

Mémoire de Master

Présenté par :

- Djerada Nassima
- Arab Lydia

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

*Spécialité :
Analyses chimiques*

Thème :

Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO_2

Soutenu le : 03/07/2017

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|------------------------------|---------------------------|-----------|
| Bourouina Mustapha | Chimie | Président |
| Boukerroui Abdelhamid | Chimie | Examineur |
| Ait Braham née Mahtout Laila | Chimie | Encadreur |

2016-2017



Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon Dieu tout-puissant de nous avoir donné la santé, la volonté, la force, le courage et la puissance pour pouvoir surmonter les moments difficiles, et atteindre nos objectifs et sans lesquels notre projet n'aurait pas pu voir la lumière du jour.

À nos familles pour tout le soutien qu'elles nous ont apporté.

Nous exprimons notre profonde gratitude à M^{me} Ait BRAHAM Laila pour l'encadrement et la compétence avec laquelle elle a suivi ce travail. Je la remercie 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 les membres du jury d'avoir examiné et évalué notre modeste travail.

Nous tenons à remercier aussi les enseignants de l'université de Bejaïa plus précisément le département de chimie et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À dieu le tout-puissant, à qui je dois tout, et surtout d'avoir honoré et éclairé
mon chemin par le savoir.*

*À la mémoire de ma grand-mère et mon grand-père et que dieu les accueille
en son vaste paradis, reposés en paix.*

*À mes chers parents qui m'ont toujours soutenue, je vous dis : vous avez été
pour moi ma meilleure école et mon meilleur professeur, MERCI MAMAN,
MERCI PAPA, pour toutes les valeurs que vous m'avez inculquées.*

À mes sœurs qui sont très chères à mon cœur Thiziri et Sabrina.

*À ma douce et adorable sœur Djazia et son mari Fardjellah et leurs enfants :
marie, Tayeb et zakarya très chères à mon cœur.*

À toute ma famille grande et petite sans exception.

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

À mon binôme Lydia.

À tous mes amis

Nassima





Dédicaces

J'offre le fruit de ce travail :

À Dieu qui m'a donné la force, la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

À mon père Mustapha et ma mère Noura. Vous êtes pour moi une source de vie car sans vos sacrifices, votre tendresse et votre affection je ne pourrais arriver jusqu'au bout. Je me réjouis de cet amour filial. Que dieu vous garde afin que votre regard puisse suivre ma destinée.

À mon frère Mouhamed et mes sœurs Soumia, Souraya, Tinhinane et Amina qui ont été toujours présent pour moi.

À mes neveux Fadi, Ayoub, Youcef, Iyad, Younes et mes nièces Elena et Manel. Vous êtes très spécial pour moi

À les maris de mes sœurs Said, Faycel et Hakim.

À mon binôme Nassima.

À tous mes proches et mes amis, je vous dédie ce travail en vous souhaitons un avenir éclatant et plein de bonnes promesses.

À tout les gens qui ont cru en moi et qui me donnent l'envie d'aller en avant, je vous remercie tout, vos encouragements et votre soutien me donnent la force de continuer.

Lydia.



Liste des abréviations

BV : bande de valence

C : la vitesse de la lumière

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

C_t : concentration du colorant a l'instant t (mg/l)

c : la concentration des espèces absorbantes

CAG : charbon actif granulaire

CI : color index

CAS : chemical abstract service

COV : composés organiques volatiles

E_g : energie de gap

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

GRL : rouge asucryl

h : la constante de Planck

I : intensité lumineuse transmise

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

pH_{pzc} : le potentiel d'hydrogène pour le point zéro charge

POA : procédés d'oxydation avancés

SCI : standard industriel classification

T% : taux d'élimination d'un colorant

TiO_2 : dioxyde de titane

ϵ : constante d'extinction molaire

λ_{max} : longueur d'onde maximale

Γ : nombre d'onde.

Liste des figures

Partie I : Synthèse bibliographique

| NO | Désignation | Page |
|----|---|------|
| 1 | Utilisation domestique de l'eau | 3 |
| 2 | Exemple d'un colorant azoïque | 9 |
| 3 | Groupement chromophore C=O | 10 |
| 4 | Anthraquinone | 10 |
| 5 | Exemple d'un colorant indigoïde | 10 |
| 6 | Exemple d'un colorant xanthène | 11 |
| 7 | Structure d'un colorant phtalocyanine | 11 |
| 8 | Structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés | 11 |
| 9 | Acide Rouge 27 (C. I acid red 27) | 12 |
| 10 | Acide vert 4 (C. I Basic green 4) | 12 |
| 11 | La réoxydation in situ du colorant | 13 |
| 12 | Bleu direct 1 (C. I Bleu direct 1) | 14 |
| 13 | Bleu mordant 9 (C. I Bleu mordant 9) | 14 |
| 14 | Principales caractéristiques du radical OH [•] | 20 |
| 15 | Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique | 25 |
| 16 | Potentiel et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1 | 26 |
| 17 | La poudre de dioxyde de titane | 27 |
| 18 | Forme rutile et anatase du dioxyde de titane | 28 |
| 19 | Spectre d'absorption du TiO ₂ comparé à celui du soleil | 28 |
| 20 | Champ d'application du dioxyde de titane | 29 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 21 | Spectre de la lumière avec la zone d'action de TiO ₂ | 30 |
| 22 | Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur | 31 |
| 23 | Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO ₂ | 33 |

Partie II : Matériels et Méthodes, Résultats et Discussions

| NO | Désignation | Page |
|-----------|--|-------------|
| 1 | Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL | 39 |
| 2 | Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé | 41 |
| 3 | IRTF utilisé au niveau du labo de chimie de Bejaïa | 43 |
| 4 | Photographie du montage utilisé pour le traitement photocatalytique | 43 |
| 5 | Détermination de la longueur d'onde max | 44 |
| 6 | La courbe d'étalonnage du GRL | 45 |
| 7 | Spectre IR des trois échantillons | 47 |
| 8 | Influence de la concentration sur la photodégradation du GRL | 49 |
| 9 | Évolution du taux d'élimination et C/C ₀ en fonction de la concentration initiale du GRL | 50 |
| 10 | Influence de pH sur la photodégradation du GRL | 51 |
| 11 | Évolution du taux d'élimination et C/C ₀ en fonction du pH (C=15 mg/l; t=160min) | 52 |
| 12 | Influence de la masse de TiO ₂ sur la photodégradation du GRL | 54 |
| 13 | Évolution du taux d'élimination et C/C ₀ en fonction de la masse du dioxyde de titane (C=15 mg/l; pH=8; t=160min) | 55 |
| 14 | Influence de la teneur de CuO sur la photodégradation du GRL par TiO ₂ | 56 |
| 15 | Influence de la force ionique sur la photodégradation du GRL par TiO ₂ | 57 |
| 16 | Évolution du taux d'élimination et C/C ₀ en fonction de la force ionique (C=15 mg/l; pH=8; m=0,2 g; t=160 min) | 58 |

