

Mémoire de Master

Présenté par :

- ARROUDJ Louiza
- BOUALLOUCHE Liza

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

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Etude de la dégradation photo-catalytique d'un colorant textile (bleu bezacryl) sur des catalyseurs Al/TiO₂

Soutenu le : 12 Juillet 2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
AIT BRAHEM. L	chimie	Président
BRAHMI. D	chimie	Examineur
HENACHE. Z	chimie	Encadrant
KERRAMI. A	/	Encadrant

Remerciement

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la force, le courage, et la puissance d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord nous tenons à remercier Mr HANACHE Zahir encadrant de ce mémoire pour son aide et la qualité de son encadrement et le temps qu'il nous a donné durant la réalisation de ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à notre Co-encadrant Mr KERRAMI Ahmed pour avoir dirigé la partie pratique et aussi pour son aide et tous les conseils qu'il nous a donné.

Un grand merci également aux membres de jury pour avoir accepté de juger notre travail.

Enfin on adresse nos plus sincères remerciements à nos famille : parents, frères, sœurs, cousins et tous nos amis qui nous ont accompagnés, aidés encouragés et soutenus tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

On dédiés ce modeste travail :

A nos très chers parents

A toutes nos familles sans exception

A tous nos amis

Louiza et liza

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : synthèse bibliographique	
I.1. Généralité sur la catalyse.....	3
I.1.1. introduction.....	3
I.1.2. Catalyse et catalyseur	3
I.1.3. Définition de la photo-dégradation.....	4
I.1.3.1. La photo-dégradation directe.....	4
I.1.3.2. La photo-dégradation indirecte.....	4
I.1.4. La photo catalyse hétérogène	4
I.1.5. Paramètres d'influences de la photo-catalyse	5
I.1.6. Les avantages et les inconvénients de la photo-catalyse	5
I.1.6.1. Les avantages	6
I.1.6.2. Les inconvénients.....	6
I.2. Généralités sur l'adsorption.....	6
I.2.1. Principe de l'adsorption	6
I.2.2. Types adsorptions.....	7
I.2.2.1. Chimisorption.....	7
I.2.2.2. Physisorption.....	7
I.2.3. Mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	8
I.2.4. Les facteurs influençant l'adsorption.....	8
I.2.5. Application industrielles de l'adsorption	9
I.3. Généralité sur les colorants de textiles.....	10
I.3.1. Introduction.....	10
I.3.2. Les propriétés des colorants	10
I.3.3. Origine des colorants.....	11
I.3.4. Classification des colorants	11

I.3.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	12
I.3.5.1. Bioaccumulation.....	12
I.3.5.2. Toxicité des colorants.....	13
I.3.6. Méthodes de récupérations des colorants textiles.....	14
I.4. Préparation du catalyseur.....	15
I.4.1. Le dioxyde de titane.....	15
I.4.2. Propriétés physicochimie de TiO ₂	15
I.4.2.1. La structure anatase.....	17
I.4.2.2. La structure du rutile	18
I.4.2.3. La structure de la brookite.....	18
I.4.3. Champ d'application du TiO ₂	19
I.4.4. Le dopage de TiO ₂	19
I.4.4.1. Le dopage cationique avec les métaux de transition.....	20
I.4.4.2. Le dopage anionique avec les non métaux.....	20
I.4.5. Activation du TiO ₂	20
I.5. Préparation du catalyseur.....	21
I.5.1. La méthode sol-gel.....	22
I.5.1.1. Description de la méthode sol-gel.....	22
I.5.1.2 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	24
I.5.1.2.1. Les avantages.....	24
I.5.1.2.2. Les inconvénients.....	24
Conclusion.....	25

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Introduction.....	26
II.1. Protocole expérimental.....	26
II.2. Matériels utilisés.....	26
II.3. Réactifs utilisés.....	26
II.4. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs synthétisés.....	28

II.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	28
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de fourrier (IRTF).....	30
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.5. Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique	31
II.5.1. Mode opératoire.....	32
II.5.2. Courbe d'étalonnage.....	32
II.5.3. Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim).....	33
Conclusion.....	34

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	35
III.1. Analyse structurale	35
III.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	35
III.1.2 Analyse IRTF.....	36
III.1.3. Analyse MEB.....	37
III.2. La photo-dégradation de bleu bezacryl.....	39
III.2.1 Influence de différents paramètres sur l'élimination du bleu bezacryl par photo-dégradation.....	39
III.2.1.1. Influence du dopage de TiO ₂	39
III.2.1.2. Influence de la masse de TiO ₂ dopé à 1% d'Al sur la photo dégradation du colorant	40
III.2.1.3. Influence de la concentration initial du bleu bezacryl sur la photo-dégradation en présence d'une masse du catalyseur TiO ₂ dopé à 1% d'Al.....	41
III.2.2. Modélisation de la cinétique de dégradation.....	42
III.2.2.1.1. Effet de la concentration du dopage de TiO ₂	42
III.2.2.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre	42
III.2.2.1.1. Modèle de pseudo-second ordre	43
III.2.2.2. Effet de la masse du catalyseur	45
III.2.2.2.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	45

III.2.2.2.2. Modèle de pseudo-premier ordre	45
III.2.2.3. Effet de la concentration.....	47
III.2.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre	47
III.2.2.3.2. Modèle second-ordre.....	48
Conclusion	50
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques.....	53

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique.....	4
Figure I.2 : Phénomène d'adsorption.....	7
Figure I.3 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie.....	13
Figure I.4 : La poudre de dioxyde de titane.....	15
Figure I.5 : forme rutile et anatase du dioxyde de titane.....	16
Figure I.6 : Maille élémentaire de TiO ₂ anatase (Ti en bleu, O en rouge).....	17
Figure I.7 : Maille élémentaire de TiO ₂ rutile (Ti en bleu, O en rouge).....	18
Figure I.8 : La structure cristalline de la brookite.....	19
Figure I.9 : Schéma de champ d'application du TiO ₂	19
Figure I.10 : Comparaison entre le spectre solaire et le spectre d'adsorption du TiO ₂	21
Figure I.11 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	24
Figure II.1 : Structure chimique du colorant bleu bezacrl.....	28
Figure II.2 : Le spectromètre UV-visible utilisé.....	29
Figure II.3 : Appareil de la DRX.....	30
Figure II.4 : L'appareil IR.....	31
Figure II.5 : Photographie du montage utilisé pour le traitement photo-catalytique	32
Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du bleu bezacryl.....	33
Figure III.1 : Spectre DRX pour les poudres TiO ₂ pures.....	35
Figure III.2 : Spectre DRX pour les poudres de TiO ₂ dopées à différents pourcentage d'Al...36	
Figure III.3 : Spectre FTIE des poudres de TiO ₂ pures et dopées à différents pourcentages d'Al.....	38
Figure III.4 : Image MEB de Tio ₂ pur et dopé à 0.2% d'Al.....	38

Figure III.5 : Spectre EDS correspondant à TiO ₂ pur et dopé à 0.2% Al.....	38
Figure III.6 : Influence du dopage de TiO ₂	39
Figure III.7 : Influence de la masse d'Al/ TiO ₂ sur la photo-dégradation du bleu bezacryl.....	40
Figure III.8 : Influence de la concentration initiale sur la photo dégradation du bleu bezacryl GRL 300 (Al/TiO ₂ =1%, m=0.2mg).....	41
Figure III.9 : Cinétique de pseudo premier ordre d'élimination de belu bezacryl par des poudres de TiO ₂ pures et dopées à Al.....	43
Figure III.10 : cinétique de pseudo seconde ordre d'élimination de bleu bezacryl par des poudres de TiO ₂ pures et dopées à Al.....	44
Figure III.11 Cinétique de pseudo-premier ordre d'élimination de bleu bezacryl par des différentes masses de la poudre de TiO ₂ dopée a 1%.....	45
Figure III.12 : cinétique de pseudo-second ordre d'élimination de bleu bezacryl par différentes masse de la poudre de TiO ₂ dopé à 1% a d'Al.....	46
Figure III.13 : Cinétique de pseudo premier ordre d'élimination de bleu bezacryl a des différentes concentrations.....	47
Figure III.14 : Cinétique de pseudo second ordre d'élimination de bleu bezacryl a des différentes concentrations.....	48

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	11
Tableau I.2 : Représentation de classification des colorants textiles.....	12
Tableau I.3 : Différentes technique de traitement des rejets textiles.....	14
Tableau I.4 : Les propriétés de dioxyde de titane.....	17
Tableau II.1 : Caractéristiques des différents produits chimiques.....	27
Tableau II.2 : Caractéristiques du colorant bleu bezacryl.....	28
Tableau II.3 : Evolution de la concentration en fonction de l'adsorption.....	33
Tableau III.1 : coefficient de corrélation R^2	44
Tableau III.2 : Valeur de coefficient de corrélation pour les deux modèles.....	47
Tableau III.3 : Valeur de constante de vitesse et coefficients de corrélation pour les deux modèles.....	48

Liste des symboles et sigles

Liste des symboles et sigles

Les caractères :

λ_{\max}	nm	Longueur d'onde maximal
λ	nm	Longueur d'onde
A		Densité optique, nombre sans dimension
E	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$	Coefficient d'extinction molaire
I_0		Intensité du faisceau incident
I		Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon
C_0	mg/l	Concentration initiale du colorant
C_t	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
% élim		Taux d'élimination
K_1	min^{-1}	Constante de vitesse du premier ordre.
K_2	$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Constante de vitesse du second ordre
m	g	Masse de solide
R^2		Coefficient de corrélation
t	min	Temps de contact
L	nm	Taille des cristallites
H	J.s	Constante de Planck
ν	Hz	Fréquence
C	m/s	Vitesse de la lumière
%		Pourcentage
° C		Degré Celsius

Sigles :

Alcovel : l'Entreprise algérienne des cotonnades et velours

Liste des symboles et sigles

MEB : microscopie électronique à balayage

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

UV : ultra – Violet

min : minutes

mg : milligramme

nm : nanomètre

cm : centimètre

t : temps

Al : aluminium

POA : processus d'oxydation avancé

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [1].

La pollution des eaux et 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 [1].

Dans le milieu aquatique, l'augmentation des activités industrielles implique toujours une forte pression. La pollution de ce milieu par les produits chimiques est due à un manque ou une insuffisance de systèmes de traitement [2]. L'un de ces processus d'oxydation avancé (POA) est la photo-catalyse hétérogène qui repose sur l'excitation par la lumière ultra-violette d'un semi-conducteur tel que le dioxyde de titane [3].

En se basant sur ce principe, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par la méthode sol-gel d'une poudre semi-conductrice de dioxyde de Titane (TiO_2) dopée par l'Aluminium et son application à la dégradation d'un colorant textile.

Afin d'étudier la dégradation d'un colorant textile basique par photo-catalyse hétérogène. Le bleu bezacryl est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV-Visible. L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre contient une revue bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions sur : la catalyse, l'adsorption, les colorants textiles, les classifications des colorants, leurs impacts sur l'environnement et sur la santé humaine ainsi que leurs toxicité.

Le deuxième chapitre expose l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel et produits utilisés pour la réalisation de ce travail. Cette partie nous résume les propriétés du semi-conducteur (le dioxyde de titane) et ses formes cristallines, les techniques de caractérisation (IR, DRX, MEB) ainsi que la description du protocole expérimentale de photo-dégradation du colorant textile étudié.

Le troisième chapitre, on y présente les résultats et leurs discussions qui concernent :

- ❖ La caractérisation des poudres de TiO_2 pure et dopées à l'Aluminium (Al) par DRX, IRTF, MEB
- ❖ Etude de la dégradation photo-catalytique hétérogène du bleu bezacryl.
- ❖ Modélisation de la cinétique de dégradation du bleu bezacryl.

A la fin de ce chapitre, nous avons fait une conclusion générale résumant tous les résultats obtenus.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur la catalyse

I.1.1. Introduction

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début XIX^{ème} siècle. En 1835, J.J. Berzelius (1779-1848) a introduit le nom "catalyse", issue des noms grecs : lysein (casser) et kata (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques a par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesures des vitesses des réactions et avec les travaux d'Arrhenius [4,5]. La catalyse a connu un développement considérable, la première application industrielle fut la synthèse de l'ammoniaque en 1910. (Haber, 1868 – 1934, prix de Nobel en 1919). [6]. Dans le Domain pétrolier, la première unité catalytique apparaît vers 1927 (Hydrogénation) puis est suivi des procédés de craquage catalytique, d'alkylation aliphatique, d'hydrogénation et finalement de reformage catalytique (platforming, UPO, 1950). [7]

I.1.2. Catalyse et catalyseur

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intact à l'issue de celle-ci, cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètre jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

- L'activité.
- La sélectivité.
- La stabilité.

I.1.3. Définition de la photo-dégradation

Deux types de dégradation photo-catalytique des composés organiques dans l'environnement sont envisagés (direct et indirect).

I.1.3.1. La photo-dégradation directe

La photo-dégradation directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. La présence d'au moins un groupement chromophore est nécessaire. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon.

I.1.3.2. La photo-dégradation indirecte

La photo-dégradation indirecte est la dégradation influencée par la présence de certains composés qui existent généralement dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives [8]. Ils absorbent eux-mêmes la lumière et transmettent ensuite l'excédent de leur énergie à la molécule polluante. Deux types de photo-dégradation indirecte peuvent être envisagés :

- Photo-catalyse homogène.
- Photo-catalyse hétérogène.

I.1.4. La photo catalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène repose sur un processus de photo-excitation d'un semi-conducteur solide qui entraîne la génération d'espèces radicalaires en présence d'eau et de dioxygène. Le semi-conducteur est choisi pour sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires.

