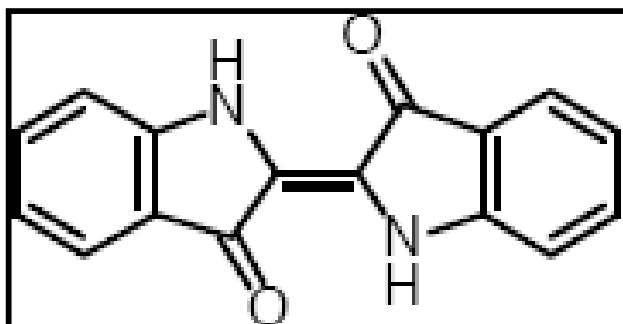
Les xanthènes (**Figure I.3**) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Cette famille de colorants est caractérisée par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression.



**Figure I.3** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

### I.II.3.1.4 Colorants indigoïdes

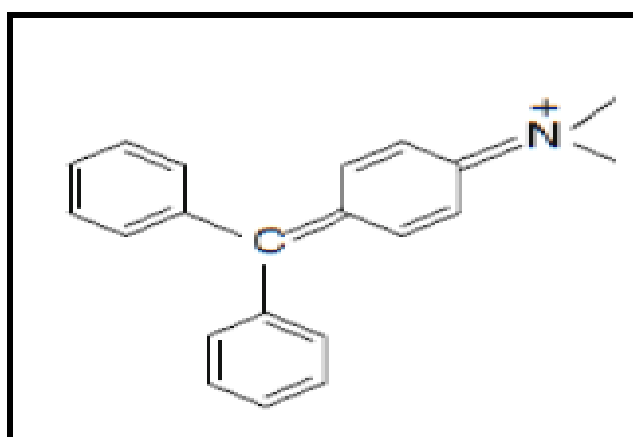
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [16]. (**Figure I.4**)



**Figure I.4** : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde

### I.II.3.1.5 Colorants triphénylméthanés

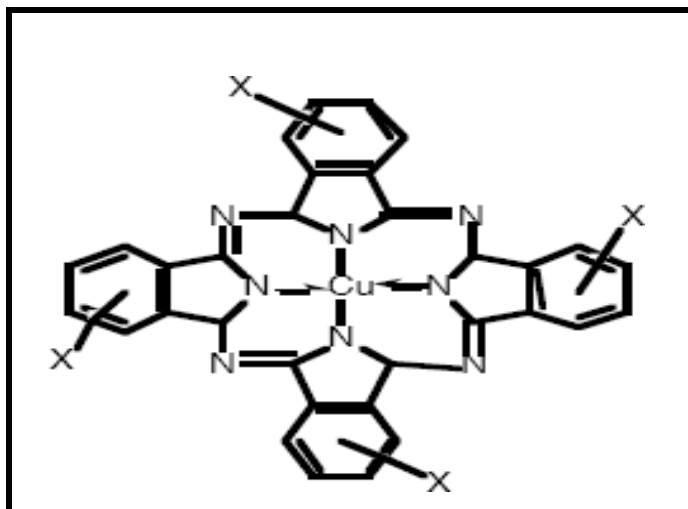
Le triphénylméthane (**Figure I.5**) et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Ce sont des dérivés du méthane pour qui les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote. On les retrouve dans le domaine industriel et médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [14].



**Figure I.5** : Structure moléculaire d'un colorant le triphénylméthane.

### I.II.3.1.6 Colorants phtalocyanines

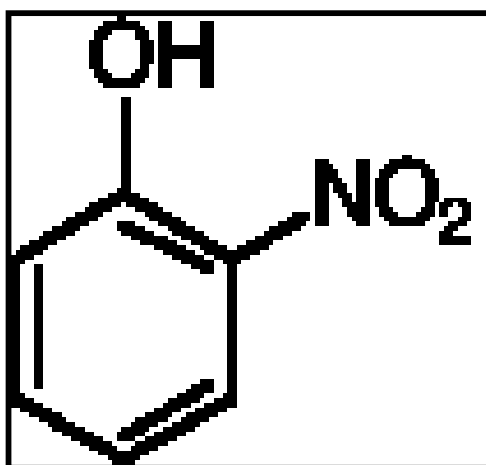
Ce type des colorants (**Figure I.6**) est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...),. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres. Le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable.



**Figure I.6 :** Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

#### I.II.3.1.7 Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés (**Figure I.7**) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ils sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.



**Figure I.7 :** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

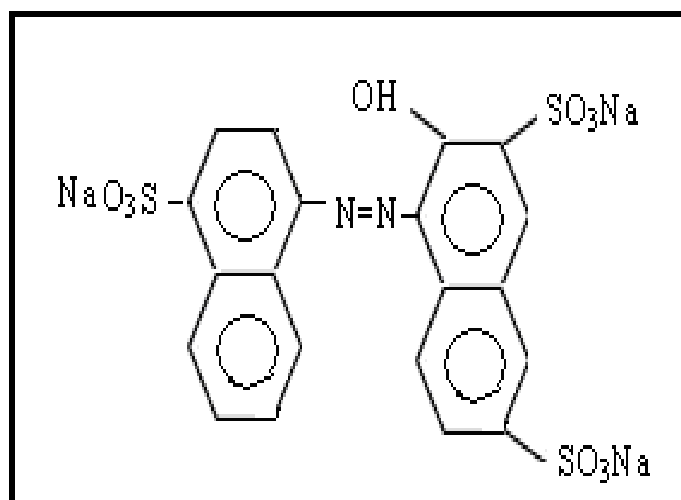


### I.II.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Elle s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

#### I.II.3.2.1 Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, 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 groupes amino des fibres textiles. (**Figure I.8**)



**Figure I.8** : Structure moléculaire d'un colorant acide.

#### I.II.3.2.2 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques (**Figure I.9**) sont des sels de composés présentant des groupes amino  $-NH_2$  ou imino  $=NH$ , salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du triphénylméthane. La soie teintée avec de telles substances présente des couleurs très variées mais peu solides. Toujours utilisés pour le cuir et le papier, ces colorants ont trouvé des

débouchés importants dans le domaine de la teinture des fibres acryliques. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le violet de gentiane.

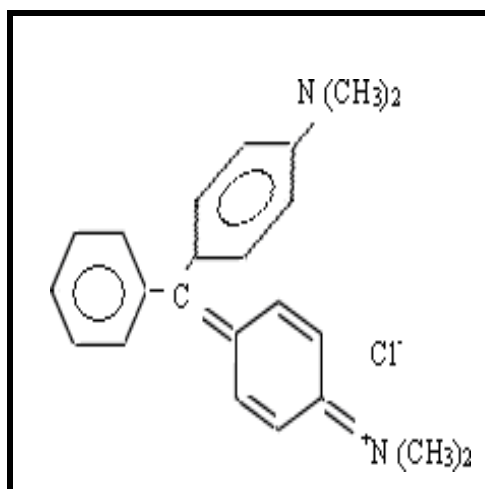


Figure I.9 : Structure moléculaire d'un colorant basique.

### I.II.3.2.3 Colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leurs Co-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. (Figure I.10)

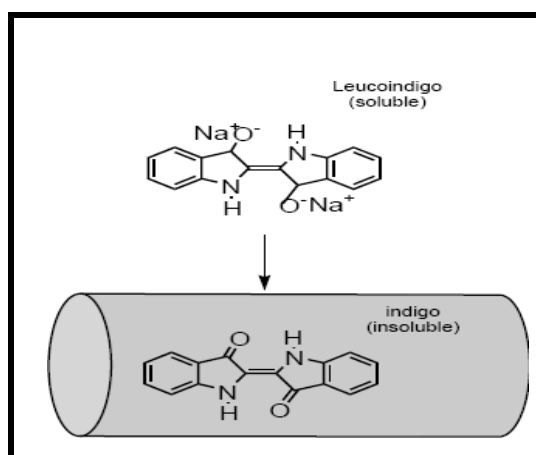


Figure I.10 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve

### I.II.3.2.4 Colorants directs ou substantifs

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur....). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton. (Figure I.11)

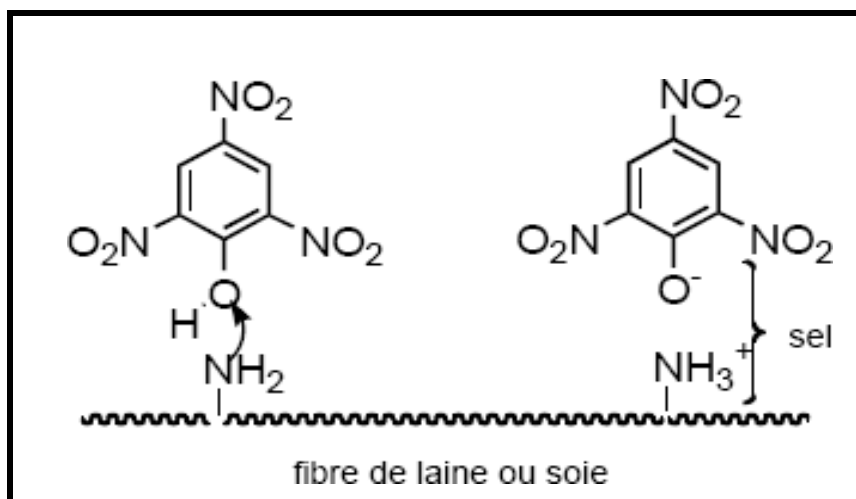


Figure I.11 : Structure moléculaire d'un colorant direct.

### I.II.3.2.5 Colorants à mordants

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. (Figure I.12)

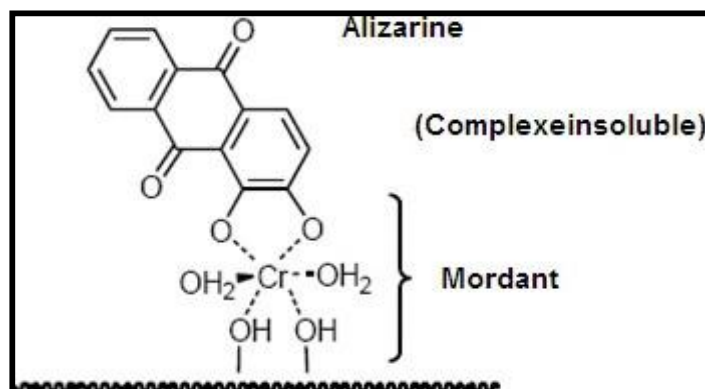
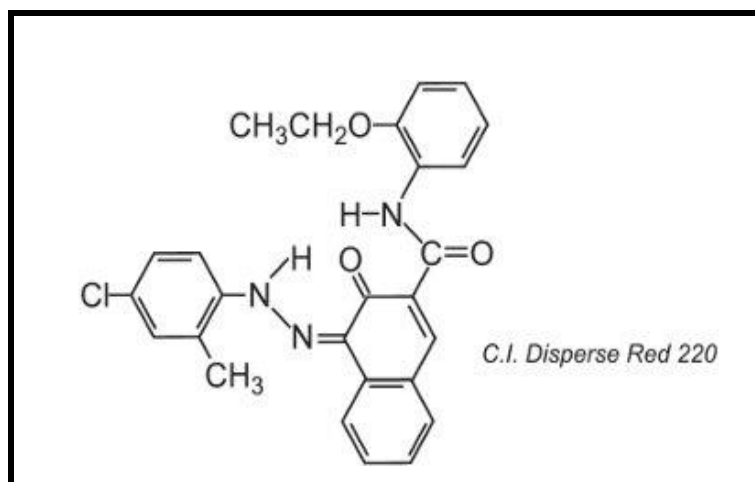


Figure I.12 : Structure moléculaire d'un colorant à mordant.