Liste des tableaux

Partie I : Synthèse bibliographique

| NO | Désignation | Page |
|----|--|------|
| 1 | Principaux groupes chromophores et auxochromes | 7 |
| 2 | Différents procédés d'oxydation avancée | 18 |
| 3 | Potentiel d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux | 19 |

Partie II : Matériels et Méthodes, Résultats et Discussions

| NO | Désignation | page |
|----|--|------|
| 1 | Caractéristiques du colorant Rouge Asucryl (GRL) | 39 |
| 2 | Évolution de la concentration en fonction de l'absorption | 45 |
| 3 | Les valeurs du T% et C/C ₀ en fonction de la concentration à t=160 min | 49 |
| 4 | Les valeurs T% et C/C ₀ en fonction du pH à t=160 min | 51 |
| 5 | Les valeurs T% et C/C ₀ en fonction de la masse de TiO ₂ à t=160 min | 54 |
| 6 | Les concentrations de NaCL et les masses ajoutées | 57 |
| 7 | Les valeurs du T% et C/C ₀ en fonction de la force ionique | 58 |

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau

| | |
|--|---|
| I.1. Introduction..... | 2 |
| I.2. Définition et classification des eaux usées selon leurs origines..... | 2 |
| I.2.1. Définition..... | 2 |
| I.2.2. Classification des eaux usées selon leurs origines..... | 2 |
| I.2.2.1. Les eaux usées domestiques..... | 2 |
| I.2.2.2. Les eaux usées industriels..... | 3 |
| I.2.2.3. Les eaux pluviales..... | 4 |
| I.2.2.4. Les polluants d'origine agricole..... | 4 |
| I.3. Définition de la pollution industrielle..... | 4 |
| I.4. Impacts de la pollution..... | 4 |
| I.4.1. Sur l'environnement..... | 4 |
| I.4.2. Sur la santé..... | 4 |
| I.5. Principaux procédés classiques de dépollution des eaux..... | 5 |
| I.5.1. Procédés physiques..... | 5 |
| I.5.2. Les procédés chimiques..... | 5 |
| I.5.3. Les procédés biologiques..... | 6 |

Chapitre II : Les colorants

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction..... | 7 |
| II.2. Historique des colorants..... | 8 |
| II.2.1. Les colorants naturels..... | 8 |
| II.2.2. Les colorants synthétiques..... | 8 |
| II.3. Classification des colorants..... | 9 |
| II.3.1. Classification chimique..... | 9 |
| II.3.1.1. Les colorants azoïques..... | 9 |
| II.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques..... | 10 |
| II.3.1.3. Les colorants indigoïdes..... | 10 |
| II.3.1.4. Les colorants xanthènes..... | 10 |
| II.3.1.5. Les colorants phtalocyanines..... | 11 |
| II.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés..... | 11 |
| II.3.2. Classification tinctoriale..... | 12 |
| II.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques..... | 12 |
| II.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques..... | 12 |
| II.3.2.3. Les colorants de cuve et leurs leuco-ester..... | 13 |
| II.3.2.4. Les colorants directs..... | 13 |
| II.3.2.5. Les colorants à mordant..... | 14 |
| II.3.2.6. Les colorants réactifs..... | 14 |
| II.3.2.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles..... | 15 |
| II.4. Utilisation des colorants..... | 15 |
| II.5. Méthodes de récupérations des colorants textiles..... | 16 |
| II.6. Les colorants et leur impacts environnementaux..... | 16 |
| II.6.1. Bio-accumulation..... | 16 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| II.6.2. Toxicité des colorants..... | 16 |
|-------------------------------------|----|

Chapitre III : Les procédés d'oxydation avancée et la photocatalyse hétérogène

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction..... | 18 |
| III.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)..... | 18 |
| III.3. Réactivité des radicaux hydroxyles..... | 19 |
| III.4. Caractéristiques du radical OH [•] | 20 |
| III.5. Mécanisme d'oxydation par les radicaux libres..... | 21 |
| III.6. Définition de la photodégradation..... | 21 |
| III.6.1. La photodégradation direct..... | 21 |
| III.6.2. La photodégradation indirecte..... | 22 |
| III.7. Généralité sur la photocatalyse hétérogène..... | 22 |
| III.7.1. Définition de la photocatalyse hétérogène..... | 23 |
| III.7.2. La catalyse..... | 23 |
| III.7.2.1. Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur..... | 23 |
| III.7.2.2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur..... | 24 |
| III.7.2.3. Interactions entre réactifs adsorbés à la surface..... | 24 |
| III.7.2.4. Désorption des produits de la surface catalytique..... | 24 |
| III.7.2.5. Transfert des produits quittant le catalyseur..... | 24 |
| III.7.3. Le choix du catalyseur..... | 25 |
| III.8. Le dioxyde de titane..... | 26 |
| III.8.1. Historique..... | 26 |
| III.8.2. Présentation du TiO ₂ | 27 |
| III.8.3. Propriétés physico-chimiques du TiO ₂ | 27 |
| III.8.4. Champ d'application du TiO ₂ | 29 |
| III.8.5. Utilisation photocatalytique du TiO ₂ dans le visible..... | 30 |

| | |
|--|----|
| III.8.6. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane..... | 30 |
| III.8.6.1. Caractéristiques et mécanisme..... | 30 |
| III.8.6.2. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène..... | 33 |
| III.9. Les avantages et inconvénients de la photocatalyse..... | 36 |
| III.9.1. Les avantages de la photocatalyse..... | 36 |
| III.9.2. Les inconvénients de la photocatalyse..... | 37 |