Le mécanisme de la photo catalyse hétérogène peut se décomposer en plusieurs étapes :

- La photo- excitation.
- Le transfert de charges.
- La production d'espèces radicalaires.

- La photo dégradation.

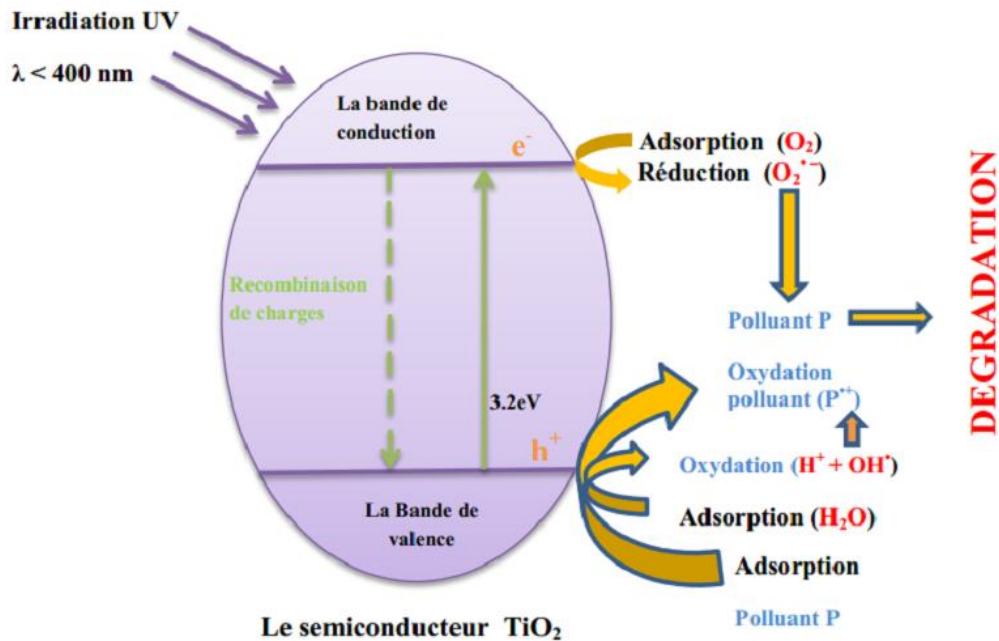


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique

I.1.5. Paramètres d'influences de la photo catalyse

L'efficacité du procédé de photo-catalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres

- ❖ La concentration initiale du polluant.
- ❖ Le pH.
- ❖ Le flux lumineux.
- ❖ La cristallinité du catalyseur.
- ❖ La taille des particules.
- ❖ Effet de la surface spécifique et la taille des particules.
- ❖ La longueur d'onde des photons.
- ❖ Effet de l'oxygène dissous et des accepteurs d'électrons.
- ❖ La température.

I.1.6. Les avantages et les inconvénients de la photo-catalyse

I.1.6.1. Les avantages

Les avantages de la catalyse hétérogène réside, entre autres, dans la facilité de récupérer le catalyseur pour le réutiliser. Il y a d'autres avantages parmi lesquels on peut citer:

- ❖ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ❖ Minéralisation total possible : formation de H₂O et CO₂ et d'autres espèces.
- ❖ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ❖ Le catalyseur utilise non toxique, actif sous différentes formes physiques.
- ❖ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ❖ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

I.1.6.2. Les inconvénients

Parmi les inconvénients de la photo-catalyse, on trouve :

- ❖ Limitation par le transfert de masse.
- ❖ Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- ❖ Colmatage des filters.
- ❖ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.

I.2. Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Principe de l'adsorption

Le mot de l'adsorption a été proposé au début du 20^{ème} siècle par le physico-chimiste American 'Langmuir' pour désigner une adsorption des molécules d'un fluide en surface d'un solide, sans pénétration dans la structure même de solide. L'adsorption peut considérer d'une manière plus simple. Comme une augmentation de la concentration d'une substance à l'interface solide liquide. Ce phénomène ne devient mesurable qu'à partir d'une modification de la composition du milieu réactionnel que lorsque le solide présente une grande interface avec le fluide avec lequel il est en contact : c'est le cas de solides qui possèdent une totale grande surface spécifique. Celle-ci définit la surface par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes ou aux molécules (c'est l'étendue de l'interface d'un gramme de solide).

La fixation de ces molécules provient de l'établissement de liaisons type Van Der Wales entre le solide et les molécules. [9]

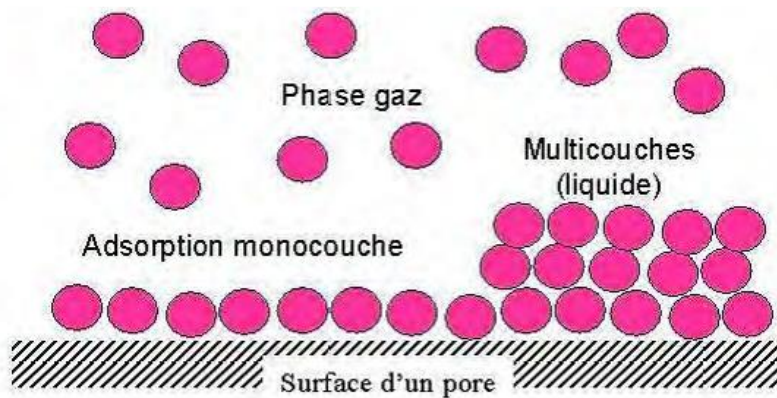


Figure I.2 : Phénomène d'adsorption

I.2.2. Types d'adsorption

Selon les forces intervenantes entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption on distingue :

I.2.2.1. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction, environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

I.2.2.2. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant est du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité. [10]

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique. L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol. [10]

I.2.3. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [11].

Ce processus se déroule en quatre étapes :

- **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (par convection ou diffusion). Cette étape est très rapide.
- **2ème étape** : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3ème étape** : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
3a : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
3b : à l'état libre, par diffusion de pore.
- **4ème étape** : adsorption dans micropore. Etape très rapide.

I.2.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs, liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires [12-14].

a. Facteurs liés à l'adsorbant

- La nature des groupements fonctionnels.
- La surface spécifique.
- La distribution des diamètres des pores.

- La masse de l'adsorbant.

b. Facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat.
- La polarité.
- La masse molaire.
- La taille des particules.

c. Facteurs liés aux conditions opératoires

- Le pH.
- La température du milieu.
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.2.5. Application industrielle de l'adsorption

La méthode de l'adsorption est une méthode très utilisable dans tous les domaines industriels pour la purification, l'extraction et le traitement des solutions comme suivant :

- Traitement des eaux ;
- Raffinage des produits pétroliers ;
- Traitement des gaz ;
- Dés humidification et la désodorisation de l'air ;
- Dessiccation de produits organiques industriels ;

I.3. Généralités sur les colorants de textiles**I.3.1. Introduction**

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement

rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [15]. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie-biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants [16].

I.3.2. Les propriétés des colorants

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est bleu s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur bleu.

a). Chromophores : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

b). Auxochromes : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption [17].

Les groupements chromophores et auxochromes sont regroupés dans le tableau (I.1).

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

I.3.3. Origine des colorants

Tous les colorants sont issus de 5 matières premières fondamentales, benzène, toluène, Xylène, naphthalène et anthracène, initialement toutes extraites de la houille [18]. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [19].

I.3.4. Classification des colorants textiles

On peut classer les colorants selon deux points de vue différents :

- ❖ **Chimique** : qui intéresse surtout le fabricant de matière colorante.
- ❖ **Tinctoriale** : par domaine d'application ; utilisé par le teinturier (textiles, papier, cuir, matières plastique, etc)

Tableau I.2 : représentation de classification des colorants textiles [20]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques	Les colorants acides (anioniques)
Les colorants anthraquinonique	Les colorants basiques (cationiques)
Les colorant indigoïdes	Les colorants directs
Les colorants xanthe	Les colorants à mordants
Les phtalocyanines	Les colorants disperses
Les colorants nitres et nitroses	Les colorants réactifs
Les colorants triphénylméthanés	Les colorants à cuve

I.3.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/l). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [21]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.3.5.1. 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 aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

I.3.5.2. Toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La toxicité des colorants vient de l'ignorance des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffère d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [22] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme/ou rhinite d'origine professionnelle.

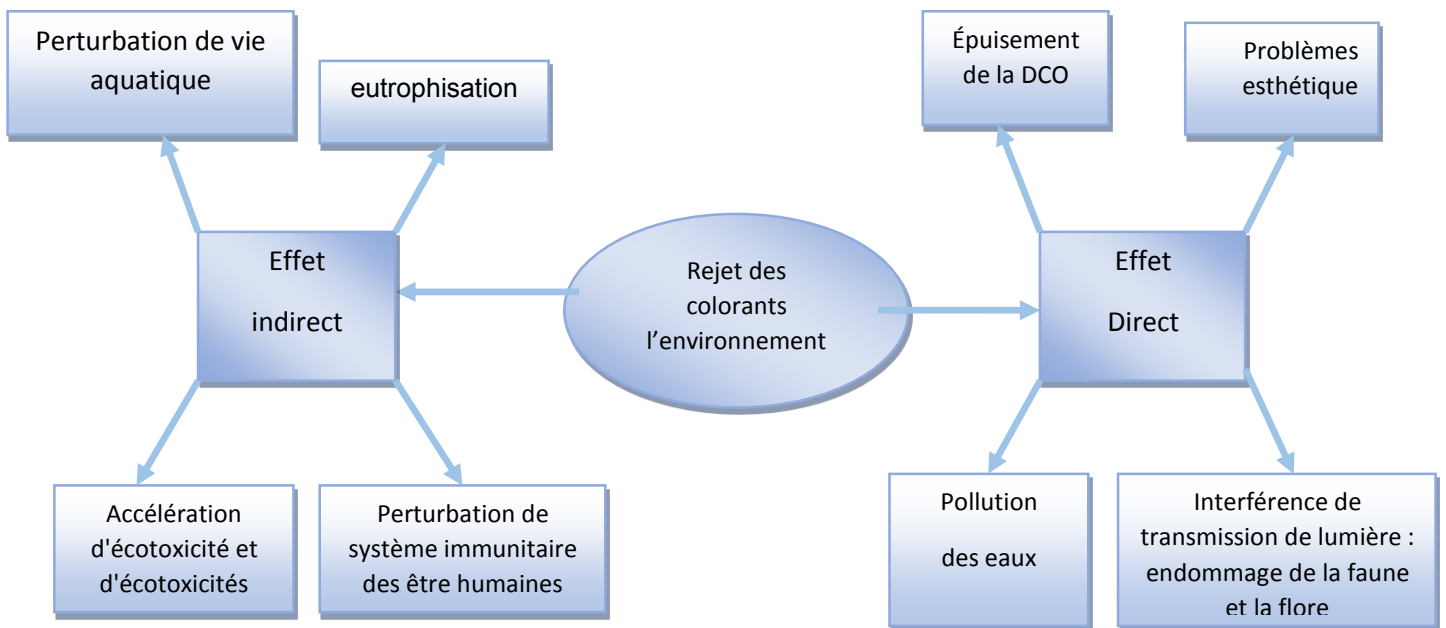


Figure I.3 : représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [22]

I.3.6. Méthodes de récupération des colorants textiles

Des exigences rigoureuses pour le traitement d'effluents contenant des colorants textiles, ont conduit à la recherche de molécules moins coûteuses pour réduire leurs quantités dans les rejets. Ces techniques sont actuellement bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et souvent appliquées à grande échelle incluant les méthodes de traitement physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Ces méthodes sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des colorants issus en majorité des rejets industriels [23].

Le tableau suivant résume ces techniques de traitement.

Tableau I.3 : Différentes technique de traitement des rejets textiles

Technique de traitement des rejets textiles		
Procédés physiques	Adsorption	Charbon actif Zéolithe Fibres
	Techniques membranaires	Microfiltration - Ultrafiltration - Nanofiltration - Osmose
Procédés chimiques	Hydrogénation catalytique	-NaHPO ₄ 2H ₂ O
	Techniques d'oxydations avancées	- H ₂ O ₂ - Ozonation - Photocatalyse
Procédés physico-chimiques	Coagulation-floculation	
	Electrocoagulation	
Procédés biologiques	Traitement anaérobie	
	Traitement aérobie	-RDS -RMS

I.4. Présentation du catalyseur

I.4.1. Le dioxyde de titane

Le titane est un métal, donc par définition est un corps simple réduit, son oxyde habituel est chimiquement parlant de TiO_2 qui est l'un des matériaux les plus usités dans notre vie de tous les jours. Le dioxyde de titane représente 70 % du volume total de la production mondiale de pigment, il est largement utilisé comme agent blanchissant et opacifiant dans les produits tels que la peinture, le plastique, le papier, l'encre, les aliments...etc [24].



Figure I.4 La poudre de Dioxyde de Titan

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photo dégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, son prix peu élevé et son caractère inoffensif sont les atouts de ce matériau.

I.4.2. Propriétés physicochimie de TiO_2

Il possède trois formes cristallines : rutile, anatase, et brookite. À l'état naturel, il est combiné à d'autres oxydes. L'anatase et le rutile sont les deux formes métastables de dioxyde de titane. La transformation d'une phase à l'autre se fait à une température proche de 600°C et l'anatase est la forme la plus photo active des trois formes.

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdre TiO_6 et d'un cation Ti^{4+} entouré par six atomes d'oxygènes (figure I.5). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement

des octaèdres et leurs distorsions. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile.