### I.II.3.2.6 Colorants dispersés

Les colorants dispersés (**Figure I.13**) sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques.



**Figure I.13** : Structure moléculaire d'un colorant dispersé.

### I.II.3.2.7 Colorants réactifs

Les colorants réactifs (**Figure I.14**) sont caractérisés par la présence de groupements chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau.

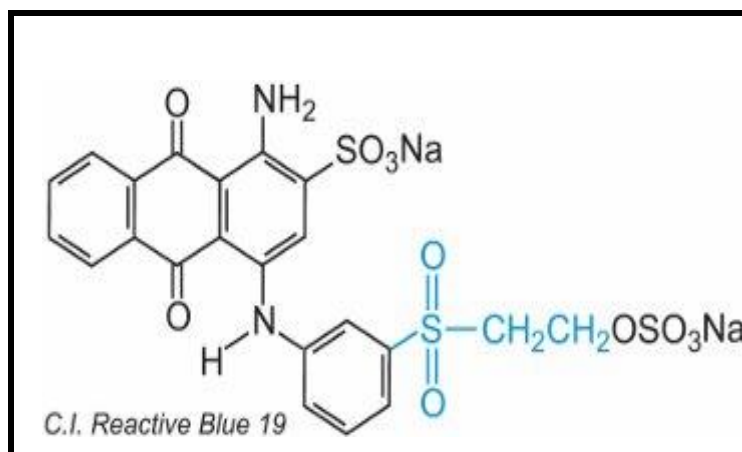


Figure I.14 : Structure moléculaire d'un colorant réactif.

### I.II.4 Utilisations

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, ou la biologie,...

#### I.II.4.1 Dans l'industrie

- > Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques..
- > Des matières plastiques.
- > Cosmétiques.
- > Alimentaire comme un colorant et conservateur.

#### I.II.4.2 Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

#### I.II.4.3 En biologie

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

**I.II.5 Toxicité**

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne [17]. Cependant les effets potentiels toxiques sur l'homme et sur l'environnement résultant de l'exposition aux colorants et/ou leurs métabolites ne sont pas des études récentes. Depuis 1895, plusieurs études ont montré le potentiel toxique des colorants [18]. En effet, des problèmes de santé très sévères ont été causés par la plupart des colorants azoïques, l'exposition prolongée provoque des problèmes d'allergie cutanée et pulmonaire et de graves problèmes des cancers cutanés et de la vessie [19]. De plus, les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes, beaucoup plus par la formation des amines aromatiques potentiellement cancérigènes, issus surtout de la réduction de ces colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation anaérobie par les bactéries gastro-intestinales des mammifères. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de  $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  en colorant azoïque dans l'eau potable [20].

**I.II.6 Procédés d'élimination des colorants**

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques. (**Tableau I.3**)

**Tableau I.3:** Les différentes techniques de traitement des rejets textiles.

Technique de traitement des rejets textiles		
Procédé physique	Adsorption	- Charbon actif - Zéolithe - Fibres
	Techniques membranaires	-Microfiltration -Ultrafiltration -Nanofiltration -Osmose
Procédé chimique	Hydrogénation catalytique	NaHPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O
	Techniques d'oxydation avancées	-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -ozonation -photocatalyse
Procédé physico-chimique	Coagulation-floculation  Electrocoagulation	
Procédé biologique	Traitement anaérobie	
	Traitement aérobie	-RDS -RMS

# *Chapitre II*

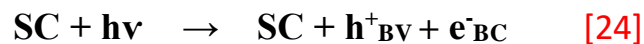


## II.1 Introduction

Avec le souci grandissant de la protection de notre environnement, plus particulièrement pour la gestion de l'eau et de l'air, la recherche sur la photo catalyse hétérogène est un domaine très étudié depuis ces dernières années. Elle débuta il y a quatre décennies : en 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant des électrodes de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  sous forme rutil) irradiées sous rayonnement Ultra-violet (UV) [21]. Depuis cette découverte, les propriétés photo catalytiques de  $\text{TiO}_2$  ont été utilisées pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique pour éliminer les polluants dans l'air et l'eau [22].

La photo catalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence. Cette technologie s'insère au cœur de multiples applications industrielles : en plus de son utilisation pour le traitement de l'eau et de l'air [23].

Le processus photo catalytique peut être décrit de la manière suivante. Sous l'effet du rayonnement lumineux excitateur, un électron du semi-conducteur (SC) passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation sous forme d'une lacune électronique ou trou ( $h^+$ ) dans BV et un site de réduction ( $e^-$ ) dans BC selon l'équation



## II.2 Photodégradation

### II.2.1 Principe

La photodégradation est un processus de transformation photochimique des molécules. Les réactions photochimiques sont régies par deux lois : l'une qualitative (loi de Grotthus-Draper) et l'autre quantitative (loi de Stark-Einstein). La loi de Grotthus-Draper établit qu'une réaction photochimique a lieu si la lumière est absorbée par une substance chimique, ce qui nécessite une interaction entre une onde électromagnétique et la molécule. La loi de Stark-Einstein stipule qu'il y a autant de molécules décomposées qu'il y a de photons observés. Le nombre de molécules absorbant la lumière est ainsi proportionnel à la quantité de lumière absorbée. Une molécule absorbant un rayonnement électromagnétique peut être dissociée en plusieurs fragments (radicaux libres) ou réactifs intermédiaires par un processus appelé photolyse [25].

Deux types de processus entraînent la transformation de micropolluants organiques photosensibles :

- La photolyse directe qui consiste en une action directe des rayons UV sur les molécules organiques
- La photolyse indirecte qui consiste en l'action d'intermédiaires chimiques très oxydants créés sous l'action de rayons UV, sur les molécules organiques.

### **II.2.2 Photolyse directe**

La photolyse directe implique l'absorption directe de photons lumineux par les micropolluants qui entraîne à des réactions chimiques. Cette absorption est possible si le micropolluant possède des fonctions chimiques capables d'absorber un photon. Ainsi, la présence de noyaux aromatiques et de systèmes conjugués de type  $\pi$ , d'hétéroatomes ou de groupements fonctionnels chromophores comme, par exemple, les fonctions carbonyle, thiocarbonyle ou nitro, facilitent l'absorption directe d'un photon.

### **II.2.3 Photolyse indirecte**

La photo dégradation indirecte est une destruction influencée par certains composés qui est généralement existents dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives. Ils absorbent eux même l'énergie lumineuse et transmettent ensuite l'excédent à la molécule polluante [26].

## **II.3 Photo catalyse hétérogène**

### **II.3.1 Introduction**

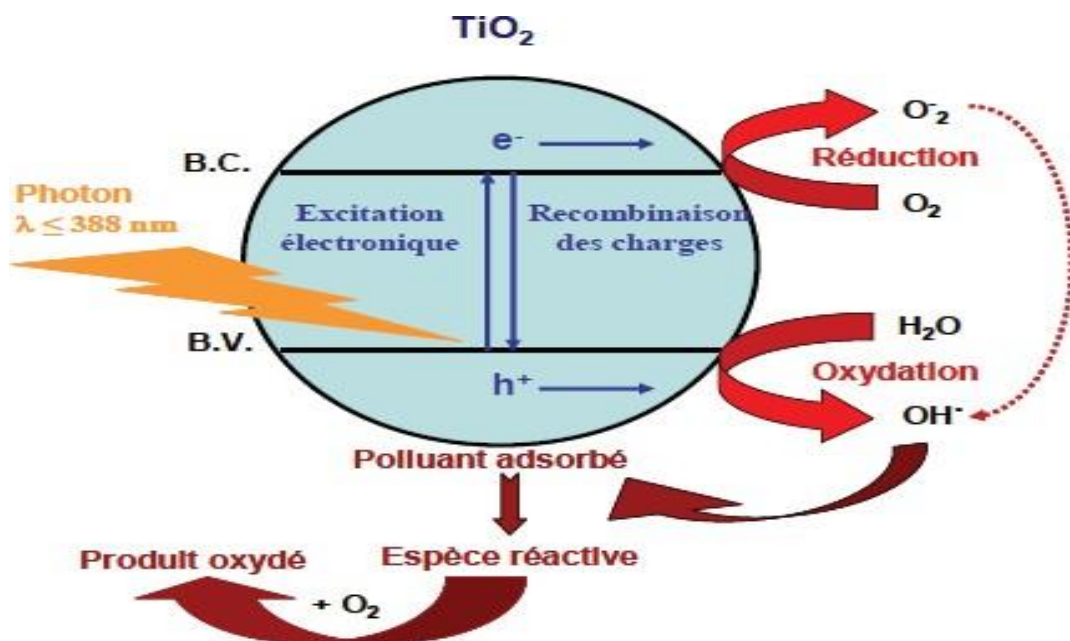
La photo catalyse hétérogène est apparue à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle comme nouveau « Procédé d'Oxydation Avancé » (POA). Actuellement, plus de 1000 articles par an sont publiés concernant cette nouvelle science. Cette technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [27].

### II.3.2 Principe

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'adsorption d'un photon ayant une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur. Cette énergie correspond à l'énergie de la bande interdite (ou gap) du semi-conducteur [28].

### II.3.3 Mécanisme

Pendant les trois dernières décennies, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gazeux et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple  $\text{TiO}_2$ , le processus photocatalytique est présenté sur (figure II.1).

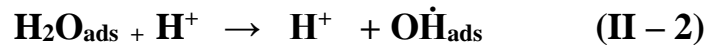


**Figure II.1:** Processus photocatalytique. Excitation d'une particule de semi-conducteur [29,30]

Lors de l'excitation du  $\text{TiO}_2$ , un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif ( $h^+$ ), et un site de réduction : un électron ( $e^-$ ). Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous  $h^+$  réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $OH^-$  adsorbés et des produits organiques  $R$  qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions (II- 2) à (II - 4) pour former alors des radicaux hydroxyles  $OH^\cdot$  et  $R^\cdot$  [31]



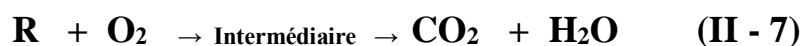
Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [32]. Cette réaction (II- 5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison  $e^-/h^+$ , cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde :



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [33]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [34]. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique  $R$ , peut s'écrire :



## **II.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse**

### **II.4.1 Les avantages de la photocatalyse**

- Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques.
- La minéralisation totale.
- Pas de résidus polluants.
- $\text{TiO}_2$  synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.
- Destruction possible d'une très 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'adsorbat épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.