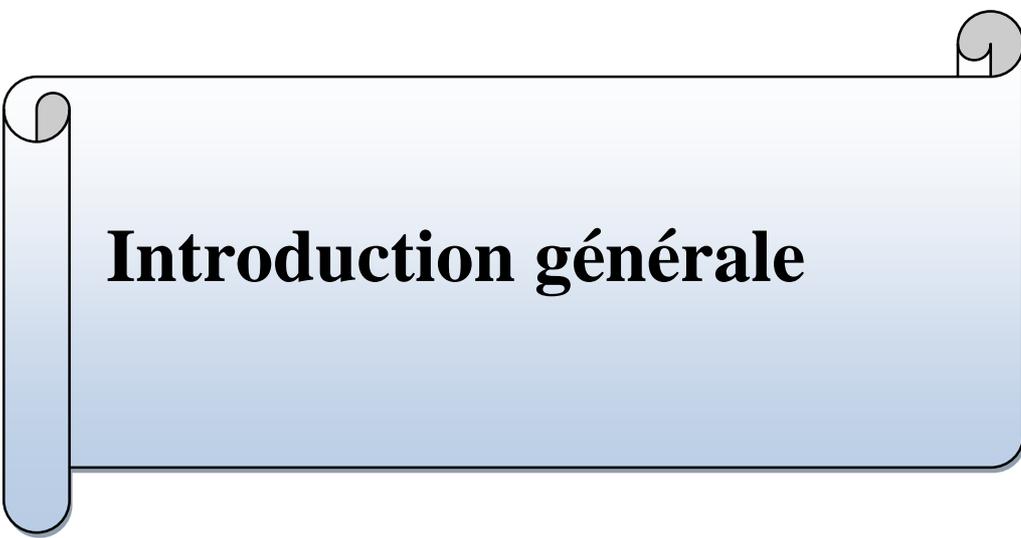
Partie II : Matériels et Méthodes, Résultats et Discussions

Chapitre I : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| I.1. Matériels utilisés..... | 38 |
| I.2. Produits chimiques..... | 39 |
| I.3. Dispositif expérimental..... | 40 |
| I.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible..... | 40 |
| I.3.1.1. Principe..... | 40 |
| I.3.1.2. Loi d'absorption de la lumière, Loi de Beer-Lambert..... | 40 |
| I.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 41 |
| I.3.2.1. Principe..... | 42 |
| I.3.2.2. Mode opératoire..... | 42 |
| I.3.3. Montage utilisé pour le traitement photocatalytique..... | 43 |
| I.4. Protocole expérimental..... | 43 |
| I.4.1. Traitement thermique de la poudre de TiO ₂ | 43 |
| I.4.2. Courbe d'étalonnage..... | 44 |
| I.4.2.1. Détermination de λ_{\max} | 44 |
| I.4.2.2. Courbe d'étalonnage..... | 44 |
| I.4.3. Mode opératoire..... | 45 |
| I.4.4. Détermination du taux d'élimination..... | 46 |

Chapitre II : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| II.1. Analyse spectral par Infrarouge..... | 47 |
| II.2. Influence de différents paramètres sur l'élimination du GRL par photodégradation..... | 48 |
| II.2.1. Influence de la concentration initiale du GRL sur la photodégradation en présence du catalyseur TiO ₂ | 48 |
| II.2.2. Influence du pH..... | 50 |
| II.2.3. Influence de la masse de TiO ₂ sur la photodégradation du colorant..... | 53 |
| II.2.4. Influence de la teneur de CuO sur la photodégradation du GRL par TiO ₂ | 56 |
| II.2.5. Influence de la force ionique sur la photodégradation du GRL par TiO ₂ | 56 |



Introduction générale

Introduction générale

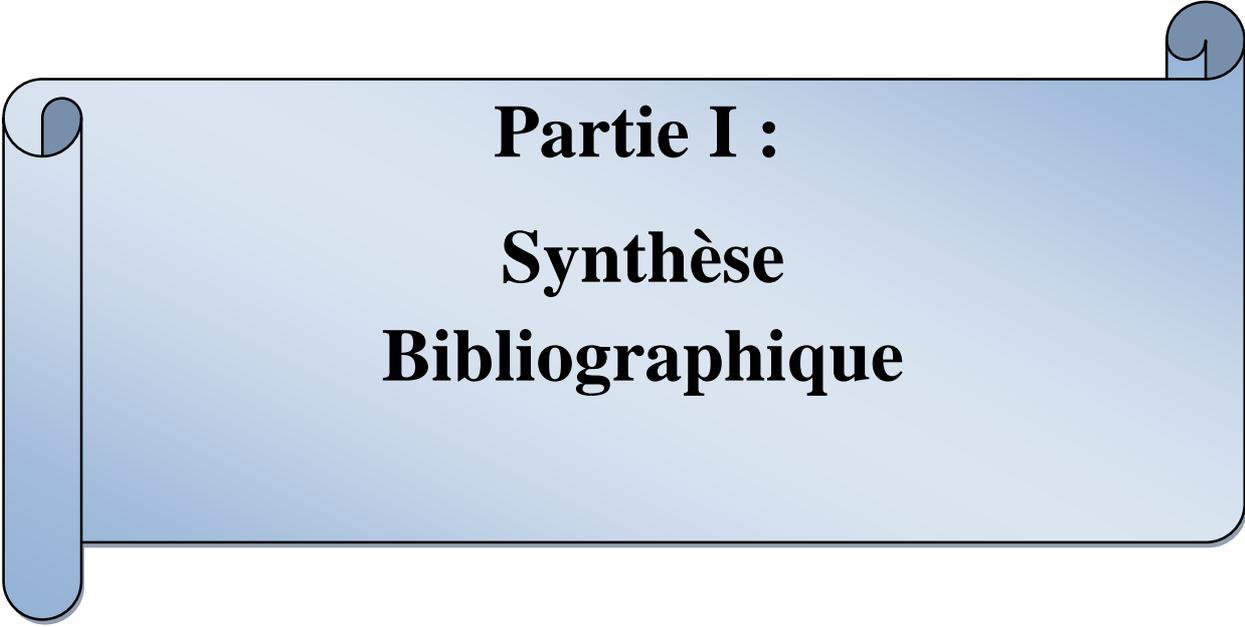
La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat d'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Les colorants sont largement utilisés dans les industries du textile, papier, nourriture, cuir, cosmétique et pharmaceutique [1]. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t•an-1 [2].

Ainsi donc, il ya un besoin urgent de développer des techniques plus efficaces d'élimination des colorants à la source de l'effluent. Les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec les procédés d'oxydation avancée (abrégié à POA ou AOP, Advanced Oxydation Processes). Les POA associent la lumière UV et/ou un catalyseur (Fe^{2+} ; TiO_2) à un oxydant fort (H_2O_2 , O_3 , ClO_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2+}$... ou simplement O_2 dans le cas de TiO_2) pour produire ainsi des espèces radicalaires à très fort potentiel d'oxydation, très majoritairement les radicaux OH^\bullet , qui oxydent une large gamme de polluants organiques de manière rapide et non sélective, qu'ils soient de catalyse homogène, tel que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou de catalyse hétérogène, tel que TiO_2/UV . Tous ces procédés ont montré une bonne capacité à dégrader une large gamme de polluants organiques tous présentant aussi l'avantage de détruire le polluant et non pas seulement de le transférer à une autre phase.