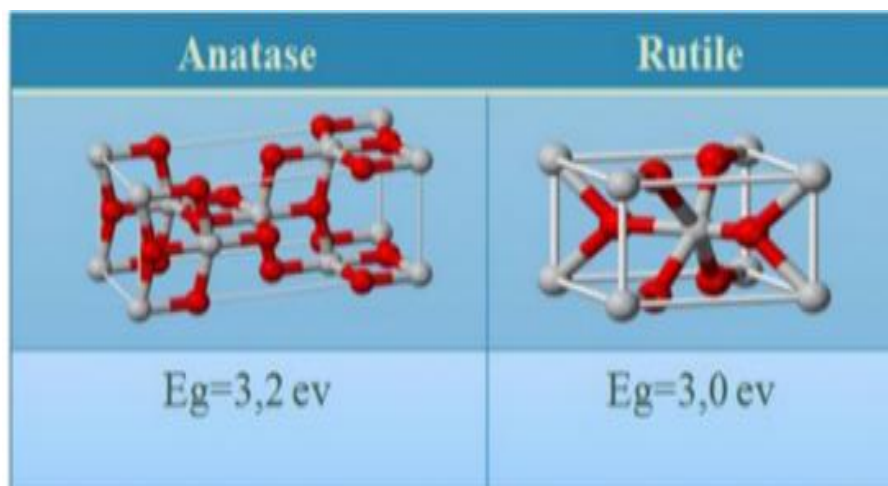


Figure I.5 : Forme rutile et anatase du dioxyde de titane

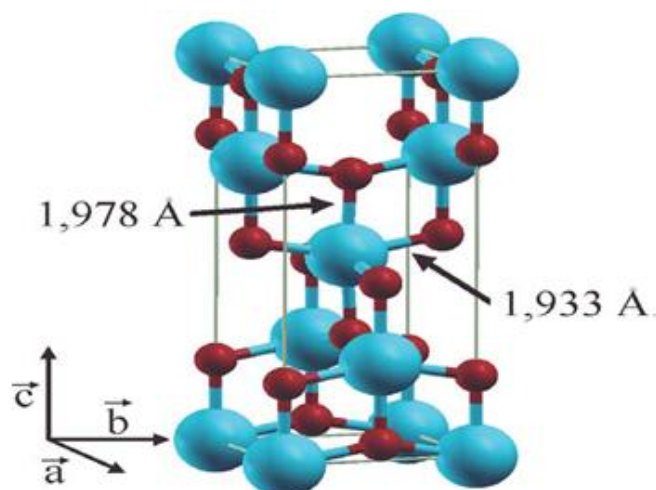
La brookite a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes, la comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures (Tableau I.4) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile >brookite>anatase.

Tableau I.4 : les propriétés de dioxyde de titane

Nom	Dioxyde de titane TiO ₂		
Masse molaire g/mol	79,89		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	Orthorhombique
a (Å)	3.7642	4.5845	9.184
b (Å)			5.447
c (Å)	9.5146	2.9533	5.145
Densité	3.89	4.27	4.12
Volume du TiO ₂ Massif	34.1	31	32.2

I.4.2.1. La Structure anatase

C'est un minéral tétragonal, possédant une densité théorique de 3.893 g/cm³, son indice de réfraction est compris entre 2.55 et 2.75. Chauffé au-delà de 700 °C, il se transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile, les octaèdres y ont été déformés. [24]

**Figure I.6** : Maille élémentaire de TiO₂ Anatase (Ti en bleu, O en rouge)

I.4.2.2. La structure du rutile

Dans le cas du rutile, les cations Ti^{4+} occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par six anions O^{2-} . Les octaèdres d'oxygène TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1.95 \AA pour la liaison Ti-O et de 2.9 et 4.5 \AA pour les liaisons Ti-Ti [24]. C'est la forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires.

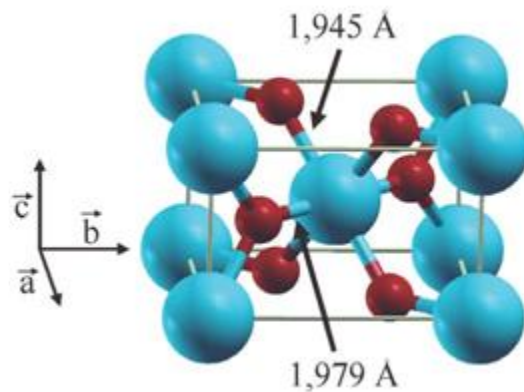


Figure I.7 : Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en bleu, O en rouge)

I.4.2.3. La structure de la brookite

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires à celles des autres structures. Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C , la brookite se transforme en rutile. La brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer le brookite pur au laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile. [24]

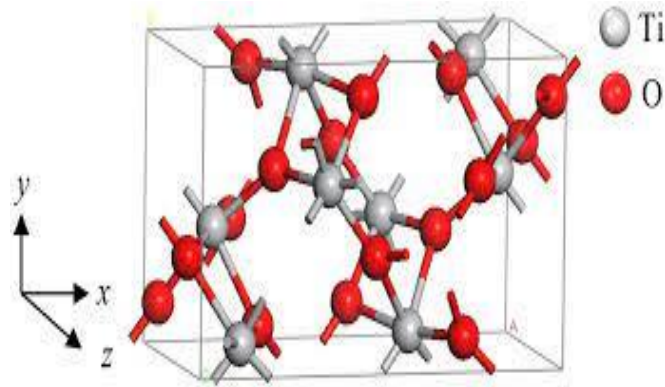


Figure I.8 : La structure cristalline de la brookite

I.4.3. Champ d'application du TiO₂

La figure (I.9) donne le champ d'application du TiO₂

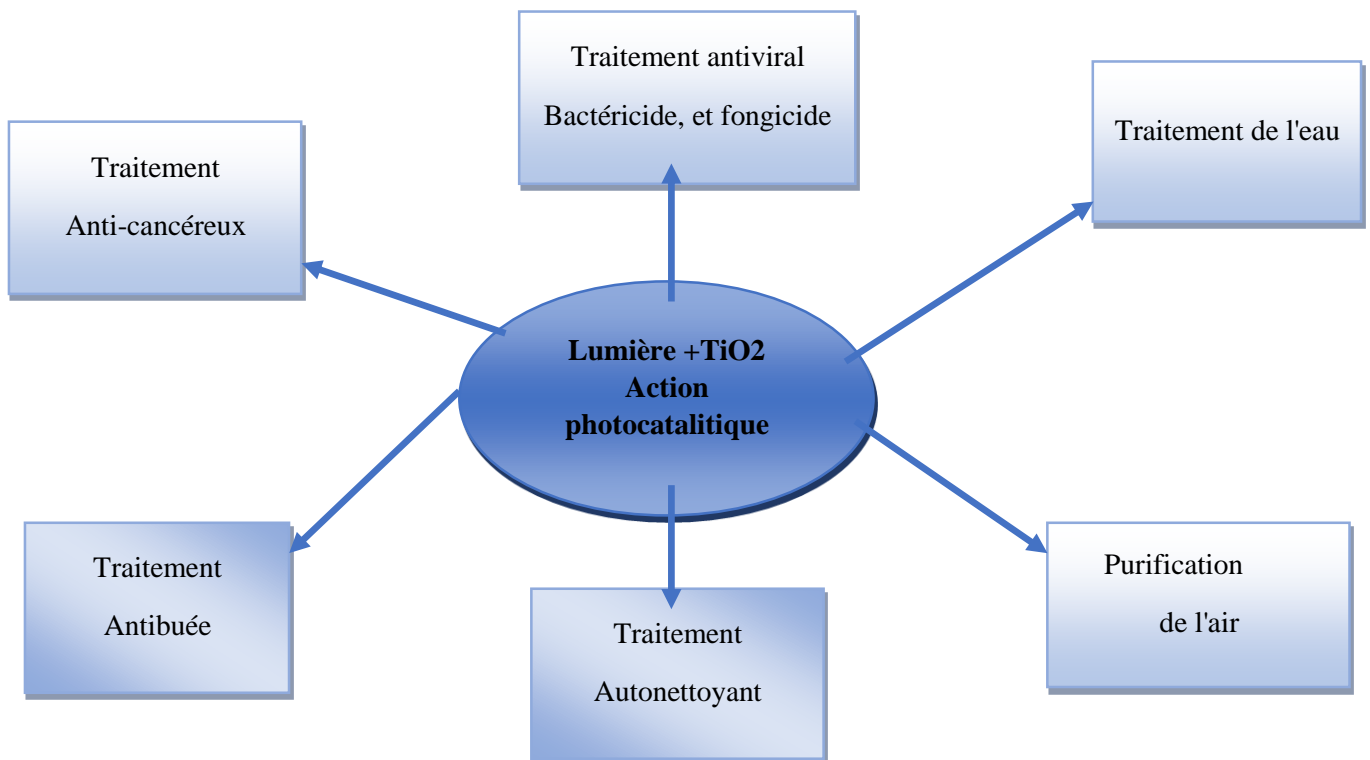


Figure I.9 : Schéma de champs d'application du TiO₂

I.4.4. Le dopage de TiO₂

Le dioxyde de titane peut être utilisé 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 photo activité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants qui peuvent influencer les propriétés des matériaux extrinsèques

(dopés) sont : La méthode de synthèse, la concentration en impuretés et le traitement thermique. Le dopage de TiO₂ 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 .

I.4.4.1. Le dopage cationique avec les métaux de transition

Le dopage de TiO₂ avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (III), zirconium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène et argent. [25] Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs, plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite et augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [25-27].

I.4.4.2. Le dopage anionique avec les non métaux

Le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [25,30] en utilisant de l'azote. En 2001 d'autres travaux ont été réalisés par Asahi et al. [29] qui ont rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage avec de l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. Lors du dopage anionique, les ions O²⁻ sont remplacés par des atomes non métalliques. L'insertion des hétéroatomes tels que : B, C, N, O, F, S, Cl, et Br, a largement été étudiée dans la littérature [28]. Le point commun entre ces différents dopants est leur pouvoir de diminuer la largeur de la bande interdite en introduisant des niveaux localisés proches de la bande de conduction ou la bande de valence. [31,25]

I.4.5. Activation du TiO₂

Pour que la réaction photo-catalytique soit amorcée, il convient d'exciter le semi-conducteur par un rayonnement d'énergie suffisante, c'est à dire supérieure à la largeur de sa bande interdite, respectivement de 3.2 et 3.0 eV pour le TiO₂ sous sa forme anatase et rutile. A partir de ces valeurs, il est alors possible de calculer la longueur d'onde maximale d'excitation du semi-conducteur via la relation de Planck (1).

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (1)$$

Avec:

- h : constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s) ;
- c : vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s) ;
- λ : Longueur d'onde de la radiation (nm) ;
- ν : fréquence de la radiation (Hz).

La largeur de la bande interdite du dioxyde de titane pour les formes rutile et anatase sont respectivement de 3 et 3.2 eV. Le spectre d'absorption du TiO_2 (figure I.10) montre que l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV et chute brutalement vers 400nm. Il est possible d'opérer la photo-catalyse avec TiO_2 activé par de la lumière solaire [32], cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le TiO_2 et donc utilisable pour la photo-catalyse avec TiO_2 .

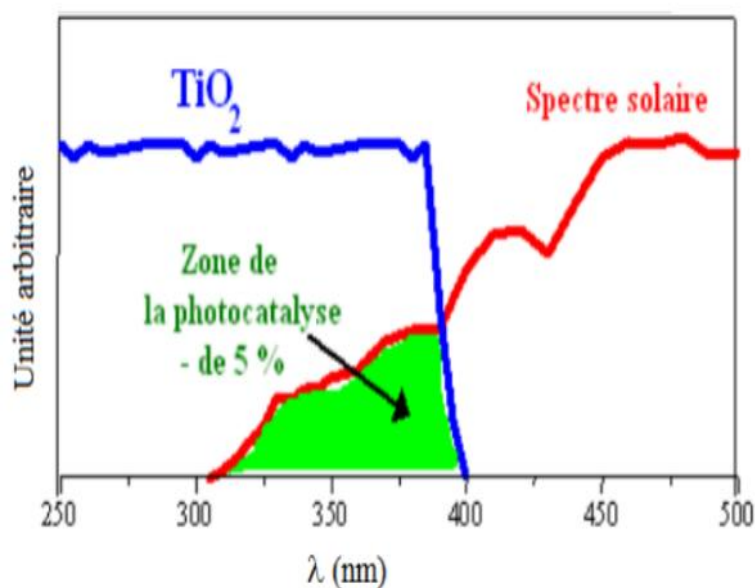


Figure I.10 : Comparaison entre le spectre solaire et le spectre d'absorption du TiO_2

I.5. Préparation du catalyseur

La poudre de dioxyde de titane TiO_2 (figure I.4) utilisée lors de cette étude a été synthétisée par la méthode sol-gel.

I.5.1. La méthode sol-gel

Les échantillons étudiés dans ce travail sont élaborés par la méthode sol-gel car elle est plus simple et parmi les plus performantes en terme de qualité de couche et de son moindre coût de revient.

Pour cela un peu plus de détails sont donnés ici concernant cette technique.

I.5.1.1. Description de la méthode sol-gel

La réaction sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse condensation des précurseurs, principalement des alcoxydes $M(OR)_4$ dans lesquels l'atome métallique est entouré des groupements alkyles simples (méthyle, éthyle) [33-34]. D'autres auteurs définissent le procédé sol-gel comme une méthode de production des matériaux dispersés par croissance d'oxopolymères dans une solution. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : Organique et inorganique [35- 36].

- ❖ **Voie inorganique ou colloïdale** : Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toute fois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ **Voie métallo-organique ou polymérique** : Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un bon contrôle de la granulométrie [34].

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du «gel».

➤ La synthèse du «sol»

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un «sol» se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol» par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé «gel».

➤ **La formation du «gel» :**

Un gel est un système où les molécules de solvant (eau, alcool) se coincées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcojel.