### **II.4.2 Les inconvénients de la photocatalyse**

- Limitation par transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe (UV-Visible) limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

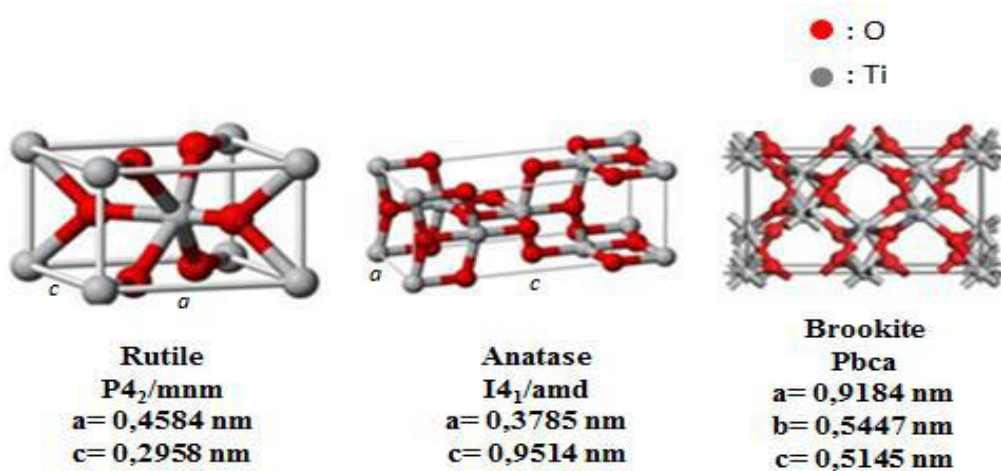
## **II.5 Choix du photocatalyseur**

Le  $\text{TiO}_2$  est devenu actuellement le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse. L'intérêt accru porté au  $\text{TiO}_2$  est dû en partie à ses propriétés photocatalytiques intéressantes. En effet, son innocuité et son faible coût de production en font un matériau intéressant du point de vue industriel, le  $\text{TiO}_2$  étant le composé le plus photoactif sous ultra-violet (UV). De plus la position de ses bandes d'énergie lui confère un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous rayonnement UV, Ces caractéristiques font de  $\text{TiO}_2$  un matériau prometteur par rapport à

d'autres photocatalyseurs tels que ZnO et CdS qui sont instables en milieu acide et sous irradiation UV [35].

### II.5.1 Structure cristalline de TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines: anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) [36].



**Figure II.2** : Structures cristallines de TiO<sub>2</sub>

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline, la brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse.

La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une longueur de 3ev tandis que celle de l'anatase est de 3.2ev.

Les photons adsorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

L'anatase est considérée comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité catalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle de rutile s'explique par l'aptitude la plus élevée de l'anatase à photoadsorber l'oxygène

sous forme  $O_2^-$  et  $O^-$ , de la photodésorption de l'oxygène et d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) [37] (Tableau II.1).

**Tableau II.1** : Caractéristiques physiques des phases anatase et rutile.

NOM	Dioxyde de titane	
Formule chimique	TiO <sub>2</sub>	
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	79.89	
Apparence	Solide blanc	
Phase cristalline	Anatase	Rutile
Système cristalline	Quadratique	Quadratique
Densité	3,89	4,27
Volume d'une maille de TiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	34,1	31,0
Point de fusion	Se transforme en rutile	1870° C

### II.5.2 Dopage de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane peut utiliser à l'état pur ou dopé avec des métaux de transition ou de terres rares. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques.

D'après la littérature on peut citer des dopages avec les ion métalliques V,Cr, Mn,Fe,CO,Ni,Cu,Zr,W et les lanthanides (La,Ce,Nd) ou encore avec les alcalins(Li,Na,K) [38] Le dopage de TiO<sub>2</sub> peut générer des changements de structure et de morphologie des cristallites. Il peut aussi jouer un rôle très important dans la transformation anatase-rutile, notamment au niveau de la température de transition.

### II.5.3 Effets du dioxyde de titane sur la santé humaine

L'utilisation des concentrations élevées en TiO<sub>2</sub> peut provoquer des maladies chez les humains tels que la toux et une irritation temporaire. L'inhalation à long terme de fortes teneurs de ce produit sous forme de poudre ou particule ultrafines peut provoquer une bronchite chronique, inflammation respiratoire, fibrose et modifications des cellules alvéolaires. En outre l'exposition exhibe un écoulement du mucus dans le nez.

# *Chapitre III*



**Partie I : matériels, produits et dispositif expérimental****III.I.1 Introduction**

Dans cette partie, nous présentons les produits chimiques et le matériel, ainsi que les dispositifs expérimentaux et analytiques utilisés, propres à la technique de dégradation de colorant méthyle orange (MeO).

**III.I.2 Matériels utilisés****PH mètre :**

Le pH de la solution aqueuse du colorant a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque BOECO Germany BT-675 muni d'une électrode en verre indicatrice de pH.

**Balance :**

Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN de Capacité 220g et de précision  $\pm 0,1$ mg.

**Plaque chauffante :**

L'agitation de la solution de colorant a été assurée par une plaque chauffante à agitation magnétique sans utilisation de chauffage.

**Centrifugeuse :**

La séparation des mélanges (solution, catalyseur) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich, la vitesse de centrifugation a été fixée à 5500 tr/min.

**Étuve :**

Le séchage de la verrerie et des poudres de  $\text{TiO}_2$  a été effectué à l'aide d'une étuve de marque BINDER.

**Four :**

Le traitement thermique de la poudre de  $\text{TiO}_2$  a été réalisé dans un four de marque SELECT-HORN, muni d'un système de contrôle de température. L'échantillon a été introduit dans le four, mis dans un creuset en porcelaine et chauffé 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  $850^\circ\text{C}$ .

### III.I.3 Produit chimique

➤ **Dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) :**

Il est composé d'oxygène et de titane. Ses caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le (tableau III.1). La figure III.1 représente la poudre de dioxyde de titane utilisée.

**Tableau III.1 :** Caractéristiques physicochimiques de  $\text{TiO}_2$ .

Formule chimique	$\text{TiO}_2$
Couleur	Blanche
Masse molaire (g/mol)	79.866
Densité	4.23
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ ).	1843
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4.23

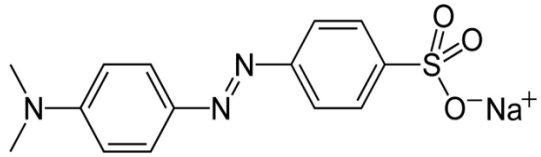


**Figure III.1 :** Poudre du  $\text{TiO}_2$  utilisée.

➤ **Méthylorange (MeO):**

Méthyle orange, autrement appelée l'hélianthine ou orangé III, est un composé organique anionique de formule globale  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. C'est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). La Modification du système conjugué par la protonation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Il est également utilisé dans l'industrie de textile comme colorant pour la teinture de laine, soie et du pelage. . Ses caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le (tableau III.2).

**Tableau III.2** : caractéristiques du méthyl orange

Nom commercial	Méthyl orange
Nom selon l'IUPAC	4 -[(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonâtes de sodium
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	327,33
$\lambda_{max}$ (nm)	464
Famille	Colorant azoïques
Point de fusion (°C)	>300
pKa	3.39

La figure III .2 présente la poudre de méthyle orange utilisée.



**Figure III.2** : Poudre de méthyl orange.

➤ **L'oxyde de Lanthane :**

L'oxyde de lanthane est un composé chimique inorganique contenant l'élément de terres rares lanthane et oxygène de formule  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Il se présente sous la forme d'une poudre blanche inodore qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide dilué.

$\text{La}_2\text{O}_3$  est hygroscopique, sous atmosphère, il absorbe l'humidité au fil du temps et se transforme en hydroxyde de lanthane. L'oxyde de lanthane a des propriétés semi-conductrices de type p et une bande interdite d'environ 5.8 eV. Sa résistivité moyenne à la température ambiante est de 10 k $\Omega$ cm, elle diminue avec l'augmentation de la température. Il est utilisé dans certains matériaux ferroélectriques, comme composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs.

Le tableau III.3 représente les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de lanthane.

**Tableau III.3** : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de lanthane.

Formule chimique	$\text{La}_2\text{O}_3$
Apparence	Poudre blanche
Masse molaire (g/mol)	325.809
Densité	6.51
Point de fusion (°C)	2315
Point d'ébullition (°C)	4200
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Structure cristalline	Hexagonale

La figure III.3 représente la poudre l'oxyde de lanthane utilisée.



**Figure III.3** : Poudre de l'oxyde de lanthane utilisée.

**Tableau III.4** représente les caractéristiques physicochimiques des produits utilisées.

Produits chimiques	Pureté (%)	masse molaire (g/mol)	densité
Chlorure d'hydrogène (HCl)	36.5 à 38	36.5	1.19
Hydroxyde de Sodium(NaOH)	98 à 100	40	-
Carbonate de Sodium anhydre (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	99	105.99	-
Chlorure de sodium (NaCl)	99.5	58.44	-

### III.I.4 Dispositif expérimental

#### III.I.4.1 Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. C'est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm à 400 nm), du visible (400 nm à 750 nm).

La détermination de la concentration d'un échantillon est basée sur la mesure de l'absorbance  $A$  d'une solution par le spectrophotomètre. L'absorbance  $A$  est reliée à la concentration de l'échantillon par la relation de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{III-1})$$

Avec :

- $\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).
- $c$  : Concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- $l$  : Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.
- $I_0$  : Intensité de la lumière incidente.
- $I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieure à  $I_0$ ).

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre

La figure III.4 met en évidence le principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.