La photocatalyse hétérogène qui est l'un des POA les plus efficaces s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. Ce procédé est appliqué dans le cadre de ce travail à la minéralisation des solutions aqueuses contenant un colorant basique textile.

Ce travail est composé de deux parties principales :

- La première partie c'est la synthèse bibliographique qui est répartie en deux chapitres :
 - I. Le premier chapitre donne des généralités sur la pollution de l'eau.
 - II. Le deuxième chapitre résume la synthèse bibliographique des colorants.
 - III. Le troisième chapitre décrit les procédés d'oxydation avancée et la photocatalyse hétérogène.
- La deuxième partie est une présentation des matériels et méthodes et protocoles expérimentaux utilisés ainsi que les résultats de notre travail et leurs discussions.



Partie I :
Synthèse
Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau

I.1. Introduction

La pollution des eaux est un sujet d'actualité, ce qui génère un nouveau domaine de recherche qui est le traitement des eaux usées afin d'éviter des conséquences d'ordre sanitaire, écologique, industrielle ou agricole.

L'eau, compte tenu de ses propriétés physico-chimiques est trop souvent utilisée comme un vecteur d'évacuation de déchets, ainsi polluée, elle devient alors un vecteur de pollutions. Cette situation fréquemment rencontrée est d'autant plus regrettable que l'eau est le principal élément constitutif des êtres vivants et des végétaux.

I.2. Définition et classification des eaux usées selon leurs origines

I.2.1. Définition

Les eaux usées sont des liquides de composition hétérogène, chargées de matières minérales ou organiques, pouvant être en suspension ou en solution, et dont certaines peuvent avoir un caractère toxique. À cette charge s'associent presque toujours des matières grasses et des matières colloïdales [3].

I.2.2. Classification des eaux usées selon leurs origines

Les eaux usées sont classées selon leurs origines en quatre types :

I.2.2.1. Les eaux usées domestiques

Ce sont les eaux qui proviennent des établissements et services résidentiels, produites essentiellement par le métabolisme humain et les services ménagers (eaux ménagères et eaux de vannes [4]). La figure (1) montre l'utilisation domestique de l'eau.

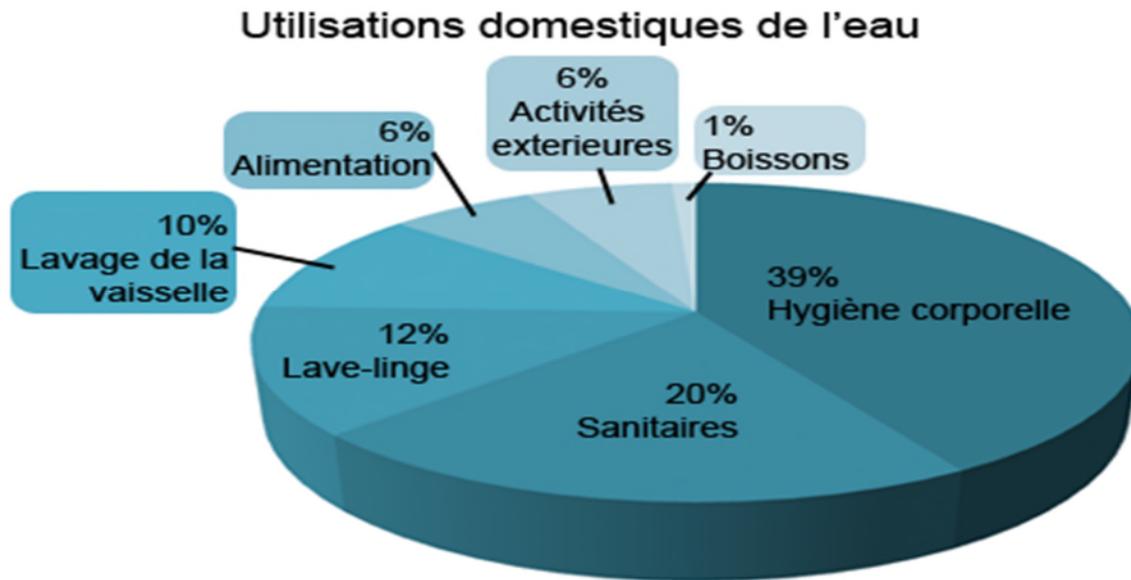


Figure (1): Utilisation domestique de l'eau.

I.2.2.2. Les eaux usées industrielles : Ce sont des eaux usées qui proviennent des locaux utilisés à des fins industriels, commerciaux, artisanales ou de services.

Les eaux usées industrielles doivent être traitées avant d'être rejetées vers le réseau public afin d'assurer la protection du milieu récepteur [4]. La composition de ces eaux est liée à l'activité industrielle, on peut classer les établissements industriels sur la base des secteurs d'activité industrielle de la classification SIC (Standard Industriel Classification) en les représentants en neuf secteurs qui sont :

- Fabrikant de pâtes et papier.
- Les raffineries de pétrole.
- Les industries de la métallurgie primaire.
- Les industries de la chimie (organique et inorganique à l'exception des raffineries de pétrole).
- Les industries de transformation de métal (métallurgie secondaire, machinerie, équipement électroniques ...etc.).
- Les industries agro-alimentaires.
- Les industries textiles et de vêtement.
- Les industries de transformation du bois.
- Les industries diverses non classées dans les secteurs précédents par exemple la transformation de la pierre, de l'argile ...etc.

I.2.2.3. Les eaux pluviales

Ce sont des eaux usées qui proviennent des précipitations atmosphériques, elles sont chargées de matières minérales en suspension, d'hydrocarbure.

I.2.2.4. Les polluants d'origine agricole

Ces effluents proviennent des terres cultivées après lessivage et ruissellement. Ces eaux sont riches en éléments fertilisants (azote et phosphore) et en polluants organiques (pesticides).

I.3. Définition de la pollution industrielle

C'est le développement considérable des activités industrielles qui a provoqué un accroissement important des pollutions et des nuisances. La pollution correspond aussi à un changement mesurable (dégradation) des caractéristiques du milieu récepteur alors que la nuisance correspond à la perception par l'homme d'un désagrément, d'une gêne ou d'un danger lié aux modifications provoquées par l'activité humaine [3].