➤ **Le séchage :**

En évacuant le solvant en dehors du réseau polymérique par le biais d'une étape de séchage du «gel», on obtient un matériau solide. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permet l'élimination de H₂O et de l'alcool. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux [37]. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents:

•**Xérogel** : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

•**Aérogel** : Séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un «aérogel», structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un «xérogel».

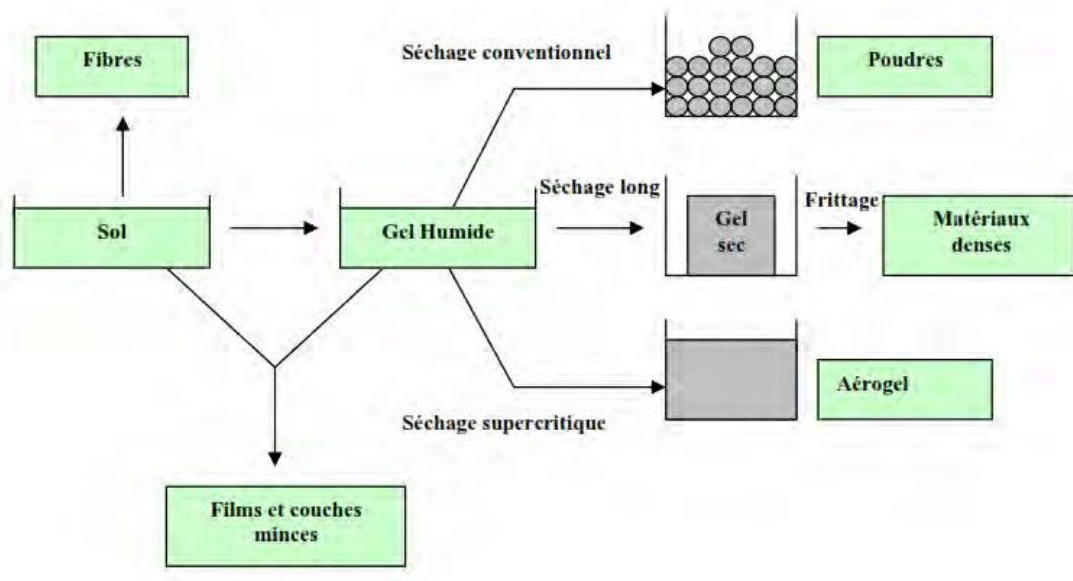


Figure I.11 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel

I.5.1.2. Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

I.5.1.2.1. Les avantages

Parmi ces avantages nous pouvons citer :

- ❖ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ❖ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ❖ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ❖ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

I.5.1.2.2. Les inconvénients

Des obstacles viennent cependant altérer, dans une certaine mesure, le développement du procédé sol-gel, nous citons :

- ❖ Le prix élevé des alkoxydes.

- ❖ Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- ❖ Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- ❖ Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.

Conclusion

L'examen de cet aperçu bibliographique sur la catalyse, l'adsorption, et les colorants textiles nous amène aux constatations suivantes :

- Type de dégradation photo-catalytique des composés organiques dans l'environnement.
- Principe et différentes applications de la photo-catalyse hétérogène.
- Type, processus et utilisation du phénomène d'adsorption dans l'industrie.
- Le déversement de ces colorants en milieu aquatique sans aucun traitement approprié entraîne des changements indésirables dans le milieu récepteur.
- Les colorants engendrent une pollution esthétique du fait de leur aspect tinctorial et une pollution chimique, étant donné leur dégradation dans le milieu aquatique.

Il en ressort, que le traitement de ces effluents colorés s'impose. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude, et le procédé de traitement adopté est la photo-catalyse. La méthode expérimentale étudiée est représentée dans le chapitre II.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du catalyseur, matériels, et les produits chimiques utilisés dans le cadre de cette étude, et à l'exposition de différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les différents catalyseurs élaborés ainsi que la méthode de mise en œuvre expérimentale de dégradation de colorant bleu bezacryl (la photo-catalyse), objet de ce travail. Les expériences photo-catalytiques ont été réalisées au laboratoire 11, au bloc de génie des procédés de l'université de Bejaia en utilisant l'irradiation UV à une longueur d'onde de 610 nm.

II.1. Protocole expérimental

Un précurseur de tétraéthyl-orthotitanate ((C₂ H₅ O) Ti)₄. (Merk 95%) a été dissous dans une solution contenant de l'éthanol, de l'eau et de l'acide nitrique (HNO₃ Biochem 69%). La solution a été agitée pendant 1 heure. Et après 24 heures, celle-ci a été séchée à 100 °C sous agitation à l'air, la poudre obtenue était amorphe. Un sol de TiO₂ dopé par l'aluminium est préparé en suivant la même procédure que celle décrite ci-dessus. La seule différence est l'ajout de nitrate d'aluminium dans une solution de TiO₂ sol. Les poudres obtenues sont ensuite calcinées à 600 °C pendant une heure.

II.2. Matériel utilisés

- **Balance :** Les pesées ont été réalisées sur une BALANCE analytique à 4 chiffres de marque VEUX de précision ±0,0001g.
- **Plaque chauffante :** Le chauffage et l'agitation des solutions ont été faits par des plaques chauffantes à agitation HEIDOLPH.
- **Four :** Les traitements thermiques des poudres semi-conductrices ont été réalisés dans un four de marque SELECT-HORN, muni d'un système de contrôle de température.

Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffés directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de 10°C/min en un palier de 1h à la température finale de 600°C.

II.3 Réactifs utilisés

Les produits chimiques employés pour la synthèse des différents catalyseurs ainsi que leurs propriétés sont récapitulés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents produits chimiques

Produits	Marque	Caractéristique
tétraéthyl-orthotitanate (C ₂ H ₅ O) Ti ₄	Sigma Aldrich	Masse Molaire : 228.11 g/mol Densité : 1.1 g/m ³ Pureté : 95%
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	Sigma Aldrich	Masse Molaire : 46,07 g/mol Densité : 789 kg/m ³ Pureté : 96%
hydroxyde de sodium (NaOH)	Sigma Aldrich	Masse Molaire : 39, 997 g/mol Pureté : 98-100% Densité : 2.13g/ cm ³
Dioxyde de titane (TiO ₂)	Sigma Aldrich	Masse Molaire : 79, 866 g/mol Densité : 4,23 g/cm ³ Pureté 99%
Acide nitrique (HNO ₃)	BIOCHEM	Masse Molaire : 63, 01 g/mol Densité : 1,41 g/cm ³ Pureté : 69%
Acide chlorhydrique (HCl)	BIOCHEM	Masse Molaire : 36, 46 g/mol Densité : 1.19g/ cm ³ Pureté : 36.5-38%
nitrate d'aluminium (Al/NO ₃) ₃	Merk	Masse molaire : 375.134g/mol La densité : 1.72 g/cm ³ Pureté : 95%

Adsorbant (TiO₂)

Le dioxyde de titane est de couleur blanche est composé d'oxygène et de titane de :

- ❖ Formule chimique : TiO₂.
- ❖ Densité : 4.23 g/cm³.
- ❖ Masse molaire : 79.866 g/mol.
- ❖ Point de fusion : 1843°C.

Adsorbat

Le colorant utilisé dans cette étude est le BLEU BEZACRYL GRL300. Il a été fourni par l'entreprise algérienne des cotonnades et velours (ALCOVEL) de Akbou (Bejaïa). On le prépare comme suit :

Une solution mère de 1g/l a été préparée en dissolvant 1g de colorant dans un litre d'eau distillée. Les solutions colorées de différentes concentrations, utilisées dans cette étude ont été préparées en procédant par dilution à l'aide de l'eau distillée.

Le bleu bezacryl qui appartient à la famille des colorants textiles basiques. Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau (II.2) et sa structure chimique est la suivante :

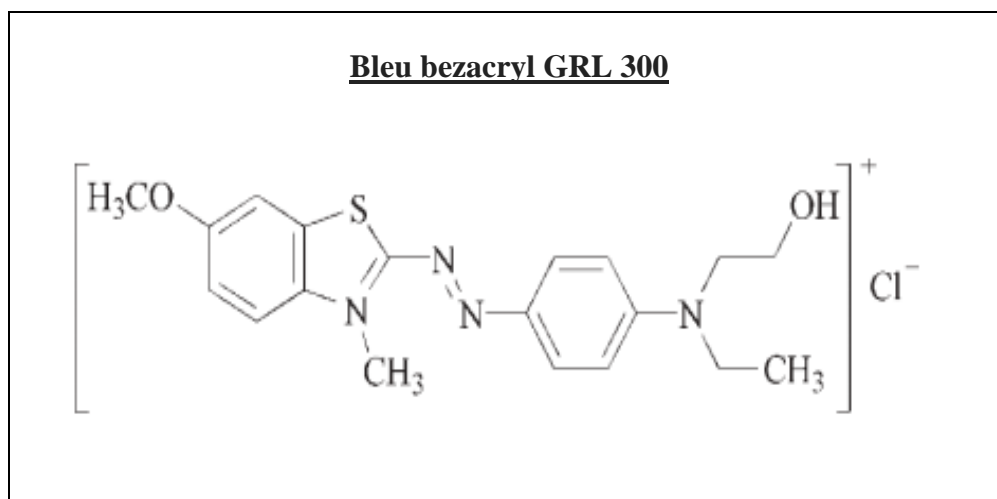


Figure II.1 : Structure chimique du colorant textile bleu bezacryl

Tableau II.2 : Caractéristiques du colorant bleu bezacryl

Colorant	Nom Commercial	Formule brute	Masse molaire	λ_{\max}	Fournisseur
Base bleu 41	Bleu bezacryl GRL 300	$C_{19}H_{23}N_4O_2S$	482.57364	610	Alcovel

II.4. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs synthétisés

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser les poudres synthétisées à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la méthode MEB pour la détermination de la morphologie.

II.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie est une méthode analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'adsorption d'une substance chimique donnée lorsque celle-ci est capable d'adsorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm-800nm. Le Spectrophotomètre UV-Visible utilisé est un appareil de marque UV- min 1800 SHIMADZU. Comme la montre la figure (II.2).



Figure II.2 : Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé

➤ Loi d'absorption de la lumière, Loi de Beer-Lambert

Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

- I_0 : L'intensité de la lumière incidente

- **I** : L'intensité lumineuse transmise
- **C** : la concentration des espèces absorbantes
- **ϵ** : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée.
- **Λ** : longueur du trajet optique (en cm).

II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre à rayons X à anode tournant de 9 kW Rigaku Smartlab, en utilisant la longueur d'onde Cu K α (1.5406 Å) la géométrie de la flexion. L'échantillon était intentionnellement désorienté à 2° comme présenté sur figure II.3.



Figure II.3 : Appareil de la DRX

II.4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Les spectres des échantillons analysés ont été obtenus grâce à un spectromètre NICOLET FTRI 8700S, (figure II.4) dans une plage allant de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons préparés après broyage et mélange intime avec une poudre de KBr.

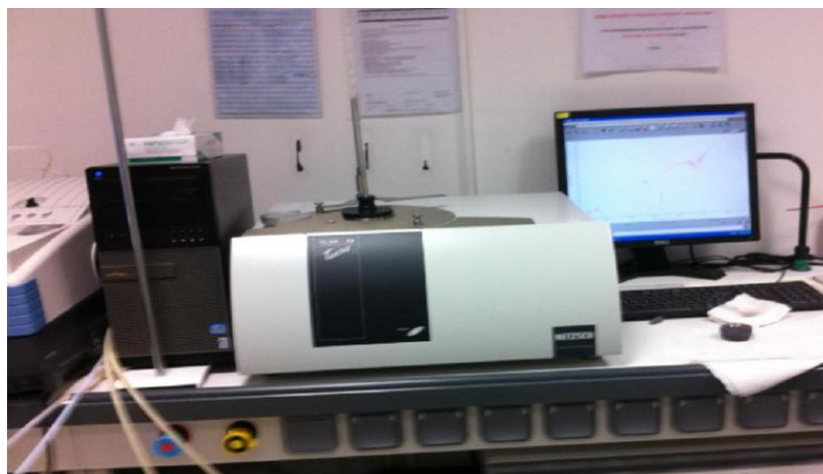


Figure II.4 : L'appareil de l'IR

II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Les observations à la microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope de type Quanta 200. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive.

II.5. Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique

Le dispositif utilisé pour le traitement photo-catalytique est une cellule cubique à doubles parois en PVC. Il se compose d'un agitateur magnétique, d'une lampe UV 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.



Figure II.5 : Photographie du montage utilisé pour le traitement photo catalytique

II.5.1. Mode opératoire

Une masse de $m = 0,2$ mg de chaque catalyseur (TiO_2 pur et dopé à différents pourcentages de Al) est introduite dans 2 ml d'une solution contenant du colorant bleu bezacryl à la concentration initiale C_i dans un réservoir de quartz. Le mélange hétérogène restant sous agitation est irradié avec de la lumière UV avec un filtre coupe (= 610 nm) en utilisant une lampe à lumière ultraviolette (Spot Light Source 300-450 nm, L9588-01, Hamamatsu, Japon). À différentes durées d'exposition (5, 10, 15, 20, 25 et 30 minutes), les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre 39919.FUB / 10. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le λ_{max} est déterminé après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant. Les résultats de concentration résiduelle du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse.

II.5.2. Courbe d'étalonnage

La mesure de la longueur d'onde maximale a été faite avec une solution de concentration 5mg/l en colorant : le résultat obtenu est 610nm (figure II.6).

A partir de la solution mère du colorant textile (bleu bezacryl) de concentration 1g/l, nous avons préparé une série de solutions de concentrations allant de 5 à 15mg/l avec un pas

de 2.5 mg/l. Celles-ci sont par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons ainsi établi la droite d'étalonnage représentant la densité optique du colorant en fonction de la concentration C obéissant à la loi de Beer Lambert. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure (II.6).