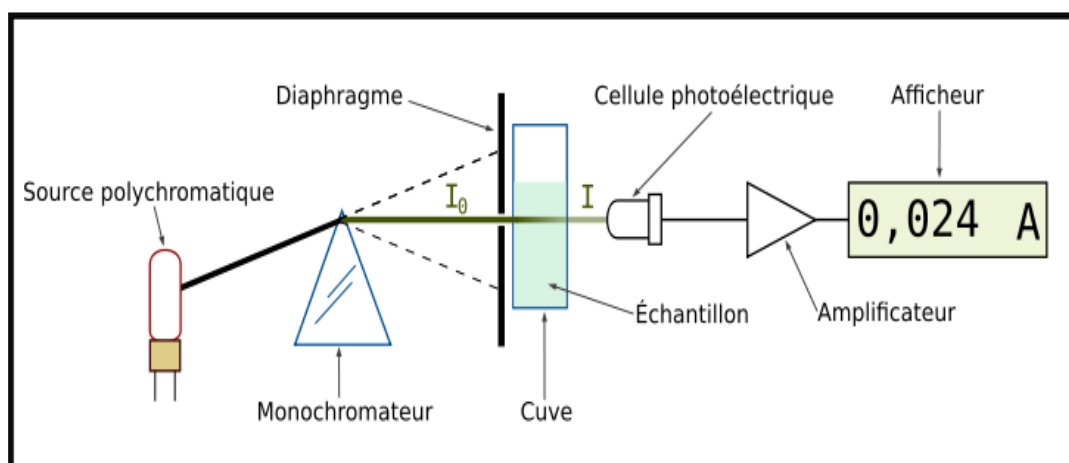


Figure III.4 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé durant notre travail est un appareil de marque UV mini-1240 SHIMADZU. Les cuves utilisées sont en quartz de 1cm de diamètre. Nos mesures ont été faites sur des solutions préparées à partir d'une solution mère de 5 g/L du méthyl orange (MeO). Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de 400 à 800 nm, nous ont permis d'obtenir différents spectres (**Figure III.5**).



**Figure III.5 :** Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

### **III.I.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

C'est une technique largement utilisée dans un laboratoire de catalyse qui permet d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager son optimisation, en vue d'application, est la technique spectroscopie IRTF, une méthode éprouvée simple. Fiable et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurale, et les caractéristiques optiques des matériaux.

La spectroscopie IR à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ) conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission.

$$I / I_0 = f(\bar{\nu}) \quad (\text{III-2})$$

Avec :

- $I$  : intensité absorbée.
- $I_0$  : intensité initiale.
- $\bar{\nu}$  : nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ) avec ( $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ).

Concernant notre travail, les spectres des échantillons analysés ont été obtenus grâce à un spectromètre IRAffinity-1 SHIMADZU (**Figure III.6**) dans une plage allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 8. Les analyses ont été faites sur des échantillons préparés après broyage et mélange avec une poudre de KBr.



**Figure III.6** : Spectrophotomètre Infrarouge IR utilisée.

#### III.I.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident.



Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire exprimé en Å ;

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion ;

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode ;

$\theta$  : Angle de diffraction (°) ;

La figure III.7 représente l'appareil de DRX



**Figure III.7 :** Appareil de DRX

#### III.I.4.4 Montage utilisé pour le traitement photocatalytique

Le dispositif utilisé pour le traitement photocatalytique est une cellule cubique à doubles parois en PVC. Il se compose d'un agitateur magnétique, d'une lampe UV-Visible émettant à deux longueurs d'onde séparément de 254 nm et 365 nm et d'un ventilateur. Le système est mis

dans une chambre sombre, on a collé sur les parois du papier aluminium pour assurer que le système est bien sombre. La figure III.8 représente la cellule de la photocatalyse utilisée.



**Figure III.8 :** Cellule de photocatalyse.

### III.I.5 Méthode de synthèse des catalyseurs

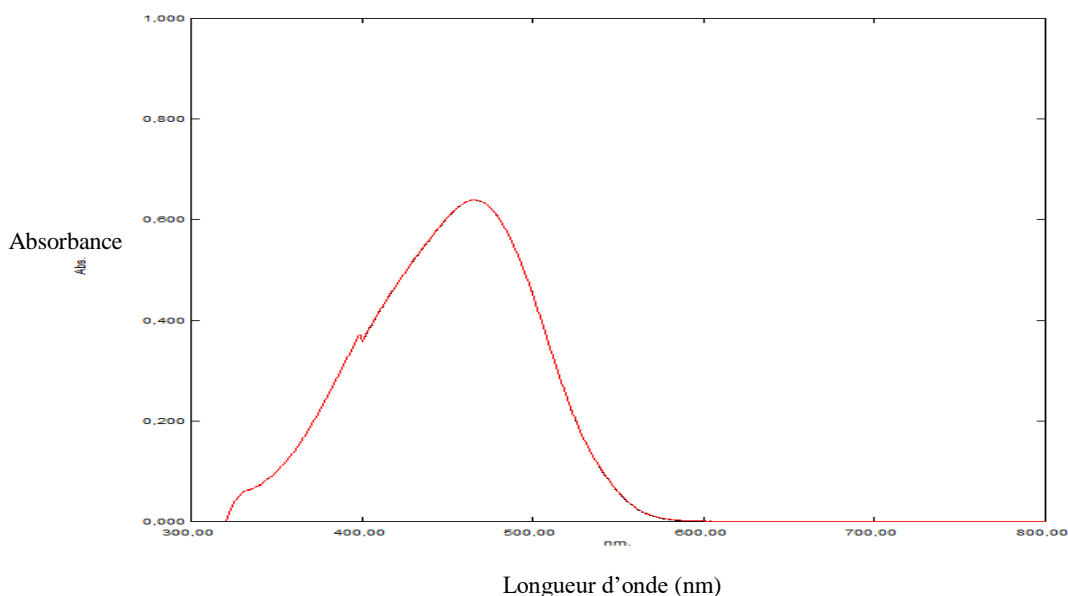
Une série d'échantillons a été préparée dans cette partie qui consiste à doper  $\text{TiO}_2$  par le Lanthane. A cet effet nous avons préparé six catalyseurs La- $\text{TiO}_2$  en faisant varier les pourcentages de lanthane (0%,1% ,2%,3%,4%,5%). L'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) est choisi comme source de lanthane et le dioxyde de titane commercial comme source de  $\text{TiO}_2$ . On mélange le dioxyde de titane avec le Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) puis on ajoute de différentes masses d'oxyde de lanthane (0g, 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.4g, 0.5g). Les catalyseurs synthétisés sont les suivants :

- Catalyseur N°1(0%) : 10g  $\text{TiO}_2$  + 0.0g La + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Catalyseur N°2(1%) : 9.9g  $\text{TiO}_2$  + 0.1g La + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Catalyseur N°3(2%) : 9.8g  $\text{TiO}_2$  + 0.2g La + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Catalyseur N°4(3%) : 9.7g  $\text{TiO}_2$  + 0.3g La + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Catalyseur N°5(4%) : 9.6g  $\text{TiO}_2$  + 0.4g La + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Catalyseur N°6(5%) : 9.5g  $\text{TiO}_2$  + 0.5g La + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Les mélanges obtenus sont ensuite calcinés à la température de  $850^\circ\text{C}/\text{min}$  avec une montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  pour une durée d'une heure.

### III.I.6 Détermination de $\lambda_{\max}$

La mesure de la longueur d'onde maximale a été faite avec une solution de concentration 10mg/l en colorant méthyl orange : la longueur d'onde maximale obtenue est 462 nm (Figure III.9).



**Figure III.9** : Longueur d'onde max

### III.I.7 Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère avec une masse  $m=0.0025\text{g}$  du MeO (méthyl orange) dans une fiole de 250 mL et on la laisse sous agitation pendant 30 minutes. La concentration de la solution précédente est de 10 mg /l.

A partir de cette dernière nous avons préparé des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage de la (Figure III.10) par l'UV-Visible avec la longueur d'onde  $\lambda_{\max}=462\text{ nm}$ .

Nous avons établi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance optique en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la droite de Berr-Lambert. (**Tableau III.5**)

**Tableau III.5** : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en (MeO).

C (mg/l)	0.5	2	4	6	8	10
A	0.040	0.151	0.303	0.450	0.601	0.740

La Figure III.10 représente la courbe d'étalonnage du méthyl orange.

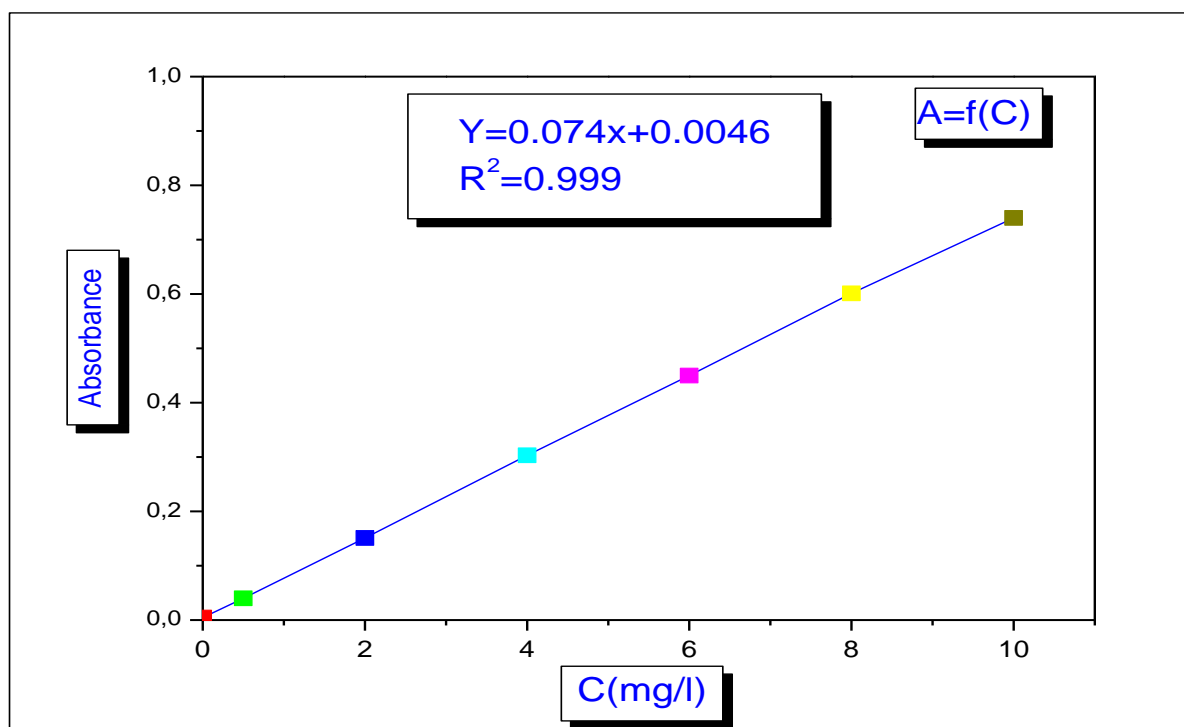


Figure III.10 : Courbe d'étalonnage du méthyl orange.

### III.1.8 Détermination du taux d'élimination

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.

$$\text{Taux}\% = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (\text{III-4})$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale de la solution en colorant.

$C_t$  : Concentration de la solution en colorant à l'instant (t).

## Partie II : Résultats et discussions

## III.II.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons la caractérisation des poudres synthétisées ainsi d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques sur la photodégradation de méthyle orange tels que la masse de catalyseur, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la force ionique. Ces résultats sont accompagnés d'interprétations et de discussions.