I.4. Impacts de la pollution

I.4.1. Sur l'environnement

Sur le milieu naturel l'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de températures, des modifications du pH, des consommations d'oxygène du milieu ainsi que des effets spécifiques inhérents à chaque polluant. Ceci conduit à la modification de l'équilibre des écosystèmes. Les modifications de température et de pH, perturbent le développement normal de la faune et de la flore. Le rejet de matières organiques entraîne une surconsommation d'oxygène par les micro-organismes et en prive d'autant les poissons. Les matières en suspension conduisent aussi au colmatage des branchies des poissons, les rejets d'azote et de phosphore favorisent l'eutrophisation des lacs.

I.4.2. Sur la santé

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

□ Paludisme (un million de décès par an, 100 à 150 millions de cas annuels dont 90% en Afrique, et 300 millions de porteurs de parasites);

- Filaires (maladie due à un vers injecté par des moustiques sous les climats chauds et humides);
- Le choléra, dû aux vibrions cholériques présent dans les eaux souillées;
- L'hépatite A (dû à un virus présent aussi dans les eaux polluées);
- Et les autres comme les dysenteries d'origines parasitaires, bactériennes et virales aux conséquences qui peuvent être très graves chez le jeune enfant.

I.5. Principaux Procédés classiques de dépollution des eaux

Afin d'assurer une bonne qualité de l'eau, il est indispensable de mettre en place des procédés de traitement efficaces. On distingue trois classes de procédés de traitement des eaux : les procédés physiques, chimiques et biologiques.

I.5.1. Procédés physiques

Les procédés physiques de traitement des eaux permettent un prétraitement de l'eau brute, en voici quelques exemples :

A. la filtration : procédé de filtration permettant de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les mailles du filtre. À titre d'exemple, les filtres au sable et les filtres au charbon actif granulaire (CAG) filtrent les particules de l'eau et absorbe la matière organique dissoute et autres contaminants [5].

B. la décantation : opération de séparation mécanique permet sous l'action de la gravitation, de séparer soit plusieurs liquides non-miscibles de densités différentes, soit de solides insolubles en suspension dans un liquide.

I.5.2. Les procédés chimiques

Les traitements chimiques de l'eau peuvent être classés en deux catégories :

- Les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler les polluants. Ces méthodes se basent sur l'ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. La clarification par coagulation-floculation est l'un des procédés le plus utilisé. Il permet d'éliminer les espèces en suspension. Les opérations de coagulation, complexations et

précipitation ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches qui visent à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [6].

I.5.3. Les procédés biologiques

Les procédés biologiques de traitement des eaux sont utilisés principalement pour traiter les eaux résiduaires urbaines. Ces procédés reposent sur l'utilisation des micro-organismes qui dégradent les polluants organiques. Ils sont utilisés généralement dans des bioréacteurs avec des conditions aérobies ou anaérobies.

Ces procédés ne sont pas applicables sur les effluents industriels en raison d'une forte teneur en pollution, de toxicité ou de faible biodégradabilité [7].

L'incapacité de ces procédés réside dans la transformation inefficace des molécules réfractaires ou toxiques et dans la production d'une nouvelle pollution.

Chapitre II : Les colorants

II.1. Introduction

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organique, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certains conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer le textile, les encres, les peintures, les vernies, les produits alimentaires, etc. [8].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [9]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [10].

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$. Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants [8]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau (1) suivant :

Tableau (1) : Principaux groupes chromophores et auxochromes [11].

| 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 ($-Cl$) |

II.2. HISTORIQUE DES COLORANTS

II.2.1. Les colorants naturels

La célèbre grotte de Lascaux et ses peintures vieilles de 17 000 ans témoignent d'un usage très ancien des colorants naturels. Les premiers utilisés sont le noir de charbon et l'oxyde de fer rouge.

En France, jusqu'à la fin du XIX^e siècle, on cultive dans le Midi et en Alsace de la garance dont la racine fouit une substance colorante rouge.

Autres exemple : à partir des feuilles de l'indigotier, on extrait un colorant bleu violacé, une espèce mexicaine de cochenilles (insectes) permet d'obtenir un rouge carmin.

II.2.2. Les colorants synthétiques

Le bleu et le vert égyptien sont les premiers colorants synthétiques. Le bleu égyptien, déjà utilisé 2 500 ans avant notre ère, est obtenu en chauffant entre 900 °C et 1100 °C un mélange contenant du calcium, du cuivre et du silicium. Le vert égyptien est obtenu dans des conditions semblables, avec les mêmes ingrédients, mais dans proportions différentes.

La distillation du goudron, réalisée à partir de 1840, permet d'obtenir les matières premières (benzène et naphthalène) nécessaire à la fabrication des colorants, la palette de couleur utilisée par les teinturiers s'élargit alors considérablement.

L'aniline dont l'oxydation produit le pourpre d'aniline est synthétisé par W.H.Perkin en 1856 alors qu'il cherchait à fabriquer de la quinine.

La naissance de la chimie moderne au milieu du XIX^e du siècle et l'apparition de l'industrie chimique sont à l'origine du développement de la fabrication des colorants synthétiques [12].

Quelques dates importantes :

- Égypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- **16^{ème} siècle** : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale).
- **19^{ème} siècle** : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.

- **1834** : F.F.Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille, (l'aniline est à base de la fabrication de certains colorants).
- **1862** : P. Griess synthétise les premiers colorants azotés (par diazotation).
- **1869** : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- **1876** : H. Karo obtient le premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- **1878** : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer [13].

II.3. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières, etc.) [11].

II.3.1. Classification chimique [11]

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

II.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques présentent 70 % de la production mondiale des colorants synthétiques [14]. Ce type de colorant est caractérisé par les groupements réactifs qui forment des liaisons covalentes avec les groupes de $-OH$, $-NH$ ou $-SH$ des fibres (coton, laine, soie, nylon) [15]. Ils sont normalement utilisés pour la coloration en jaune, orange et rouge. La figure (2) donne un exemple d'un colorant azoïque.