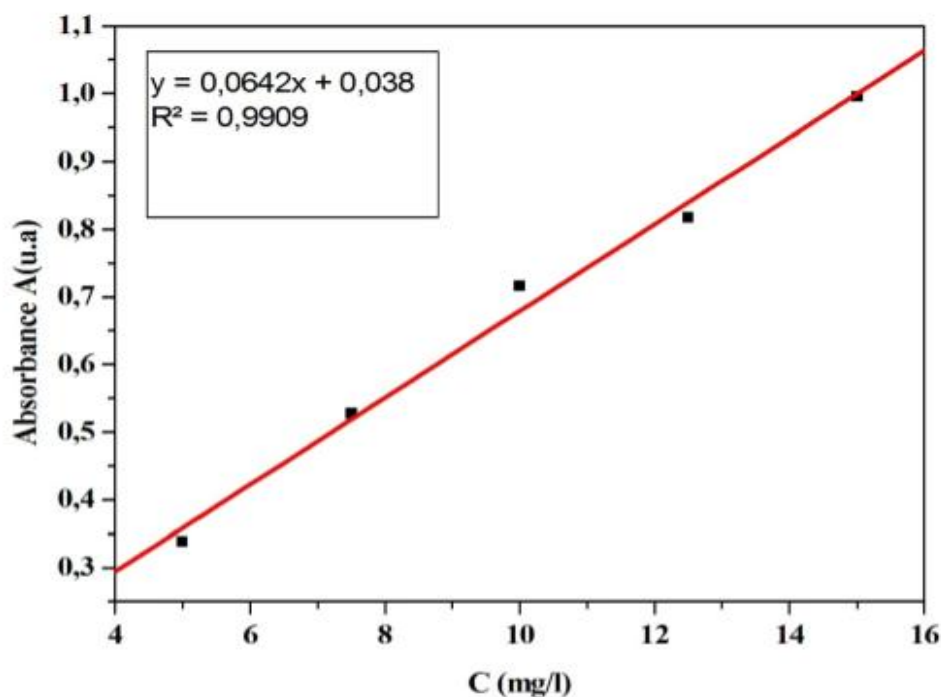


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du bleu bezacryl ($\lambda_{\max} = 610$)

Tableau II.3 : Évolution de la concentration en fonction de l'absorption

C_0 (mg/l)	5	7,5	10	12,5	15
A	0,339	0,528	0,717	0,818	0,996

II.5.3. Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim)

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

$$\text{Taux}\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$

Avec :

- C_0 : concentration initiale de la solution en colorant.
- C_t : concentration de la solution en colorant à l'instant.

Conclusion

Les techniques de caractérisation utilisées au cours de préparation de ce mémoire nous ont permis de mener une étude détaillée des propriétés physicochimiques, morphologiques et structurales. Les résultats de ces caractérisations sont donnés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation des poudres synthétisés ainsi les résultats de la photo-dégradation du colorant bleu bezacryl en présence de TiO₂. Ces résultats sont évidemment accompagnés d'interprétations et de discussions. Les facteurs influençant la photo-dégradation (concentration initiale du polluant, dopage du catalyseur et la masse du catalyseur) souvent responsables de la dégradation de polluants présents en phase liquide sont examinés.

La connaissance de ces facteurs et leur effet sur le phénomène en question permet généralement d'expliquer les propriétés du catalyseur et de prévoir la dégradation du polluant.

III.1. Analyse structurale

III.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons x DRX

La caractérisation structurale des nanoparticules de TiO₂ a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X, la figure (III.1) montre les spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules de TiO₂ élaborées par la méthode sol gel. L'angle 2θ balayé se situe entre 20° et 80°.

Les figures III.1 et III.2 montrent les diagrammes DRX des poudres de TiO₂ pures et dopées avec l'Aluminium. La transformation de phase anatase-rutile diffère entre les échantillons de TiO₂ pur et de TiO₂ dopés (Figure III.2). On constate que dans l'échantillon de TiO₂ pur, la phase rutile est la phase prédominante (Figure III.1). Après dopage avec Al, on voit une diminution de l'intensité des pics et l'apparition de quelques pics de la phase anatase pour une concentration du dopage de 1.5%, tandis qu'aucun pic de diffraction dû au métal d'Al n'est apparu suggérant ainsi que les particules métalliques sont bien dispersées sur la surface de TiO₂ ou sont présentes en trop faible quantité [38].

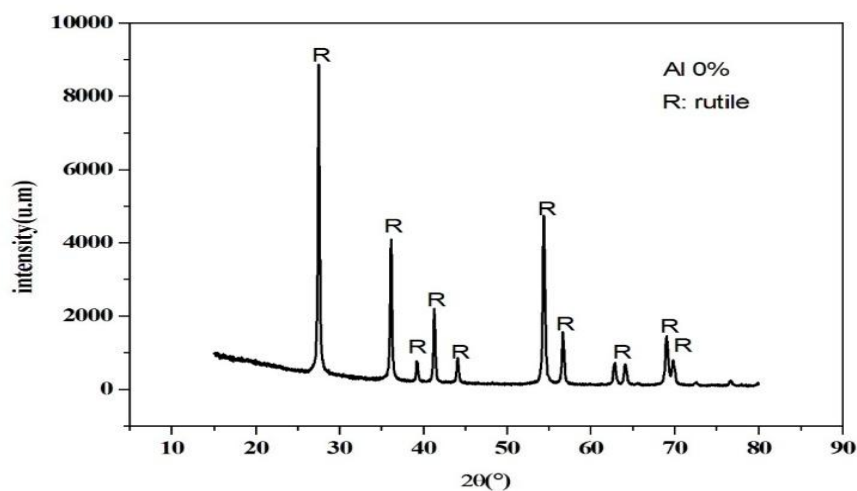


Figure III.1 : Spectre DRX pour la nano poudre TiO₂ pure

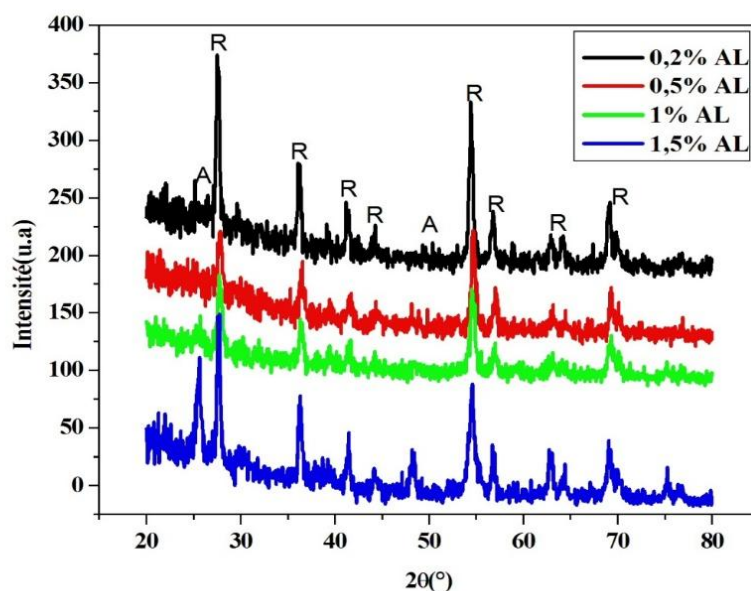


Figure III.2 : Spectres DRX pour la nano poudre de TiO₂ dopée à différentes concentrations d'Al

III.1.2. Analyse IRTF :

Les poudres de TiO₂ pure et dopées à 0.2%, 0.5%,1% et 1.5% d'Al ont été analysées par la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les différentes liaisons existantes dans les poudres que nous avons préparées. Les spectres IRTF sont représentés sur la figure (III.3).

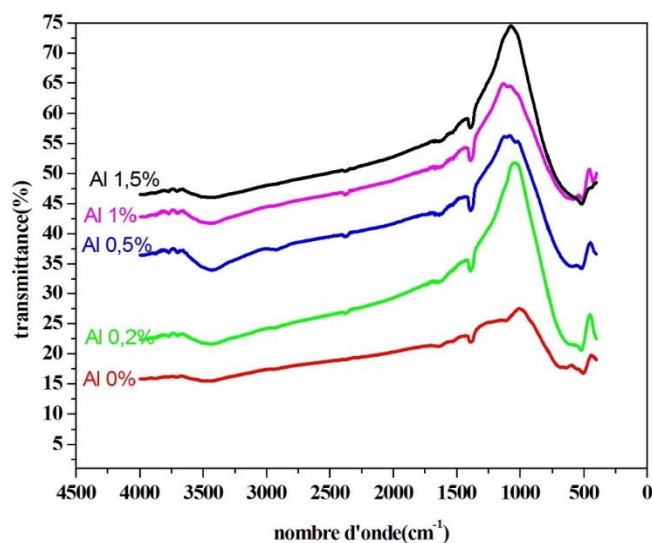


Figure III.3 : Spectres FTIR des poudres de TiO₂ pure et dopées à différents pourcentage d'Al

La spectroscopie IRTF est une méthode très utile pour étudier les espèces adsorbées sur une surface solide. Certaines espèces adsorbées, telles que les groupements hydroxyles, sont fondamentales pour l'oxydation photo-catalytique des composés organiques. La figure III.3 montre les spectres IRTF des échantillons de TiO₂ pur et de TiO₂ dopés à l'Al recuits à une température de 600 °C. Les bandes d'absorbance dans la zone 400–800 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux modes de vibration des liaisons Ti - O et Ti - O - O [39]. La région 3432–3672 cm⁻¹ montre une bande correspondant à l'étirement de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées sur la surface et une bande de flexion OH est observée vers 1630 cm⁻¹. Ces bandes sont attribuées aux groupements hydroxyles et à l'eau adsorbée à la surface du TiO₂ [40,41]. Il est cependant important de signaler qu'on n'a pas décelé de liaison faisant intervenir l'Al.

III.1.3. Analyse MEB

La morphologie de surface de TiO₂ et TiO₂-Al calcinés pendant une heure à 600°C a également été étudiée à l'aide d'analyses MEB et EDX. La figure III.4 montre que les poudres examinées sont constituées d'agrégats de particules de grande taille et de morphologie poreuse, ceci probablement dû à la méthode de synthèse adoptée (sol-gel) et à la nature des précurseurs utilisés (isopropoxyde de titane et nitrate d'aluminium). Les deux catalyseurs n'ont pas la microstructure particulière uniforme, mais moins de pores sont formés dans le catalyseur TiO₂ pur par rapport au catalyseur dopé. D'autre part, les résultats obtenus ont démontré que la forme des particules révèle une certaine différence, les agrégats dans TiO₂-Al

sont plus grands que le TiO_2 pur. Cela signifie que l'ajout de l'Al est efficace pour modifier la morphologie de TiO_2 . D'autre part on peut également observer qu'il y a des fissures sur la surface des deux photo-catalyseurs, ce qui peut être dû au rétrécissement de l'échantillon provoqué par la cristallisation de phase pendant le processus de calcination.

De plus, les spectres EDX correspondants des poudres de TiO_2 pure et dopées avec l'Al comme la montre la figure III.5 indique la présence de Ti, O et Al, confirmant la pureté des échantillons préparés. Ajoutant à cela, un signal très faible pour Al par rapport au signal très fort pour Ti, signifie l'accord avec les rapports molaires attendus de chaque échantillon avec la stœchiométrie de départ.