## III.II.2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent nos catalyseurs ainsi que les groupements greffés après leur dopage. Les spectres infrarouges des différents catalyseurs dans la gamme 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , sont représentés sur la figure III.11.

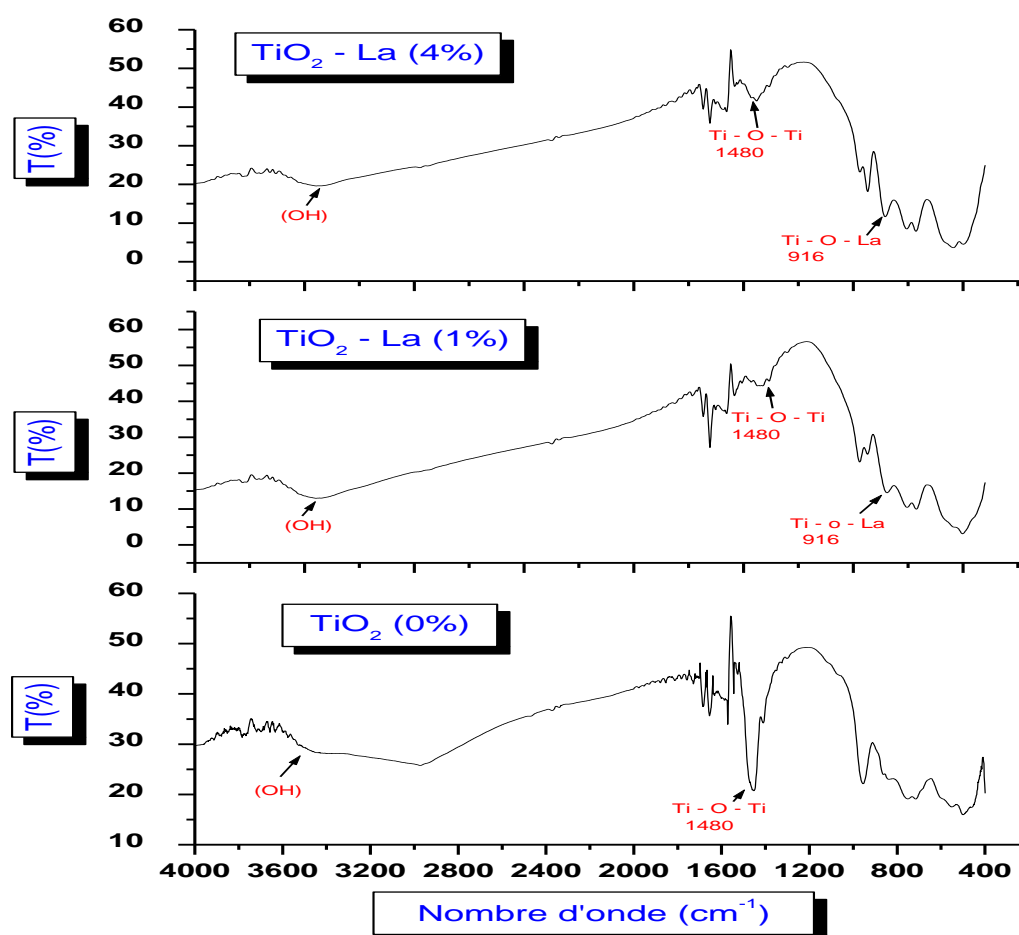


Figure III.11 : Spectres infrarouges de poudres de  $\text{TiO}_2$  non dopées et dopées au lanthane

Les deux catalyseurs dopés (1%) et (4%) présentent des spectres similaires alors que dans le cas de  $\text{TiO}_2$  non dopé (0%), on remarque l'absence de plusieurs pics. Cependant, certains pics distinguent le catalyseur non dopé de ceux dopés avec lanthane.

Le pic large de  $3400$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de la liaison dans les groupes hydroxyles (O-H) reliés au titane Ti-O-H, ainsi que la vibration de déformation des molécules d'eau. Cette bande est moins large dans le cas de  $\text{TiO}_2$  non dopé indiquant une bonne élimination d'eau.

Le pic aux alentours de  $1480\text{ cm}^{-1}$  correspond à Ti-O-Ti. Ce pic est plus intense dans le catalyseur non dopé et moins intense dans les catalyseurs (1%) et (4%) ce qui indique l'apparition d'une liaison entre le Ti-O et La.

L'apparition du pic aux alentours de  $916\text{ cm}^{-1}$  dans les catalyseurs (1%) et (4%) et son absence dans le  $\text{TiO}_2$  non dopé correspond à la formation de Ti-O-La, l'intensité de ces pics est proportionnelle à la quantité de dopage.

### III.II.3 Analyse par la Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X relatifs aux  $\text{TiO}_2$  (0%) et La- $\text{TiO}_2$  (4%) sont présentés sur les deux figures (III.12 et III.13).

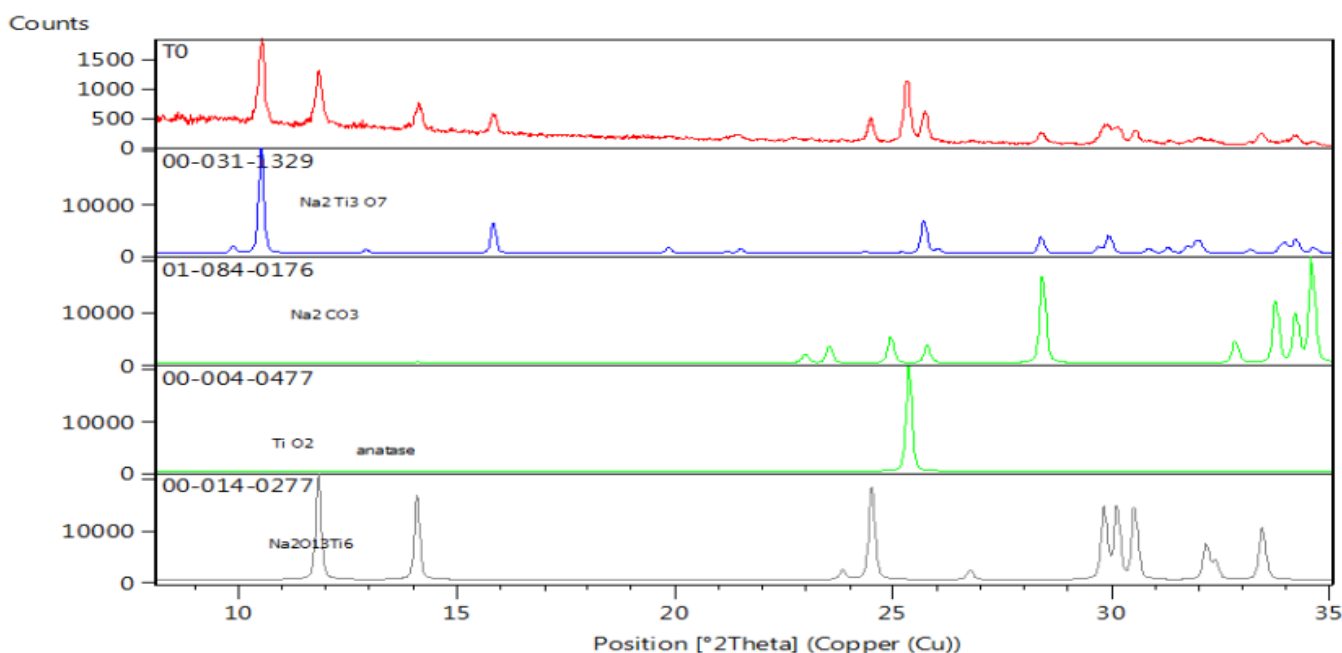
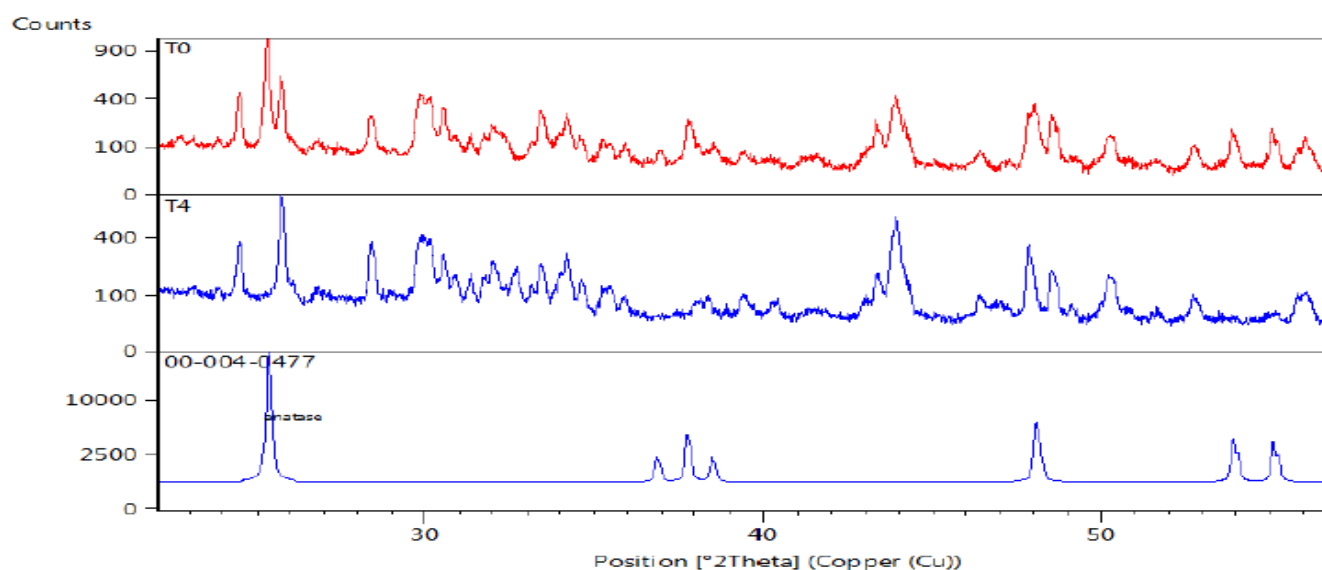


Figure III.12 : Spectres DRX du  $\text{TiO}_2$  (0%).

D'après le diagramme illustré à la figure III.12 le spectre T<sub>0</sub> (TiO<sub>2</sub> calciné 0%) montre plusieurs pics relatifs à des nouveaux composés :

- Les pics  $2\theta = 10.50$  ;  $16.00$  et  $26.00$  correspondent au composé titanate oxyde de sodium (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>).
- Le pic  $2\theta = 28.40$  correspond au composé Carbonate de Sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) il est à l'état de traces.
- Le pic  $2\theta = 25.20$  correspond au composé l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> (anatase).
- Les pics  $2\theta = 11.80$  ;  $14.00$  et  $24.50$  correspondent au composé titanate oxyde de sodium (Na<sub>2</sub>O<sub>13</sub>Ti<sub>6</sub>).