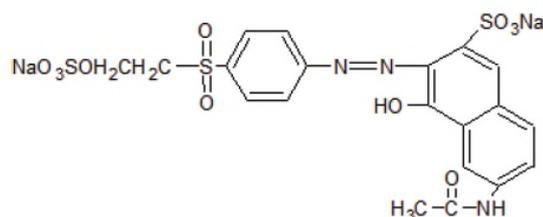
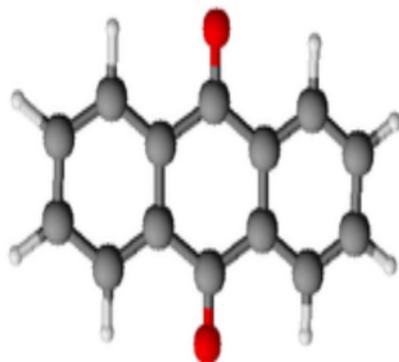


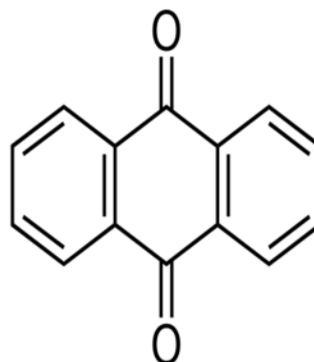
Figure (2) : Exemple d'un colorant azoïque.

II.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. C'est ce que montre la figure(3) et (4).



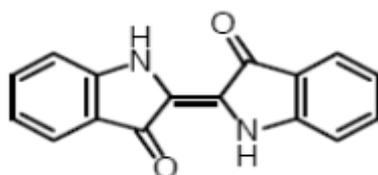
Figure(3) : Groupement chromophore C=O.



Figure(4) : Anthraquinone.

II.3.1.3. Les colorants indigoïdes

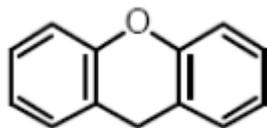
Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. La figure(5) montre un exemple d'un colorant indigoïde.



Figure(5) : Exemple d'un colorant indigoïde.

II.3.1.4. Les colorants xanthènes

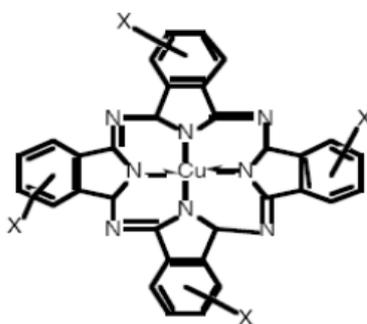
Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. La figure(6) donne un exemple d'un colorant xanthène.



Figure(6) : Exemple d'un colorant xanthène.

II.3.1.5. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). La figure (7) Montre la structure d'un colorant phtalocyanines.



Figure(7) : Structure d'un colorant phtalocyanine.

II.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupe aminé). La figure (8) donne la structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés.

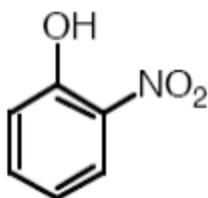


Figure (8) : Structure moléculaire des colorants nitrés et nitrosés.

II.3.2. Classification tinctoriale [16]

II.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La figure (9) montre un exemple d'un colorant acide (Acide Rouge 27).

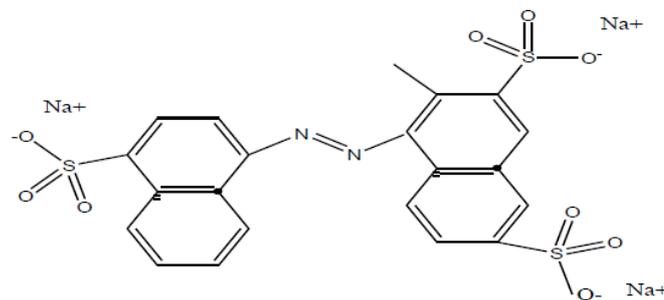


Figure (9): Acide Rouge 27 (C. I. acid red 27).

II.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques (ou cationiques) sont des cations colorés. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière, de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La figure (10) donne un exemple d'un colorant basique (Acide vert 4).

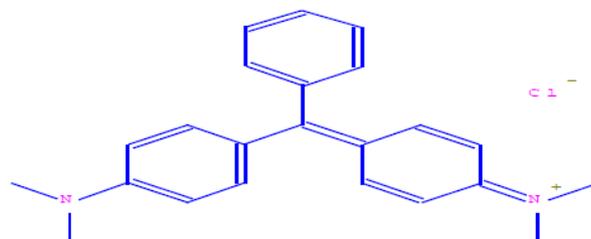
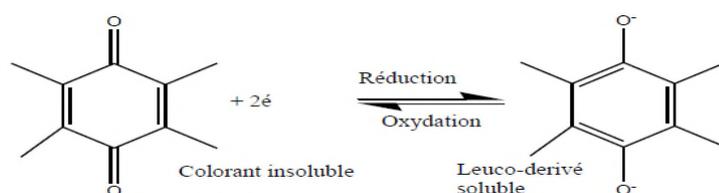


Figure (10): Acide vert 4 (C. I. Basic green 4).

II.3.2.3. Les colorants de cuve et leurs leuco-ester

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant la caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale : (voire figure 11).



Figure(11) : La réoxydation in situ du colorant

Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie.

II.3.2.4. Les colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonâtes). Ils se distinguent des colorants acides par leurs affinités pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La famille des colorants directs est la deuxième en nombre des représentants. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé. La figure(12) donne un exemple d'un colorant direct (Bleu direct 1).

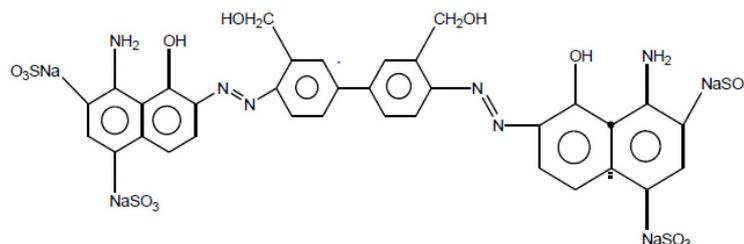


Figure (12) : Bleu direct 1 (C. I. Bleu direct 1).

II.3.2.5. Les colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorant chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques. La figure(13) donne un exemple d'un colorant à mordant (Bleu mordant 9).

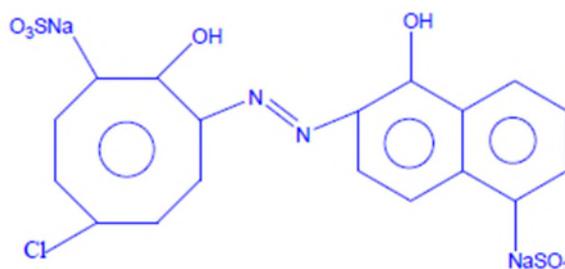


Figure (13) : Bleu mordant 9 (C. I Blue mordant 9).