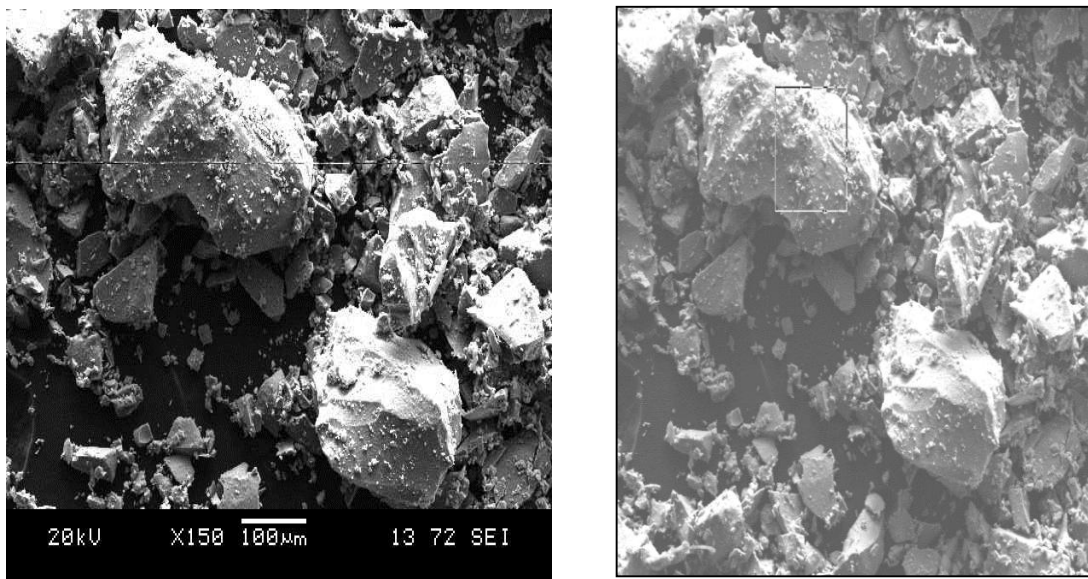


Figure III.4 : Image MEB de TiO_2 pur

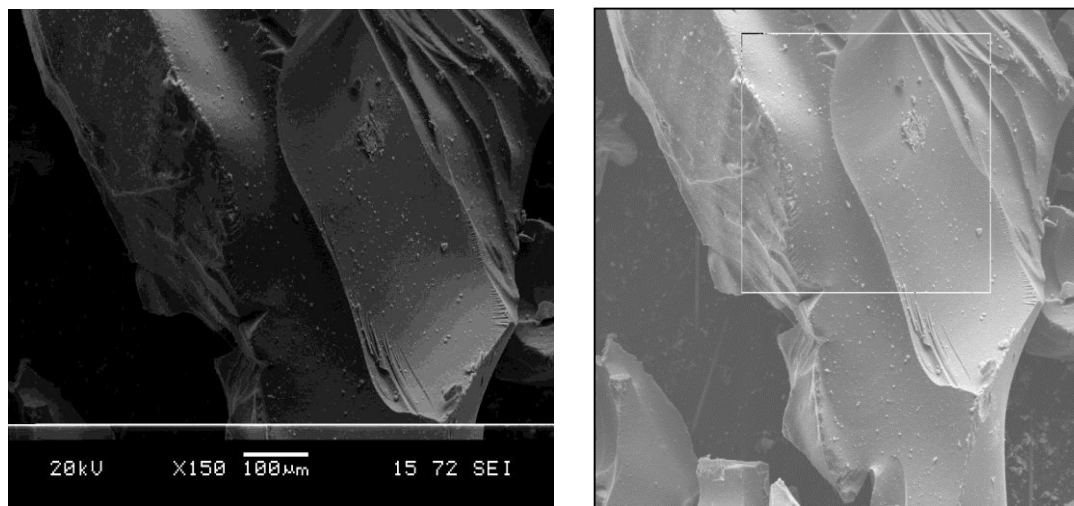


Figure III.4 : Image MEB de TiO₂ dopé à 0.2% Al

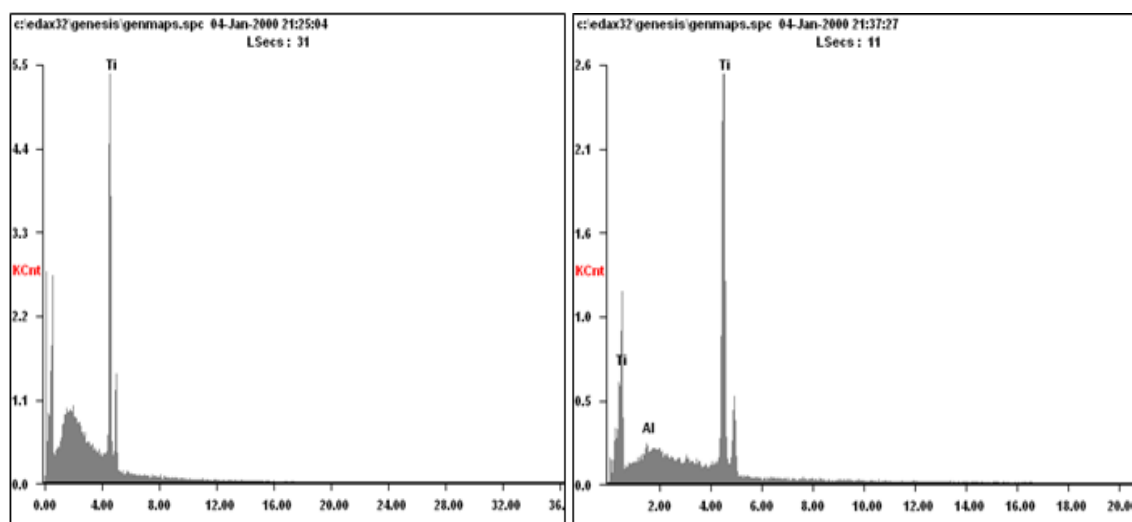


Figure III.5 : Spectre EDS correspondant à TiO₂ pur et dope à 0.2% Al

III.2. La photo-dégradation du bleu bezacryl

III.2.1. Influence de différents paramètres sur l'élimination du bleu bezacryl par photo-dégradation

III.2.1.1. Influence du dopage de TiO₂

La décomposition photo-catalytique du colorant bleu bezacryl en phase aqueuse par les poudres de TiO₂ pure et dopées à l'Al, sous irradiation UV pour une masse de 0,2 mg et une concentration initiale $C_0=5\text{mg/l}$ est représentée dans la figure (III.6).

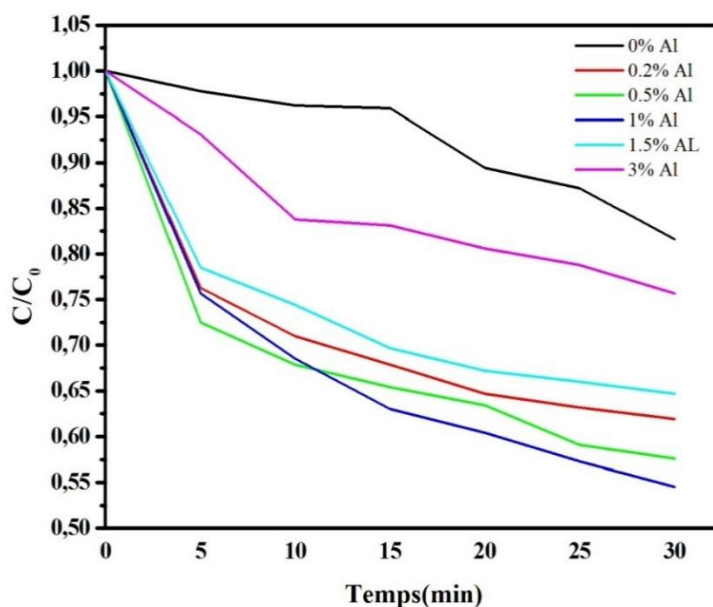


Figure III.6 : L'influence du dopage de TiO_2

On remarque que le colorant se décompose de façon continue pendant le temps d'irradiation pour toutes les poudres. D'autre part les catalyseurs Al/ TiO_2 sont plus performants que TiO_2 pur, le taux d'élimination du colorant au bout de 30 min atteint 45,6% pour une poudre de TiO_2 dopé à 1% d'Al, alors que le TiO_2 pur indique 18,4% du taux d'élimination. L'augmentation de la teneur en Al au-delà de 1% a un effet néfaste sur la dégradation du bleu bezacryl par le TiO_2 .

Cela signifie que le dopage à 1% d'Al représente le pourcentage optimal pour l'efficacité du renforcement de l'activité photo-catalytique du TiO_2 , ce catalyseur sera utilisé dans la suite des tests photo-catalytiques de dégradation du bleu bezacryl.

III.2.1.2. Influence de la masse de TiO_2 dopé à 1% d'Al sur la photo-dégradation du colorant

L'effet de la masse de TiO_2 dopé à 1% d'Al sur la dégradation photo-catalytique d'une solution (5mg/l) de bleu bezacryl a été étudié à une température ambiante en variant la masse ajoutée ($m = 0.1\text{mg}$; 0.2mg ; 0.3mg ; 0.4mg ; $0,5\text{mg}$). Les résultats sont présentés sur la Figure (III.7).

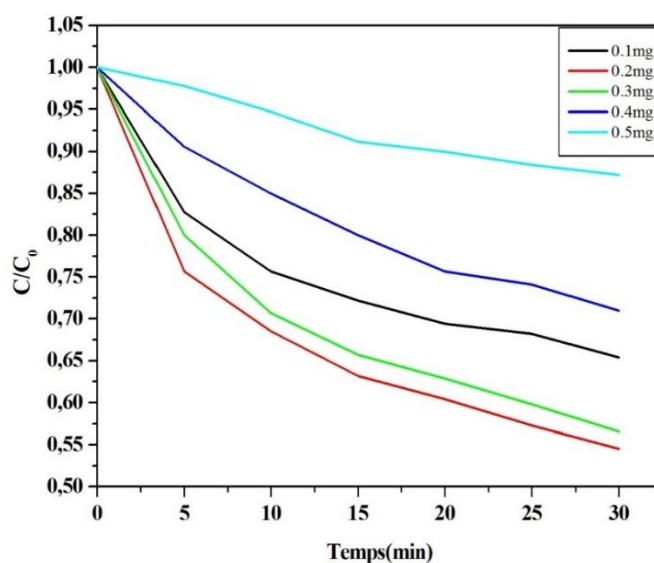


Figure III.7 : Influence de la masse d'Al/TiO₂ sur la photo-dégradation du bleu bezacryl

On observe que le rapport C/C_0 diminue avec l'augmentation de la masse alors que le taux d'élimination augmente excepté pour une masse de $m=0,2\text{mg}$ où le taux d'élimination est de 45,5% pour une durée de 30 minutes qui représente le rendement le plus élevé. On constate que l'augmentation de la masse du catalyseur a diminué le rendement de dégradation du polluant, cela peut être dû à l'agglomération des particules de photo-catalyseur qui entraîne une diminution du nombre de photons absorbés et par conséquent une diminution de la concentration en radicaux hydroxyles produits à la surface des catalyseurs. Pour $m=0,2\text{mg}$ le taux d'élimination est maximal et le rapport C/C_0 est minimal par conséquent la valeur optimale retenue pour la masse de catalyseur est de 0,2mg.

III.2.1.3. Influence de la concentration initiale du bleu bezacryl sur la photo-dégradation en présence d'une masse de catalyseur TiO₂ dopée à 1% d'Al

La figure III.8 montre l'influence de la concentration initiale du colorant bleu bezacryl GRL 300 sur la dégradation photo-catalytique à des concentrations différentes (5 mg/l ; 7,5mg/l ; 10mg/l ; 12,5 mg/l ; 15 mg/l), en présence d'une masse $m=0.2\text{mg}$ de TiO₂ dope à 1% de Al.

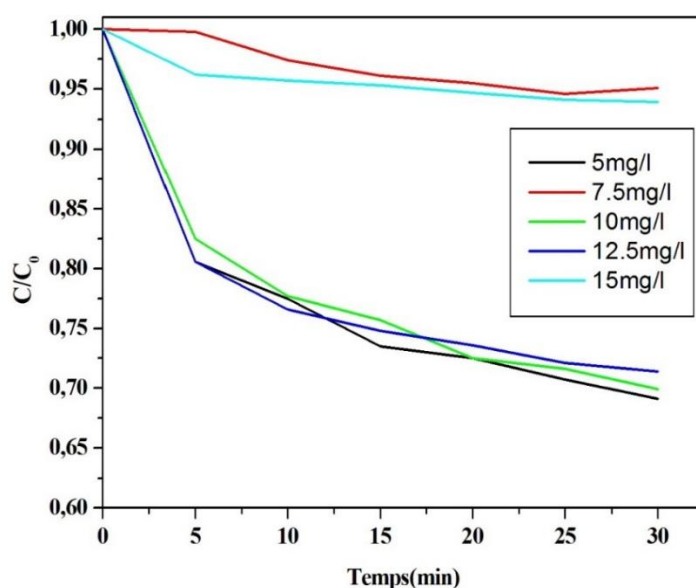


Figure III.8 : Influence de la concentration initiale sur la photo-dégradation du bleu bezacryl GRL 300. (1% Al/TiO₂, m=0.2mg)

Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration initiale du colorant bleu bezacryl défavorise l'élimination de ce dernier. En effet plus la concentration est élevée plus le temps de dégradation est long ainsi pour la même durée d'irradiation soit 30 min, le rendement de dégradation du bleu bezacryl dans la solution de 5 mg/l est de 30,86% tandis que pour la concentration de 15mg/l n'est que de 6,02%. Cela s'explique par le fait que lorsque la solution est concentrée, le phénomène de diffusion de la lumière par les molécules du colorant sera important et aura une influence négative sur l'élimination du colorant. Autrement dit la diminution de l'activité photo-catalytique suite à l'augmentation de la concentration en colorant a été expliquée par le fait qu'avec de grandes concentrations en colorant, la solution serait moins transparente à la lumière UV et de plus, les molécules du colorant vont absorber une partie des UV faisant atteindre moins de lumière au catalyseur.

III.2.2. Modélisation de la cinétique de dégradation

Pour évaluer le processus ou le mécanisme d'adsorption, différents modèles cinétiques ont été utilisés dans la littérature : le modèle pseudo premier ordre et le modèle pseudo second

ordre. Ces deux modèles sont les plus étudiés afin de modéliser la cinétique de dégradation et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse.

III.2.1. Effet de la concentration du dopage de TiO₂

III.2.2.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La constante de vitesse k_1 de la réaction photo-catalytique a été calculée en reprogrammant le rapport de photo-dégradation de (figure III.9) selon l'équation (III.1) de réaction pseudo-premier ordre [30].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \dots\dots\dots (III.1)$$

Où C_0 et C_t sont respectivement les concentrations de réactif à $t=0$ et à l'instant t .

La cinétique de pseudo premier ordre (figure III.9) indique que le taux de dégradation de TiO₂ dopé à 1% est 3.49 fois plus rapide que celui du TiO₂ pur avec irradiation par les rayons ultra-violets (le rapport entre les constantes de vitesse).

La constante de vitesse k_1 de bleu bezacryl augmente de l'ordre de TiO₂ pur (0.0065 min⁻¹); 3% Al/TiO₂ (0.0086 min⁻¹); 1.5% Al/TiO₂(0.0124 min⁻¹); 0.2% Al/TiO₂ (0.0136 min⁻¹); 0.5% Al/TiO₂ (0.0152 min⁻¹); et 1% Al/TiO₂ (0.0227 min⁻¹).

Ces résultats suggèrent que la modification de la surface de TiO₂ avec l'Al améliore l'activité photo catalytique sous lumière U.V, ce qui peut être attribué à l'amélioration de la séparation des charges (e^- / h^+) en piégeant des photoélectrons à la surface de mono particules de TiO₂ dopé à aluminium.