**Figure III.13 :** Spectres DRX relatifs aux TiO<sub>2</sub> (0%) et La-TiO<sub>2</sub> (4%).

D'après le diagramme illustré à la figure III.13 les spectres T<sub>0</sub> et T<sub>4</sub> (dopé La-TiO<sub>2</sub> 4%) sont presque identiques, les composées existant dans le spectre T<sub>0</sub> sont aussi présents dans le spectre T<sub>4</sub> et la différence entre les deux spectres est :

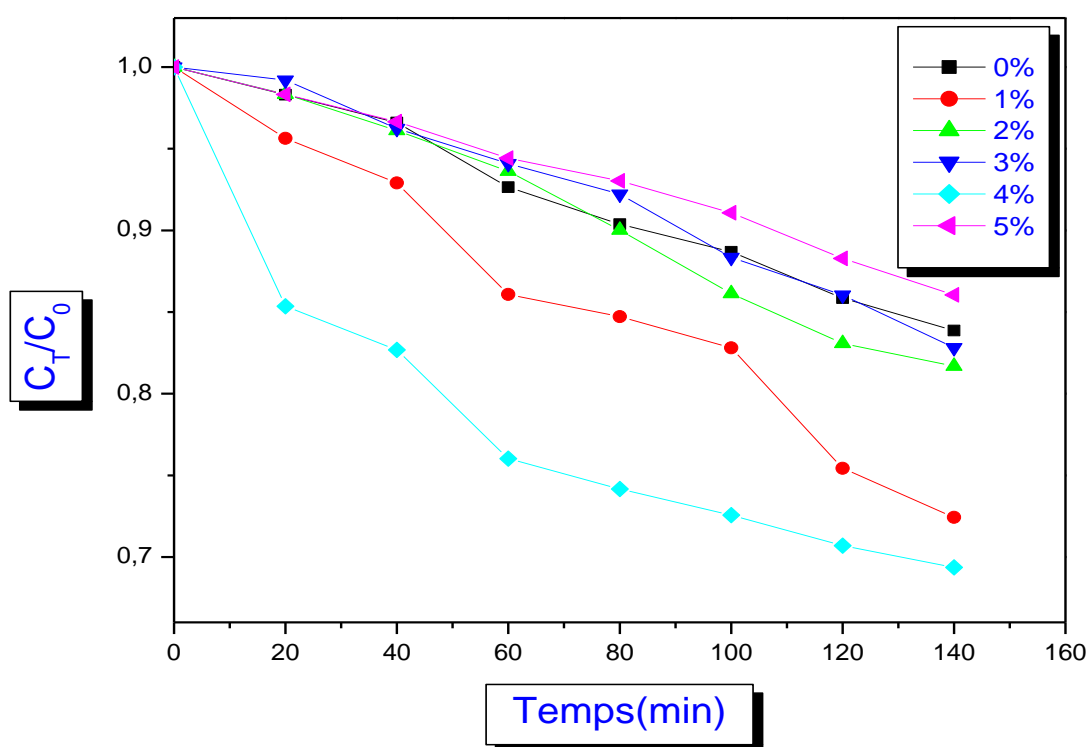
- Les pics de spectre T<sub>4</sub> sont plus intense et plus fine contrairement dans le spectre T<sub>0</sub> ce que donne une meilleure cristallisation.
- L'absence des pic  $2\theta = 25.30$  et  $37.90$  qui correspond à l'anatase (TiO<sub>2</sub>) dans le spectre T<sub>4</sub> et sa présence dans le spectre T<sub>0</sub>, explique le changement dans la structure cristalline de TiO<sub>2</sub>.

### III.II.4 Influence de différents paramètres sur l'élimination du (MeO) par photodégradation

#### III.II.4.1 Influence du dopage des catalyseurs

Dans les processus photo-catalytiques, le dopage de  $\text{TiO}_2$  par lanthane utilisée est un paramètre important pouvant influencer le taux de dégradation des polluants.

Dans cette expérience nous avons étudié l'effet de la teneur du lanthane sur l'activité photo-catalytique pour différents pourcentages (0% ,1%, 2%,3%,4%et 5%) avec une concentration de 5mg/l de méthyl orange. La figure III.14, montre l'influence de dopage du catalyseur sur la photo dégradation du colorant MeO.



**Figure III.14:** Influence du dopage du catalyseur sur la photo dégradation du colorant MeO.

Il ressort de cette figure que le méthyl orange se décompose en continu pendant le temps d'irradiation pour toutes les poudres de photocatalyseur.

Les résultats ont révélé que le dopage au Lanthane entraîne une amélioration significative de la photodégradation du méthyle orange par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur.

L'insertion du Lanthane et sa bonne dispersion sur la surface de  $\text{TiO}_2$  augmente sa capacité d'adsorption, ce qui montre une meilleure activité.



Les résultats montrent que le taux de dégradation augmente avec la teneur en lanthane jusqu'à 4% La-TiO<sub>2</sub> et toute nouvelle augmentation de la teneur en dopant, exerce un effet négatif sur l'activité de la photo-catalyse.

**Tableau III.6** : Représentation des taux de dégradations de (MeO) par les différents catalyseurs dopés.

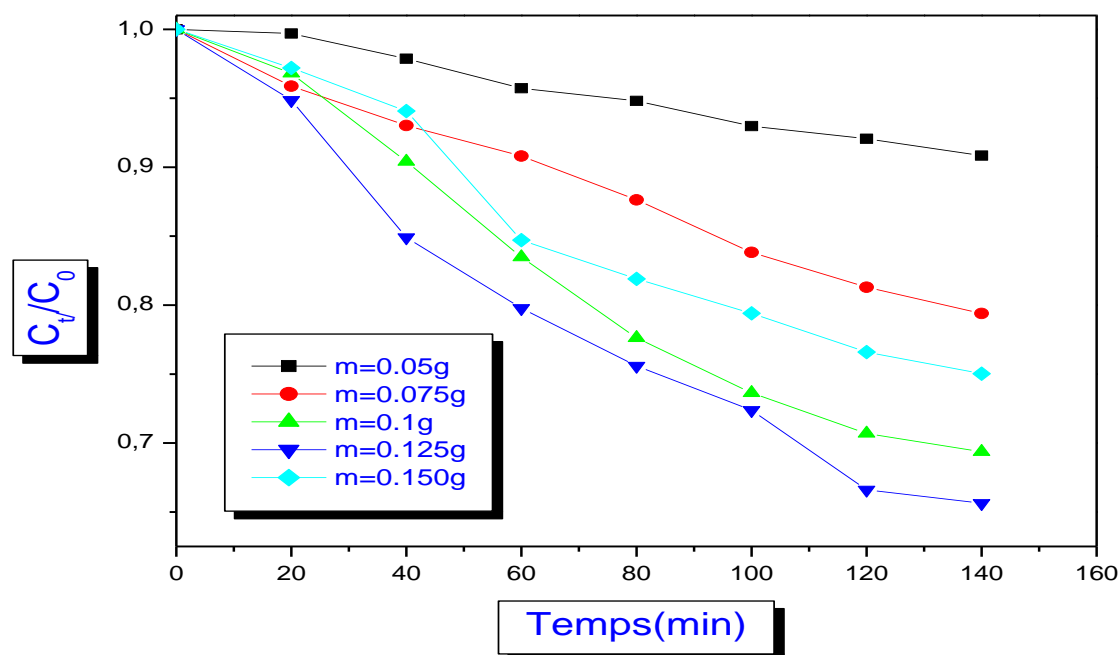
Catalyseurs	Taux % (à 140 min)
Catalyseur N°01 (0% La -TiO <sub>2</sub> )	16,12
Catalyseur N°02 (1% La -TiO <sub>2</sub> )	27,56
Catalyseur N°03 (2% La -TiO <sub>2</sub> )	18,31
Catalyseur N°04 (3% La -TiO <sub>2</sub> )	17,18
Catalyseur N°05 (4% La -TiO <sub>2</sub> )	30,63
Catalyseur N°06 (5% La-TiO <sub>2</sub> )	13,95

Le tableau III.6 montre que le taux de dégradation maximal pour un dopage de 4% en La avec une valeur égale à 30.63 %.

Donc le dopage optimal de TiO<sub>2</sub> à 4% La-TiO<sub>2</sub> a été choisi comme catalyseur pour la suite de notre étude.

#### III.II.4.2 Influence de la masse de TiO<sub>2</sub> sur la photodégradation du colorant

La masse de catalyseur est déterminante surtout pour les systèmes à catalyseurs en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants, mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement. Des quantités de La-TiO<sub>2</sub> (4%) allant de 0.05 à 0.150g, ont été utilisées pour une concentration de polluant de 5mg/L. La figure III.15 représente l'effet de la masse de TiO<sub>2</sub> sur la dégradation photocatalytique.



**Figure III.15 :** Influence de la masse de TiO<sub>2</sub> sur la photodégradation du méthyl orange.

Les courbes de la figure montrent que le taux de dégradation du colorant augmente par l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à 0.125g, ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, conduisant ainsi à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. Par ailleurs, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur, d'où la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons et le taux de dégradation diminue. Le tableau III.7 représente le taux de dégradation du MeO à différentes masses du catalyseur à t=140min

**Tableau III.7 :** Taux d'élimination du MeO pour différentes masses du catalyseur.

Masse de catalyseur (g)	Taux % (à 140 min)
m=0.05	9,16
m=0.075	20,60
m=0.1	30,63
m=0.125	34,36
m=0.150	24,96

Le tableau III.7 montre que le taux de dégradation est maximal pour une  $m=0.125g$  avec une valeur égale à 34.36 %.

Donc la masse du catalyseur  $m=0.125g$  a été choisi comme valeur optimale pour la suite de notre étude.

### III.II.4.3 Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de MeO

Les pH des solutions mères ont été ajustés par des solutions du HCl et NaOH de normalité égales à 0.1N.