II.3.2.6. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction soit avec les groupes hydroxyle de la cellulose :

Colorant-Y + OH⁻ Cellulose & Cellulose – O – Colorant + HY(1)

Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :

Colorant -X + H₂N- Laine & Colorant- HN- Laine + HX.....(2)

II.3.2.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former in situ un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. À l'origine, l'une des deux substances était un naphthol ou copulant dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtholée était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque à préparation du sel de diazonium nécessitait une basse température, d'où l'appellation de couleurs à la glace. Ce procédé a été sensiblement amélioré par la recherche de meilleurs copulants et par la création de dérivés stabilisés des bases diazotées (sels solides). Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

II.4. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramique (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile...etc).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical...etc) [17].

II.5. Méthodes de récupérations 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 [18].

II.6. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faible 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 [19]. 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.

II.6.1. Bio-accumulation

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.

II.6.2. Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que de sérieux tests biologiques aux abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation

plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants porté sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL_{50} avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [14]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [20].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [21]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [22].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants les plus dangereux pour l'homme [23] et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [22]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules [14] et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [22].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl) [23].

Les réactions d'intolérance faisant suite à l'absorption de colorants sont quant à elles de nature différente :

- Action sur le système nerveux central : interférence avec la neurotransmission de type GABA-ergique et synthèse excessive d'acétylcholine ou présence d'amines biogènes.
- Action sur le système nerveux périphérique : effet excitant (pour l'amarante notamment), anomalie des récepteurs neuroniques.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [24].

Chapitre III: Les procédés d'oxydation avancée et la photocatalyse hétérogène.

III.1. Introduction

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

III.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux OH^\bullet pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime.

Les procédés d'oxydation avancés POA reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles OH^\bullet à température et pression ambiante. Il s'agit d'exciter une substance permettant l'attaque et la dégradation en milieu oxygéné de composés organiques.

Les POA peuvent être photochimiques ou autres, le tableau 3 résume les différents procédés d'oxydation avancée. Le tableau (2) résume les différents POA.

Tableau (2): Différents procédés d'oxydation avancée.

| POA photochimiques | POA non photochimiques |
|--|--|
| UV / H_2O_2 | Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) |
| UV / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ | Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) |
| Photo-Fenton | Sonochimie |
| Photocatalyse hétérogène | Radiolyse |
| Sonophotocatalyse | Electro-Fenton |
| Photolyse de l'eau | Oxydation électrochimique |

La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes. Les radicaux hydroxyles OH^\bullet ($E^\circ=2.8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) sont des oxydants plus puissants que l'eau oxygénée H_2O_2 ($E^\circ=1.77\text{V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone ($E^\circ=2.07\text{V/ESH}$ à 25°C).

Le tableau (3) résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Tableau (3): Potentiel d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

| Oxydant | Potentiel d'oxydation (V/ESH) |
|------------------------|-------------------------------|
| OH^\bullet | 2.80 |
| O_3 | 2.07 |
| H_2O_2 | 1.77 |
| H_2O | 1.70 |
| MnO_4^- | 1.67 |
| ClO_2 | 1.50 |
| Cl_2 | 1.36 |
| O_2 | 1.23 |

III.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle OH^\bullet est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Les électrons mis en jeu lors de cette rupture sont également partagés, un électron pour chaque atome [25]. Cette propriété particulière du radical hydroxyle lui confère un caractère très réactif vis-à-vis de plusieurs composés organiques, inorganiques et bactériens. La durée de demi-vie de ce radical est de l'ordre de 10^{-9} s et son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2.81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène [26].

III.4. Caractéristiques du radical OH[•]

Les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles sont résumées dans la figure (14) :

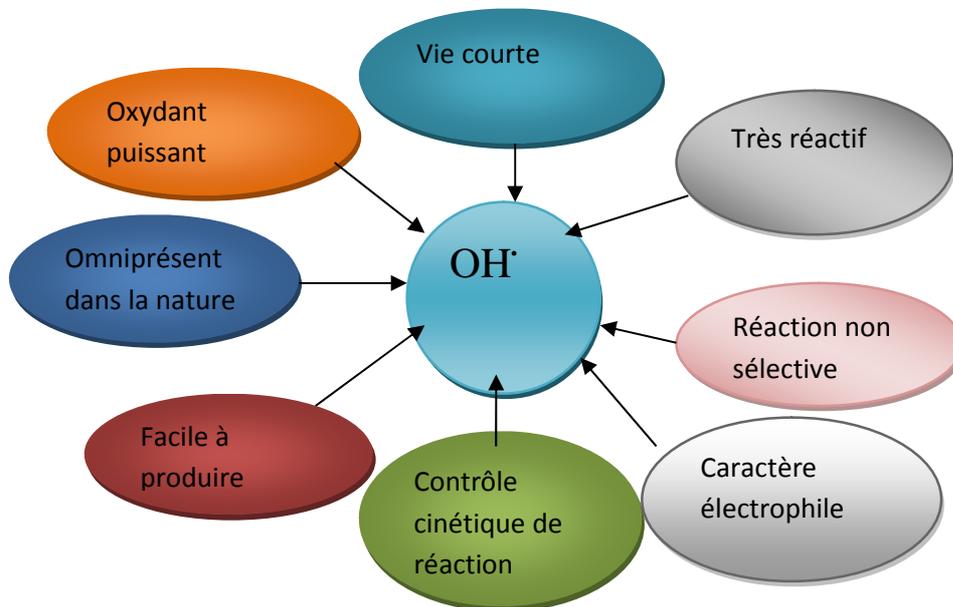


Figure (14) : Principales Caractéristiques du radical OH[•].

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces très réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigences pour le traitement des eaux polluées, tels que :

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique pour le milieu aquatique ;
- Ne pas être corrosifs pour les équipements ;
- Être plus rentable possible ;
- Être relativement simples à générer et à manipuler.

En milieu fortement alcalin (pH>11.9), ils sont convertis en leur base conjuguée O^{•-} selon la réaction suivante :



III.5. Mécanisme d'oxydation par les radicaux libres

Ces radicaux sont susceptibles de réagir avec les composés organiques, organométalliques et minéraux essentiellement par trois modes de réactions suivants [27] :

A. Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) :



B. Par addition électrophile sur une liaison insaturée (hydroxylation) :



C. Par transfert d'électrons (oxydoréduction) :

**III.6. Définition de la photodégradation [28]**

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

III.6.1. La photodégradation direct

La photodégradation 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. Le mécanisme de la dégradation se fait selon les étapes suivantes :





Les réactions de (7) à (12) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées (R^*) (réaction 7), soit dissociées (réaction 10). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié [29]. En présence d' O_2 , la molécule excitée va produire selon sa nature un radical R^* (réaction 8) ou RO_2^* (réaction 11). Ce sont des espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photo-produits (réactions 9 et 12) qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

III.6.2. La photodégradation indirecte

La photodégradation indirecte est la dégradation influencée par la présence de certains composés qui existent généralement dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives [29]. Ils absorbent eux-mêmes la lumière et transmettent ensuite l'excédent de leur énergie à la molécule polluante. Deux types de photodégradation indirecte peuvent être envisagés :

- Photocatalyse homogène.
- Photocatalyse hétérogène.