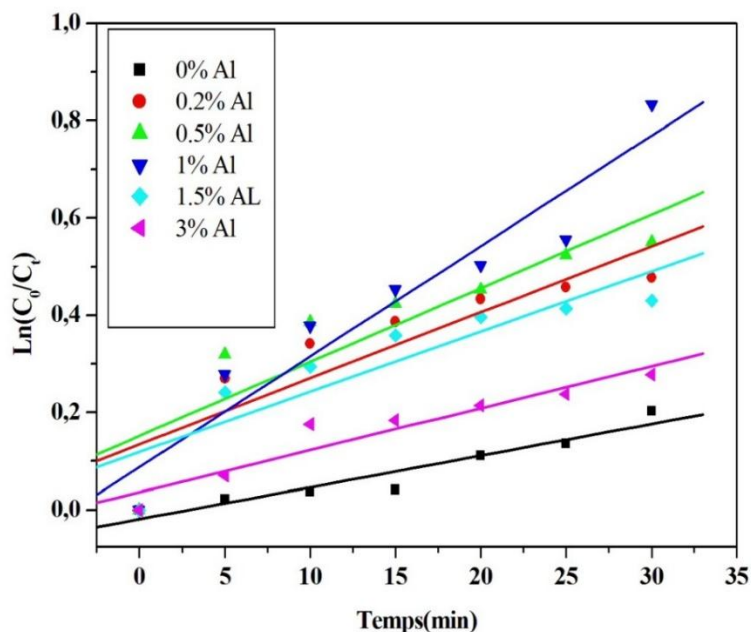


Figure III.9 : Cinétique de pseudo premier ordre d'élimination de bleu bezacryl par des poudres de TiO₂ pure et dopées à l'Al

III.2.2.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. Il est représenté par l'équation (III.10).

$$\frac{dc}{dt} = -kt \text{ D'où } \frac{1}{ct} = kt + \frac{1}{co} \dots \dots \dots (III.2)$$

Ou C_t= la concentration résiduelle à l'instant t (mg/L).

La représentation graphique de la fonction linéaire $\frac{1}{c} = F(t)$ est donnée dans la figure III.10.

La figure III.10 montre que la constante de vitesse k₂ de blue bezacryl augmente de l'ordre de TiO₂ pur (0.0014 L.mg⁻¹. min⁻¹); 3% Al/TiO₂ (0.002 L.mg⁻¹. min⁻¹); 1.5% Al/TiO₂ (0.0032L.mg⁻¹. min⁻¹); 0.2% Al/TiO₂ (0.0036 L.mg⁻¹. min⁻¹); 0.5% Al/TiO₂ (0.0042L.mg⁻¹. min⁻¹) et 1% Al/TiO₂ (0.005L.mg⁻¹. min⁻¹).

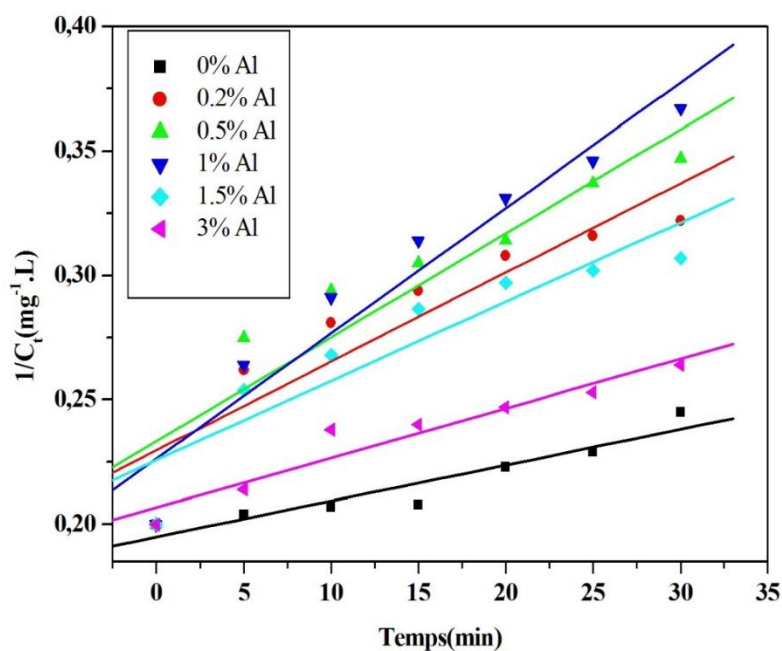


Figure III.10 : Cinétique de pseudo-second ordre d'élimination bleu bezacryl par des poudres de TiO₂ pur et dopé à Al

Le tableau III.1 représente les coefficients de corrélations R² de modèle de cinétique pseudo second ordre.

D'après les résultats obtenus, on constate que la cinétique de la photo-catalyse du bleu bezacryl sur les différents catalyseurs obéit au modèle de pseudo second ordre car les valeurs de ce dernier sont plus intéressantes.

Tableau III.1 : coefficients de corrélation R²

TiO ₂	0% Al	0.2% Al	0.5% Al	1% Al	1.5% Al	3% Al
R ² premier ordre	0.919	0.7854	0.7871	0.9147	0.7925	0.9107
R ² second ordre	0.901	0.8386	0.8518	0.9286	0.8386	0.9292

III.2.2.2. Effet de la masse du catalyseur

III.2.2.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La constante de vitesse k_1 de la réaction photo-catalytique a été calculée suivant l'équation (III.1), les résultats sont donnés dans la figure III.11.

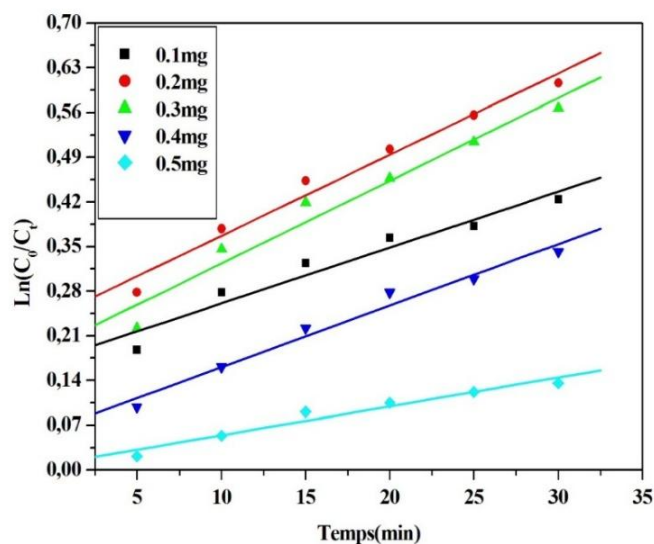


Figure III.11 : Cinétique de pseudo-premier ordre d'élimination de bleu bezacryl par différentes masses de la poudre de TiO₂ dopée à 1% d'Al

On observe que la constante de vitesse k_1 augmente de l'ordre de $m=0.5\text{mg}$ (0.0045min^{-1}) ; $m=0.1\text{mg}$ (0.0088min^{-1}) ; $m=0.4\text{mg}$ (0.0097min^{-1}) ; $m=0.2\text{mg}$ (0.0127min^{-1}) et $m=0.3\text{mg}$ (0.013min^{-1}).

Ces résultats indiquent que la présence d'une grande masse de TiO₂ dopé à 1% d'Al nuit la capacité photo-catalytique.

III.2.2.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Pour étudier le modèle pseudo-second ordre on a appliqué l'équation (III.2). On a tracé les droites $\frac{1}{Ct}$ en fonction du temps comme le montre la figure III.12.

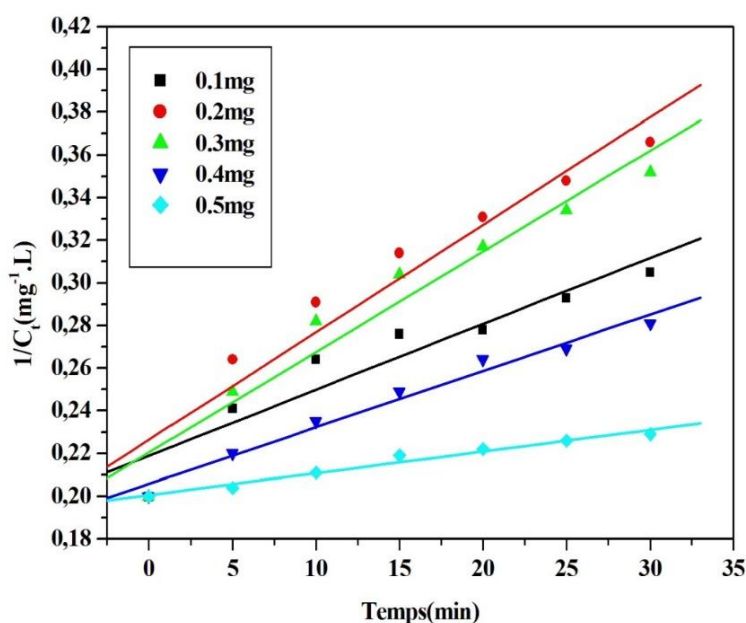


Figure III.12 : Cinétique de pseudo-second ordre d'élimination de bleu bezacryl par différentes masses de la poudre de TiO_2 dopée à 1% a d'Al

On remarque que la constante de vitesse k_2 augmente de l'ordre de $m=0.5\text{mg}$ ($0.001 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; $m=0.1\text{mg}$ ($0.0023 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; $m=0.4\text{mg}$ ($0.0024 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; $m=0.3$ ($0.0039 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et $m=0.2\text{mg}$ ($0.004 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Les valeurs des coefficients de corrélations (R^2) sont données dans le tableau III.2. Pour le modèle du pseudo-premier ordre, ces coefficients fluctuent entre 0.94-0.97 pour les différentes masses testées dans le présent travail, d'autre part, pour le modèle de second ordre les valeurs sont plus intéressantes puis qu'elles sont comprise entre 0.95- 0.99 et s'approchent de l'unité, on peut conclure que le modèle de pseudo seconde ordre donne une meilleure description de la cinétique de dégradation de bleu bezacryl par rapport au premier modèle.

Tableau III.2 : valeurs de coefficient de corrélation pour les deux modèles

TiO ₂	0.1mg	0.2mg	0.3mg	0.4mg	0.5mg
R ² premier ordre	0.9436	0.9781	0.9598	0.9763	0.957
R ² second ordre	0.9548	0.9903	0.9758	0.9823	0.9597

III.2.2.3. Effet de la concentration initial du colorant

III.2.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Pour différentes concentrations initiales de bleu bezacryl, on a calculé la constante de vitesse k_1 selon l'équation (III.1) de réaction pseudo-premier ordre. On a tracé les droites

$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps pour différentes concentrations comme le montre la figure III.13.

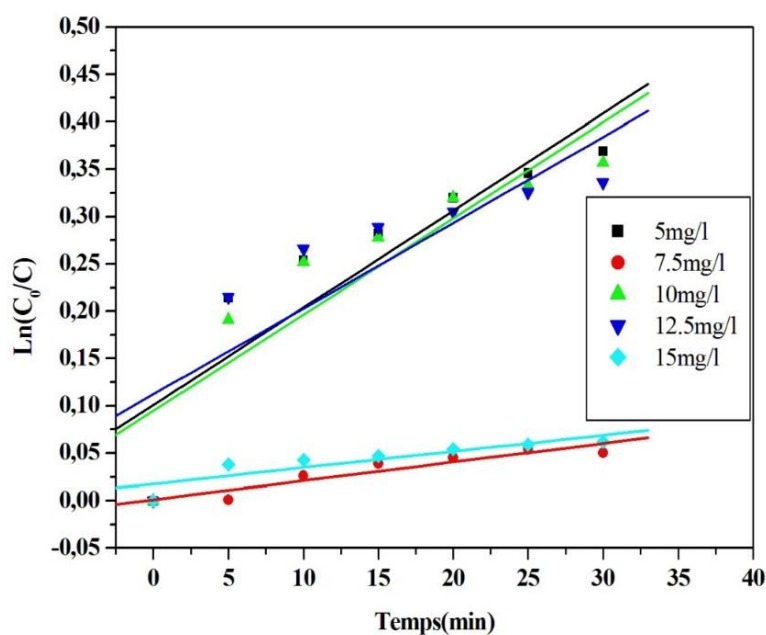


Figure III.13 : Cinétique de pseudo-premier ordre d'élimination de bleu bezacryl a de différente concentration

III.2.2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

Pour étudier le modèle pseudo-second ordre on a appliqué l'équation (III.2). Ou on a tracé les droites $\frac{1}{C_t}$ en fonction du temps comme le montre la figure III.14.

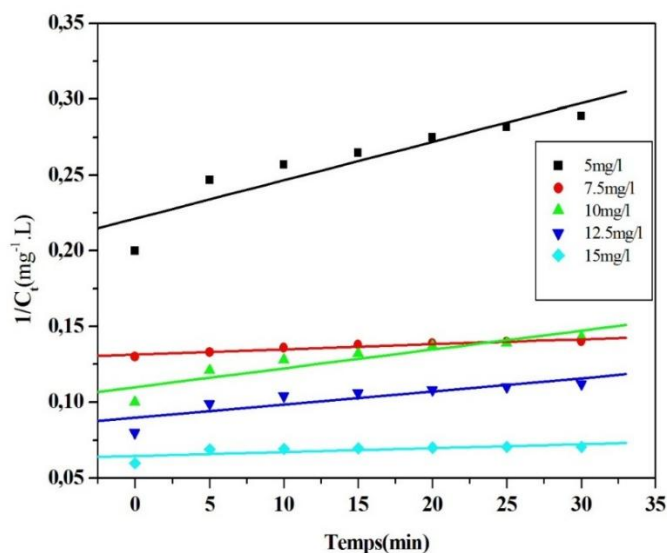


Figure III.14 : Cinétique de pseudo-second ordre d'élimination de bleu bezacryl a de différente concentration

L'application des deux modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction à partir des courbes des figures III.13 et III.14, on a calculé les constantes de vitesse k_1 et k_2 et les coefficients de corrélations. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs de constante de vitesse et coefficients de corrélations pour les deux modèles.