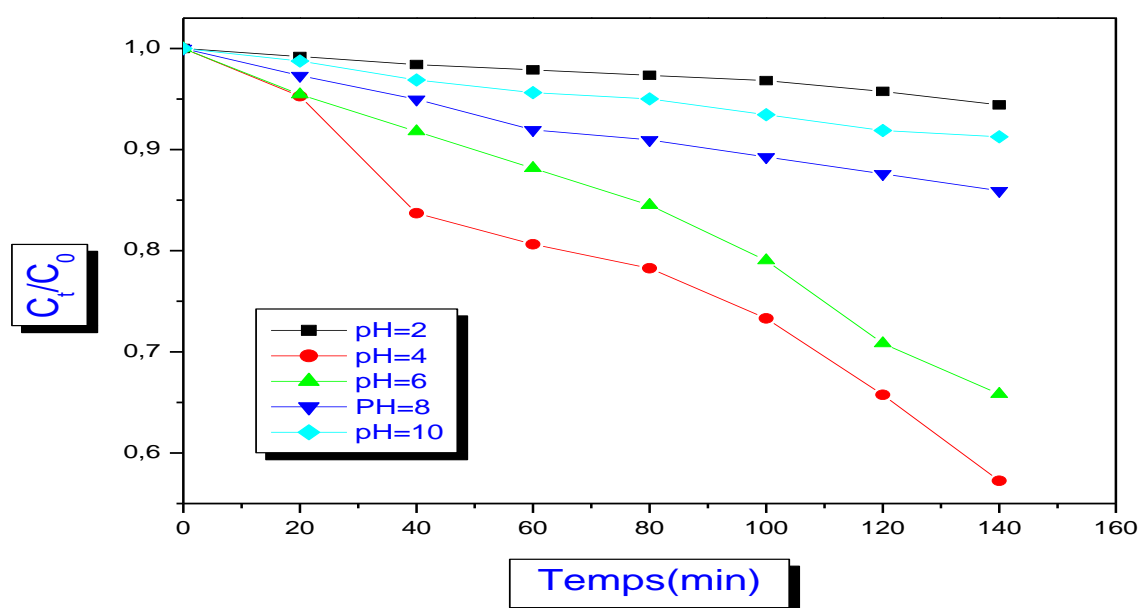
La longueur d'onde maximale des solutions à différents pH a été mesurée par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III.8

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du méthyl orange (MeO), des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 2 à 10 pour une concentration initiale de colorant de 5 mg/L et une masse de 0.125g de catalyseur La-TiO<sub>2</sub> (4%).

**Tableau III.8 :** Valeurs de la longueur d'onde maximale des solutions à différents pH.

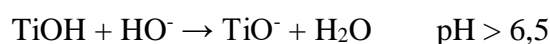
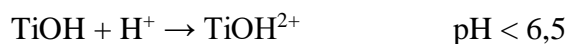
Solution mère à différents PH	2	4	6	8	10
$\lambda_{max}$ (nm)	508	493	464	462.5	462

La figure III.16 représente l'influence du pH sur la photodégradation du méthyl orange.



**Figure III.16 :** Influence du pH sur la photodégradation de (MeO).

L'interprétation de l'effet du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique est très complexe en raison de ses multiples rôles. Tout d'abord, l'efficacité est liée aux propriétés basique et acide de la surface du TiO<sub>2</sub>. Les réactions de surface du photocatalytique se présentent comme suit :



Ainsi, il ressort de ces équations que la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée positivement en milieu acide liée à la fixation des protons et négativement en milieu basique due à leur perte. En fonction du milieu réactionnel, la charge de la surface va ainsi influencer l'adsorption du colorant et par conséquent favoriser la dégradation ou l'inhiber. L'adsorption des molécules chargées positivement sera difficile en milieu acide alors qu'elle sera très favorable en milieu basique et inversement pour les composés chargés négativement.

Nous avons constaté que le taux de photo-dégradation de notre colorant augmente avec la diminution du pH. Le taux maximal (42,74 %) a été obtenu à pH = 4 et comme le colorant étudié est de nature anionique, il est évident que son adsorption sur la surface du catalyseur est plus importante en milieu acide à cause des forces d'attraction entre la surface du catalyseur et le colorant.

À pH=2, la réaction de photodégradation est ralentie et cela peut être dû à l'effet écran causé par l'encombrement des ions sur la surface du catalyseur empêchant ainsi la pénétration de la lumière.

**Tableau III.9 :** Représentation des taux de dégradations des différents pH.

PH de la solution mère	Taux % (à 140 min)
2	5,57
4	42,74
6	34,18
8	14,07
10	8,73

Le tableau III.9 montre que le taux de dégradation est maximal à pH=4 avec une valeur égale à 42.74 %.

Donc le pH=4 a été choisi comme une valeur optimale pour la suite de notre étude.

#### III.II.4.4 Influence de la concentration initiale du MeO sur la photodégradation

Il est bien connu que la concentration initiale du polluant joue un rôle important dans le processus de photodégradation.

L'effet de la concentration initiale du MeO sur l'efficacité de dégradation photocatalytique a été étudié pour les concentrations suivantes : 2.5 mg/L ; 5 mg/L ; 10 mg/L ; 12.5 mg/L et 15 mg/L à pH=4 et une masse  $m = 0.125\text{g}$  du catalyseur (4%). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.17

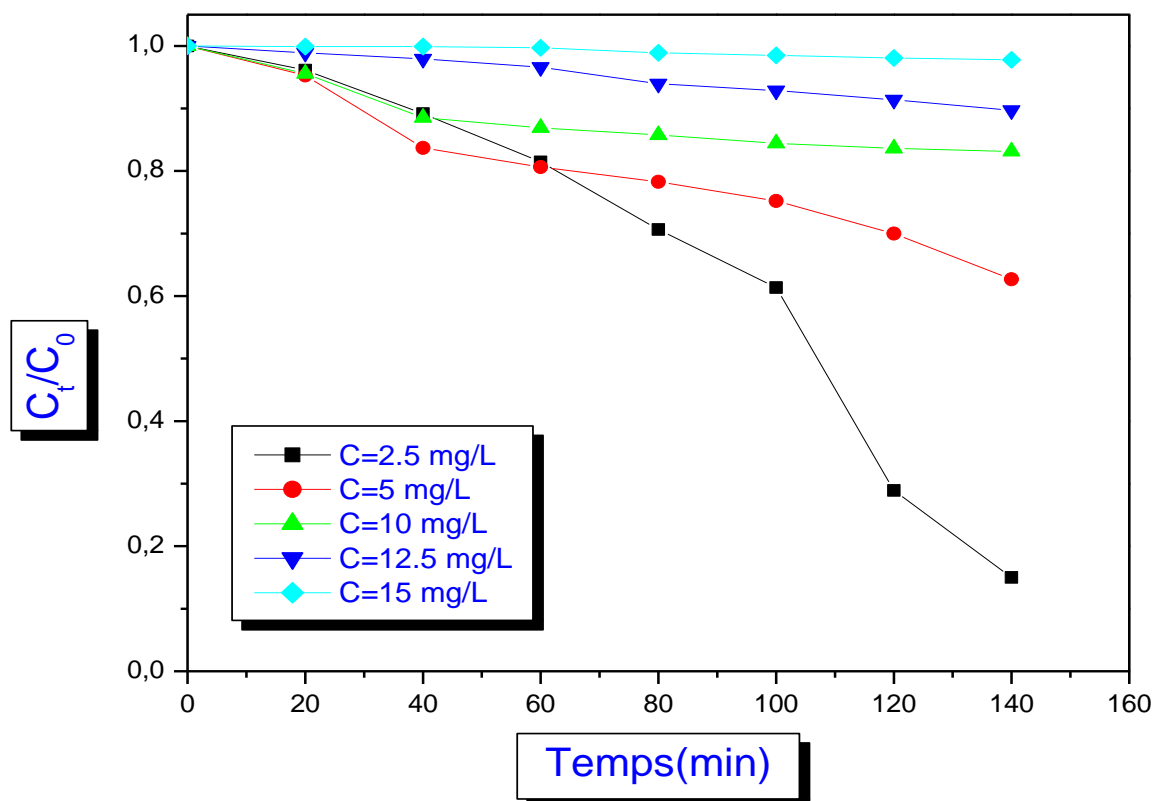


Figure III.17 : Influence de la concentration du méthyl orange sur la photodégradation.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation du MeO diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface du  $\text{TiO}_2$  et la possibilité de la pénétration de la lumière UV-Visible dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui peuvent participer à la dégradation du MeO pour les faibles concentrations.

**Tableau III.10** : Représentation les taux de dégradations de différentes concentrations de MeO.

Concentration de MeO (mg/L)	Taux % (à 140 min)
2.5	85,00
5	37,31
10	16,87
12.5	10,29
15	2,22

Le tableau III.10 montre que le taux de dégradation est maximal pour une concentration en MeO de 2.5mg/L avec une valeur égale à 85.00 %.

Donc cette concentration a été choisie pour la suite de notre étude.

#### III.II.4.5 Influence de la force ionique sur la photodégradation du méthyl orange

Certaines espèces présentes dans l'eau naturelle (telles que les ions chlorures, sulfates, nitrates, carbonates, phosphates, sodium, calcium, magnésium, etc...), mais également présentes dans les eaux industrielles ont une action sur la photodégradation.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'influence des ions chlorures de sodium sur la dégradation de notre colorant. A chaque fois, on varie la masse de NaCl ajouté a la solution de concentration 2.5mg/l (MeO),  $m=0.125\text{g}$  de catalyseur (4%) et  $\text{pH}=4$

La figure III.18 représente l'influence des ions chlorure sur la photodégradation du MeO.

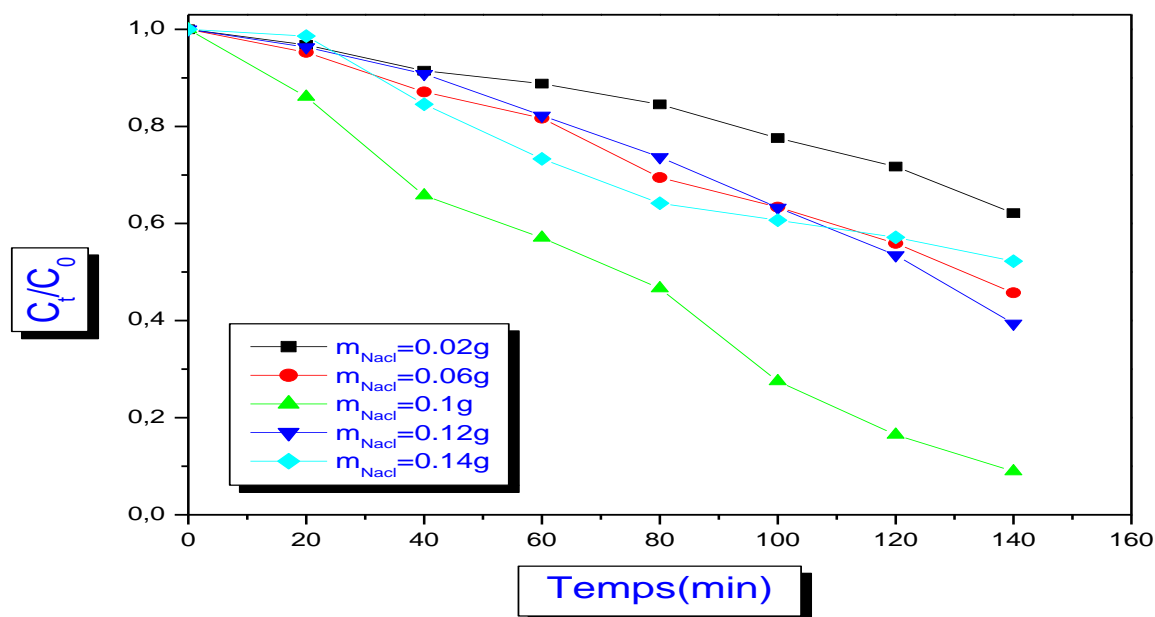


Figure III.18 : Influence des ions ( $Na^+Cl^-$ ) sur la photodégradation du méthyl orange.