TiO ₂	5mg/l	7.5mg/l	10mg/l	12.5mg/l	15mg/l
R² premier ordre	0.9922	0.8286	0.9542	0.9317	0.9909
R² second ordre	0.9955	0.8816	0.9738	0.9601	0.9936
K₁ premier ordre	0.0062	0.0019	0.0064	0.0046	0.001
K₂ second ordre	0.0017	0.0003	0.0008	0.0005	0.00007

Les résultats obtenus indiquent que les coefficients de corrélations déterminés par le modèle pseudo second ordre sont supérieurs à ceux déterminés par le modèle premier ordre. Ce constat indique que le modèle de pseudo premier ordre est inadéquat pour expliquer la cinétique de dégradation de bleu bezacryl par la poudre de TiO₂ dopée à 1%. C'est à dire que la vitesse d'élimination est de second-ordre.

Conclusion :

Les poudres de TiO₂ pure et dopées à Al ont été synthétisées par la méthode sol-gel, caractérisées et testées comme catalyseur dans la photo-dégradation de bleu bezacryl. L'analyse en profondeur par DRX indique une transformation de phase rutilé-anatase lors d'un faible dopage avec Al, la phase rutilé est la phase prédominante. L'analyse MEB indique que le catalyseur n'a pas de la microstructure particulière uniforme mais moins de pores formé dans le TiO₂ pur par rapport aux dopés, et l'ajout d'Al est efficace pour modifier la morphologie du catalyseur. La photo-dégradation du colorant bleu bezacryl par les nano catalyseurs s'est avérée être influencée par la concentration en dopage d'Al, la concentration initiale du polluant, et la masse du catalyseur. L'étude cinétique du processus de photo-dégradation du colorant s'est avéré obéir à la loi du second ordre.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif d'étudier l'activité photo-catalytique de TiO_2 pur et dopé à l'Aluminium dans l'élimination d'un colorant textile basique qui est le bleu bezacryl.

Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

-Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des matériaux étudiés mettent en évidence que le TiO_2 pur présente une structure 100% rutile, le Al/TiO_2 ne montre aucun changement de phase pour les trois concentrations du dopage (0,2% ; 0,5% et 1%) en aluminium et une transformation de phase rutile en phase anatase pour la concentration de dopage à Al de 1,5%.

-Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la forme rutile et anatase et autres fonctions chimiques ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ainsi que la présence des bandes hydroxyles qui favorisent la photo-catalyse.

- La morphologie des matériaux a été caractérisée par l'analyse MEB cette dernière présente des particules de grande taille et de morphologie poreuse pour le matériau TiO_2 pur et TiO_2 dopé par l'aluminium. Les spectres EDX indiquent la présence d'éléments Ti et O pour le TiO_2 pur et la présence de l'aluminium pour Al/TiO_2 .

L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur la photo-dégradation du colorant textile basique (bleu bezacryl) sur les deux matériaux (TiO_2 pur et Al/TiO_2) a été mise en évidence. Les résultats obtenus montrent que :

- La photo-dégradation du bleu bezacryl par TiO_2 pur et dopé à l'Al est très intéressante car elle donne des résultats encourageants.

- L'augmentation du pourcentage de dopage de TiO_2 avec l'aluminium diminue la photo-dégradation du polluant, le catalyseur 1% Al/TiO_2 s'est avéré le plus performant.

- La masse idéale du catalyseur TiO_2 dopé à 1% d'Al pour la photo-dégradation du polluant est 0,2 mg.

- L'étude de la photo-dégradation à différentes concentrations en polluant permet de conclure que les faibles concentrations donnent de meilleurs taux d'élimination.

- La cinétique de dégradation dans le cas de tous les matériaux suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

La photo-catalyse est efficace comme méthode de dégradation des colorants, avec un système TiO₂/UV.

La photo-catalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau, c'est une technologie de décomposition, elle détruit les composés polluants au lieu de les transformer, la transformation génère généralement comme de sous-produits CO₂ et de l'eau. La photo-catalyse pourrait être une technique adéquate pour dégrader à température ambiante le bleu bezacryl.

Références bibliographique

- [1] S.Caillère, S.Henin et M.Rautureau, *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature* (Tome 2), Ed. Masson, Paris, 1982. p: 9- 107 - 114.
- [2] Haya Sihem, « *Élaboration d'un nanomatériau méso-poreux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO₂), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV).* », mémoire de magistère, Université Badji Mokhtar Annaba, 2009,61.
- [3] Chaker Hanane, « *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques.*», thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2016, 1.
- [4] G.C.Bond “*General introduction to catalysis by platinumium group metals*”, Elsevier,1999, pp 32, 59.
- [5] A.Comte “*Birth of the catalytic concepts*”, *catalysis letters*, 2000, 67, pp1- 4.
- [6] J.Tyndall, “*Devlopment of the industrial relevance of catalysis and its physiochemical basis* “, *catalysis letters*, 2000, 67, pp 5- 13.
- [7] P.Leprince, « *procédés de transformation* », Editions technip, 1998, Paris.
- [8] P.M. Badot, G. Crini; *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté ; (2007)339.*
- [9] khezami L ,2010 , *Total valorisation of red cedar sawmills wastes by Instantaneous controlled pressure drop process, Isolation of extractive and production of Active carbon from the solid residue.*
- [10] Sedira N, 2012/2013, *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.*
- [11] Bouaziz A ,2009. *Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, École Nationale polytechnique.*

[12] BOUZIANE N, 2007, Élimination du 2_mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur le bentonite et les charbons actif en poudre, Mémoire de master Université Mentouri _Constantine.

[13] Kushwaha , S et Al ,2013, An insight in to the production characterization and mechanism of action of low-cost adsorbents for remouval 43 , pp 443 /549.

[14] Yahiaoui N, 2012. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif », Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou.

[15] Daneshvar N, Salari,D., Khatace,A.R, 157 (2003) 111.

[16] El krati, M ; 2000 thèse de doctorat d'Etat, faculté des science, université chouaib idoukkali, El jadida,maroc.

[17] Z.Carmen,S.Daniela, 2012 .Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation /Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Aanalytical Update, Edition Dr.TomaszPuzyn)55-87.

[18] Abed. F, 2011, « Etude de la décoloration des eaux sur les matériaux naturels noyaux de dattes et grignons d'olives », Mémoire Magister, Université de Boumerdes.

[19] NAIT MERZOUG. N, 2014. « Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.

[20] Sophie De Reguardati, William Barthe, 2012 « Les colorants organiques utilisés en Mémoire Magister, Université de Souk Ahras.

[21] Heinrich Zollinger, Color Chemistry: syntheses, properties, and application and organic dyes and pigments, VCH, 2, édition illustrée, 1991.

- [22] Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on fenton and improvents to the fentonprecess for wasterwater treatment, *Journal of environnement chemicqlengeneeringm* 2(2014) 557-572.
- [23] HasnainIsa M, SiewLangl, AsaariF. A. H, AzizH .A, AzamRamliN, Paul J, DhasA; Low Cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash; *Dyes and Pigments*; 74, (2007) ; 446-45.
- [24] K. Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (2011).
- [25] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photo catalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de Doctorat, Université Paris-nord, Paris XIII (2009).
- [26] S. Gazaout et S. Djebabra, Etude photo catalytique des poudre nanométriques de TiO₂ pures et dopées par Ag préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi ben M'Hidi, Oum El Bouaghi (2018).
- [27] Z. Daas, Contribution à l'étude des propriétés de films TiO₂, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [28] C. M. Tehand, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photo catalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (5):1648-1660 (2011).
- [29] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photo-catalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Journal of Science*, 293(5528): p. 269 – 271 (2001).
- [30] H. Faouzi, Etude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborées par différentes techniques, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2014).

[31] F.H. Froes, Titanium physical metallurgy processing and applications, ASM International® Materials Park, Ohio 44073-0002, First printing, (2015), ISBN-13: 978-1-62708-079-8.

[32] Malato S, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview; [Journal]. Applied Catalysis B: Environmental ; 37(2002) 1-1.

[33] Goudjil Tawous, Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).

[34] A. Khataee et G. A. Mansoori , ” Nanostructured Titanium Dioxide Materials Properties, Preparation and Applications ”, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, (1997).

[35] H. PERRON, Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄. , Thèse de Doctorat, Université Paris sud, Orsay, (2007).

[36] Rabah AZOUANI, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat, université Paris, (2009).

[37] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, and H. J. Whitfield, “Energetics of nanocrystalline TiO₂,” Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. , vol. 99 Suppl 2, pp. 647681, Apr. (2002).

[38] R. Nainani, P.Thakur, M. Chaskar, J. Mater. Sci. Eng. B 2 (2012) 52.

[39] G. Nagaraju, K. Manjunath, T.N. Ravishankar, B.S. Ravikumar, H.Nagabhushan, G. Ebeling, J. Dupont, J. Mater. Sci. 48 (2013) 8420–8426.

[40] A.K. Tripathi, M.K. Singh, M.C. Mathpal, S.K. Mishra, A. Agarwal, J. Alloy. Compd.549(2013)114–120.

[41] J. Wang, T. Ma, Z.H. Zhang, X.D. Zhang, Y.F. Jiang, W. Sun, R.H. Li, P. Zhang, Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 575–582.

Résumé

L'objectif de ce travail est de réduire l'impact sur l'environnement d'un colorant textile (bleu bezacryl) en utilisant des poudres semi-conductrices synthétisées notamment le TiO_2 pur et le TiO_2 dopé à l'aluminium à différents concentrations suivie d'un traitement thermique à $600^\circ C$, les matériaux obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, IRTF, MEB). Les raffinements en profondeur des diagrammes de diffraction des rayons X indiquent que le TiO_2 pur présente une structure rutile, le Al/TiO_2 ne montre aucun changement de phase pour les autres concentrations du dopage à aluminium et une transformation de phase rutile en phase anatase pour la concentration de dopage à Al de 1,5%. L'analyse IRTF relève la présence de groupe OH qui favorise ainsi la réaction photo-catalytique. L'analyse MEB cette indique la présence des particules de grande taille et de morphologie poreuse pour le matériau TiO_2 pur et TiO_2 dopé par l'aluminium. Les spectres EDX indiquent la présence d'éléments Ti et O pour le TiO_2 pur et la présence de l'aluminium pour Al/TiO_2 .

On obtient une dégradation photo-catalytique du bleu bezacryl avec TiO_2 dopé à 1% d'Al, L'élimination à 45.5% de colorant étant obtenue en un temps de 30 min. l'application du modèle cinétique a montré que le processus de dégradation de ce colorant suit une cinétique de second-ordre.

Abstract

The objective of this work is to reduce the environmental impact of a textile dye (bezacryl blue) using synthesized semiconductor powders including pure TiO_2 and TiO_2 doped with aluminum at different concentrations followed by heat treatment at $600^\circ C$, the materials obtained were characterized by several techniques (XRD, IRTF, SEM). The in-depth refinements of the X-ray diffraction patterns indicate that pure TiO_2 exhibits a rutile structure; Al/TiO_2 shows no phase change for the other concentrations of the aluminum doping and a transformation from rutile phase to anatase phase for the Al doping concentration of 1.5%. IRTF analysis reveals the presence of OH group, which thus promotes the photo-catalytic reaction. MEB analysis indicates the presence of large particles with porous morphology for pure TiO_2 material and TiO_2 doped with aluminum. EDX spectra indicate the presence of Ti and O elements for pure TiO_2 and the presence of aluminum for Al/TiO_2 .

A photo-catalytic degradation of the bezacryl blue is obtained with TiO_2 doped with 1% Al, the elimination of 45.5% of dye being obtained in a time of 30 min. the application of the kinetic model showed that the degradation process of this dye follows second-order kinetics.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تقليل التأثير البيئي لصبغة النسيج (بيزاكريل الأزرق) باستخدام مساحيق أشباه الموصلات المركبة بما في ذلك TiO_2 و TiO_2 المخدر بالألمنيوم بتركيزات مختلفة متنوعة بمعالجة حرارية عند 600 درجة مئوية ، وقد تميزت المواد التي تم الحصول عليها بعدة تقنيات (XRD ، IRTF ، SEM) تشير التحسينات المتممة لأنماط حيود الأشعة السينية إلى أن TiO_2 النقي يُظهر بنية روتيل: لا يظهر علي Al / TiO_2 أي تغيير في الطور للتركيزات الأخرى لمنشطات الألمونيوم وتحولاً من طور الروتيل إلى طور الانطاز من أجل المخدر Al تركيز 1.5%. يكشف تحليل IRTF عن وجود مجموعة OH التي تعزز بالتالي تفاعل التحفيز الضوئي. يشير تحلي MEB إلى وجود جزيئات كبيرة ذات شكل مسامي لمادة TiO_2 النقية و TiO_2 مخدر بالألمنيوم. تشير أطياف EDX إلى وجود عناصر Ti و O - TiO_2 النقي ووجود الألمونيوم لـ Al / TiO_2 .

يتم الحصول على تحلل ضوئي للبيزاكريل الأزرق مع TiO_2 مخدر بـ 1% Al وإزالة 45.5% من الصبغة التي يتم الحصول عليها في وقت مدته 30 دقيقة، أظهر تطبيق النموذج الحركي أن عملية تحلل هذه الصبغة تتبع الدرجة الثانية حركية.