L'ajout de NaCl conduit à l'augmentation du taux d'élimination du colorant car l'ajout du sel favorise le processus de rapprochement -association des particules de méthyle orange-adsorbant.

À partir de 1 g/L de NaCl, il ya un retardement de l'activité photocatalytique, ceci est dû probablement à l'encombrement causé par ces ions qui empêchent ainsi l'espèce organique à atteindre les sites de dégradation (surface du catalyseur).

Tableau III.11 : Variation du taux d'élimination avec la masse de NaCl.

La masse de NaCl (g)	Taux % (à 140 min)
0.02	37,88
0.06	54,27
0.1	91,51
0.12	60,58
0.14	47,75

Le tableau III.11 montre que le taux de dégradation est maximal pour une  $m_{NaCl}=0.1g$  avec une valeur égale à 91.51 %.

*Conclusion*



## Conclusion

---

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire de Master est inscrit dans une thématique très importante qui utilise des procédés d'oxydation avancée en milieu hétérogène en vue d'applications dans la dépollution environnementale.

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de photodégradation catalytique pour l'élimination d'un polluant organique (méthyl orange). C'est dans ce contexte que nous avons préparé des catalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  dopé à différents pourcentages avec l'oxyde de lanthane suivie d'une calcination à  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les catalyseurs obtenus ont été testés pour la photodégradation du méthyl orange, les résultats ont révélé que le dopage au lanthane entraîne une amélioration significative de la dégradation du (MeO) par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur, le taux de dégradation augmente avec la teneur en lanthane jusqu'à 4% ( $\text{La-TiO}_2$ ), toute nouvelle augmentation de la teneur en dopant, exerce un effet négatif sur l'activité de la photo-catalyse. Le dopage optimal de ( $\text{La-TiO}_2$ ) 4% a été choisi comme catalyseur pour notre étude.

La caractérisation des catalyseurs (0% ,1%,4%) a été réalisée par les techniques (DRX, IFRF), les résultats obtenus ont montré que les propriétés structurales et texturales de  $\text{TiO}_2$  après dopage dépendent de la nature et de la teneur du dopant.

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a montré des pics plus importants dans les catalyseurs (1%) et (4%) ce qui favorise la photo-catalyse.

L'analyse par la Diffraction des Rayons X à révéler une meilleure cristallisation dans le catalyseur (4%).

L'optimisation de différents facteurs ont été réalisés à savoir l'effet de la masse du catalyseur, l'influence du pH initial du milieu, la variation de la concentration du colorant et en fin l'influence de la force ionique. Les résultats obtenus nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'étude de la variation de la masse du catalyseur montre que la dégradation du méthyle orange augmente par l'augmentation de la masse du catalyseur, le taux d'élimination est maximal pour une  $m=0.125\text{g}$  avec une valeur égale à 34.36 % à 140 minute.
- L'influence du pH initial de la solution sur la dégradation de MeO est favorisée en milieu acide à  $\text{pH}=4$  avec un taux de dégradation de 42.74 % à 140 minutes.

## Conclusion

---

- L'étude de la photodégradation à différentes concentrations en méthyl orange permet de conclure que les faibles concentrations (2.5 mg/l) donnent de meilleurs taux d'élimination (85,00%).
- L'ajout de NaCl favorise l'activité photocatalytique ce qui conduit à l'augmentation du taux d'élimination du colorant à 91,51% pour la valeur optimale  $m=0.1g$ .

Après cette étude nous pouvons conclure que La-TiO<sub>2</sub> est un catalyseur efficace pour la dégradation du colorant méthyl orange à partir des solutions aqueuses. Car il donne des résultats encourageants.

Les résultats intéressants obtenus avec le catalyseur 4% La-TiO<sub>2</sub> (850 °C) nous laissent envisager de :

- Tester pour la dépollution des eaux usées sous irradiation UV-Visible.
- Tester l'efficacité de notre catalyseur sur la dégradation d'un mélange de deux colorants.
- Etudier l'influence des autres paramètres comme la température et la vitesse d'agitation.

# *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

- [1] Chebli D., Thèse de doctorat, traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Université de Sétif, 2012.
- [2] Ayral, Catherine. Thèse de doctorat, *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*. PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009
- [3] Zaimeche S., Thèse de doctorat, Contribution à l'étude de l'action d'agents polluants sur des végétaux bio indicateurs, Université de Constantine, 2014-2015.
- [4] Sadou Dalhatou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français.
- [5] N.Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Methyl orange, Pentachlorophenol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [6] R. Fghire, H. EL Bouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou. « Caractérisation d'un colorant naturel LP GAMU : Model TEUI ». Mémoire de magister, université de Cadi Ayyad Marrakech (2006).
- [7] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24, 3 (2011) 209-238.
- [8] K. Mme Madi-Azegagh. « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorant et d'autres contaminants en milieux aqueux ». Thèse de doctorat, université de Bejaia (2016).

## Références bibliographies

---

- [9] Q. Husain, M. Husain, Peroxidases as a Potential Tool for the Decolorization and Removal of Synthetic Dyes from Polluted Water, chapter 15, Environmental Protection strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Springer Science Business Media B.V. (2012) 453-498.
- [10] S. Sandhya, Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase, Biodegradation of Azo Dyes, The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 9 (2010)39-57.
- [11] K. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Edition Dr. Klaus Hunger, Frankfurt, Germany (2003).
- [12] H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, (1986).
- [13] J.S. Chang, C.Y. Lin, Decolorization kinetics of recombinant Escherichia coli strain harboring azo dye decolorization determinants for Rhodococcus sp, Biotechnology Letters, 23(2001)631-636
- [14] S.Hammami. « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [15] Y.Bentahar, «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ».Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis(2016).
- [16] M. Dogan, M. Alkan , Chemosphere 50 (2003) 517-528.
- [17] X.H. Xia, Y . Gao, Z. Wang and Z.J. Jia, Structure and photocatalytic properties of copper-doped rutile TiO<sub>2</sub> prepared by a low-température process, Journal of physics and chemistry of Solids 69 (2008) 288-2893.

## Références bibliographies

---

- [18] H. Xu, T.M. Heinze, S. Chen, C.E. Cerniglia, H. Chen, Anaerobic metabolism of lamino-2-naphthol-based azo dyes (Sudan dyes) by human intestinal microflora, *Applied Environmental Microbiology*, 73(2007)7759-7762
- [19] M.K. Sharma, R.C. Sobti, Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*, *Mutation Research/Genetic, Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 465(1) (2000) 27-38.
- [20] Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System, azobenzene, US National library of Medicine CASRN 103-33-3 (1987) [71] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 277 (1992) 201-220.
- [21] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, « Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications », *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 15 (2013), 1-20.
- [22] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, « An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals », *Desalination* 276 (2011), 13-27.
- [23] H. Sun, G. Zhou, S. Liu, H.M. Ang, M.O. Tade, S. Wang, « Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants », *Chemical Engineering Journal*. 231 (2013), 18-25.
- [24] Marwa Hamandi. *Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée: application à la Photodégradation de Polluants Organiques*. Autre. Université de Lyon, 2017. Français.
- [25] (Burrows et al., 2002 ; Boreen et al., 2003 ; Fatta-Kassinos et al., 2011)

## Références bibliographiques

---

- [26] Badot P.M , CriniG,traitement et épuration des industrielle polluée :procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique ; Presses Université France – Comté 339,2007.
- [27] Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français
- [28] A.J.J.Bard, R.parson, J.Jordan, Standard potentiels in aqueous solution,1st ;CRCpress ;1985.
- [29] Malati, M. A. Environmental Technology 1995, 1093.
- [30] TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, fundamentals and applications; Fujishima, AHashimoto,K.; Watanabe, T. Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, 2001, pp 176.
- [31] Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. Water Research 2001, 35, 1022.
- [32] Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. Chemical Physics Letters 1991, 187, 73.
- [33] Inel, Y.; Okte, A. N. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1996, 96, 175.
- [34] Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. Journal of American Chemical Society 1985, 107, 8054.
- [35] Q. Li, B. D. Guo, J. G. Yu, J. R. Ran, B. H. Zhang, H. J. Yan, J. R. Gong, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 10878-10884.

## Références bibliographiques

---

[36] R. Huchon. « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (Médias). Application à la conception d'un photoréacteur pilote ». Thèse de doctorat, Lyon (2006).

[37] SihemHelali ; Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologique dans l'eau en utilisant les catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), thèses doctorat ;2012

[38] MenanaHaddou ; dégradation de dérivées de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés fenton , photo-fento et photocatalyse ; 2010.



## Résumé

L'objectif de ce travail est de réduire l'impacte sur l'environnement et la contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité causé par l'industrie de textile et de la teinture par les colorants (méthyle orange) en utilisant la photodégradation catalytique en présence de la poudre semi-conductrice  $\text{TiO}_2$  dopé par l'oxyde de lanthane a différent pourcentage suivie d'un traitement thermique au four à  $850^\circ\text{C}$ .

L'analyse par infrarouge a montré les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondante aux différentes fonctions chimiques et l'analyse par (DRX) a montré une meilleure cristallisation.

Une série d'essais a été réalisé à fin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres (masse du catalyseur, pH de la solution, la concentration de MeO et la force ionique) sur le taux de dégradation en présence des rayons UV.

Les résultats de cette étude ont donné une meilleure dégradation (91.51% à 140 min) avec le catalyseur (4%) de  $\text{TiO}_2$  dopé au Lanthane.

**Mot clés :** catalyseur, colorant, photodégradation, rayons UV.

## Abstract

The objective of this work is to reduce the impact on the environment and the contamination of water resources, mainly in terms of the quality caused by the textile industry and the dyeing by dyes (methyl orange) using catalytic photodegradation in the presence of  $\text{TiO}_2$  semiconductor powder doped with lanthanum oxide at different percentage followed by heat treatment in an oven at  $850^\circ\text{C}$ .

The infrared analysis showed the different chemical groups that characterize the presence of the bands corresponding to the different chemical functions and the (XRD) analysis showed better crystallization.

A series of tests was carried out to demonstrate the influence of certain parameters (mass of the catalyst, pH of the solution, MeO concentration and ionic strength) on the rate of degradation in the presence of UV rays.

The results of this study gave better degradation (91.51% at 140 min) with the catalyst (4%) of  $\text{TiO}_2$  doped with lanthanum.

**Keywords:** catalyst, dye, photodegradation, UV rays.