III.7. Généralité sur la photocatalyse hétérogène

Au cours des dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a connu un progrès considérable. Aujourd'hui elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et à des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

III.7.1. Définition de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV), etc. cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires).

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [30].

La photocatalyse peut se faire en milieu homogène ou hétérogène, dans notre thème on s'intéresse à la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS .

III.7.2. La catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de la réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [31].

Le procédé photocatalytique peut être devisé en cinq étapes :

III.7.2.1. Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz. Ce qui s'explique par la loi de Fick dont on a

l'expression suivante : La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de celle-ci

$$\mathbf{J}_j = -\rho \mathbf{D}_{ij} \nabla C_j$$

Avec

J_j : flux massique (Kg. m⁻².S⁻¹).

ρ : Masse volumique (Kg. m⁻³).

D_{ij} : coefficient de diffusion binaire (m².S⁻¹).

C_j : Fraction massique.

III.7.2.2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaison avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui réagissent entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

III.7.2.3. Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenantes réellement dans une transformation.

III.7.2.4. Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

III.7.2.5. Transfert des produits quittant le catalyseur

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent être représentées de manière globale par la figure (15) :

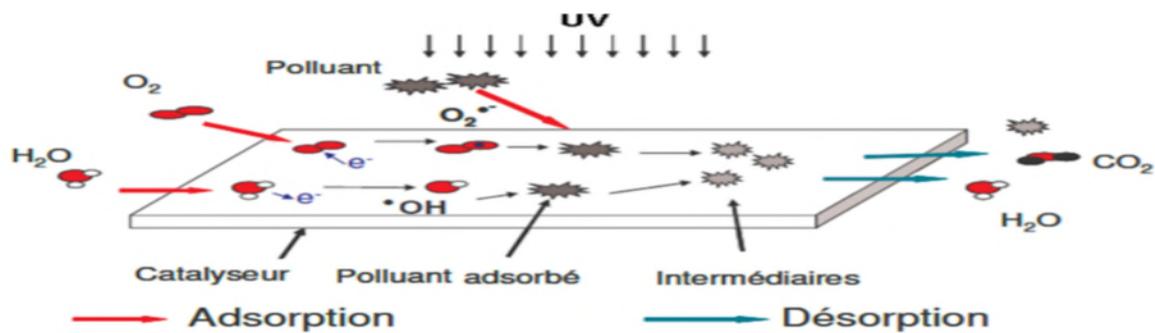


Figure (15) : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée.

Le dioxyde de titane TiO_2 est le plus important photocatalyseur utilisé dans les procédures de dépollution.

III.7.3. Choix du catalyseur

Les semi-conducteurs (catalyseurs) doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de la bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les photocatalyseurs les plus utilisés sont : TiO_2 , ZnO_2 et WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 et Fe_2O_3 [32].

TiO_2 est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la dégradation des produits organiques [33].

La figure (16) donne les potentiels redox et les largeurs de la bande interdite de plusieurs semis conducteurs en contact avec une solution aqueuse d'électrolyte à un $\text{pH}=1$ [34].

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

TiO_2 a une bande de valence qui possède un potentiel redox positif élevé [34]. Son pouvoir oxydant sera donc fort et favorisera les transferts d'électrons des substances adsorbées ou des anions hydroxydes vers le semi-conducteur. À l'opposé, la bande de conduction a un potentiel légèrement négatif ce qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène.



Figure (16): Potentiel et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à $\text{Ph}=1$ [34].

Le catalyseur choisi dans les procédés de traitement des eaux doit satisfaire aux conditions suivantes : la non-toxicité, l'insolubilité et la stabilité, le TiO_2 satisfait très bien aux conditions précédentes, ce qui fait de lui le catalyseur le plus souvent utilisé.

Différentes combinaisons de semi-conducteur ont été utilisées en photocatalyse [35] :

- CuO/TiO_2
- $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

La combinaison de semi-conducteurs et des composés non conducteurs a parfois donné des résultats bénéfiques [36].

III.8. Le dioxyde de titane

III.8.1. Historique

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817). Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le manacanite (c'est-à-dire ilménite) [37]. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur [38].

Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutil hongrois, et lui donna le nom latin Titane.

La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910 [39].

III.8.2. Présentation du TiO_2

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. [40].

La figure (17) présente une image de la poudre de TiO_2 .



Figure (17) : La poudre de Dioxyde de titane

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photodégradation 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.

III.8.3. Propriétés physico-chimiques du 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 photoactive 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 18). 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.

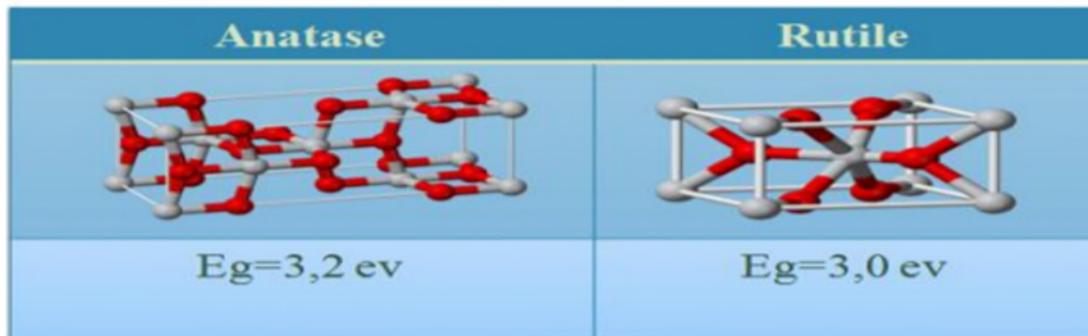


Figure (18) : Forme rutile et anatase du dioxyde de titane.

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 19) 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 photocatalyse avec TiO_2 activé par de la lumière solaire [41], cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le TiO_2 et donc utilisable pour la photocatalyse avec TiO_2 .

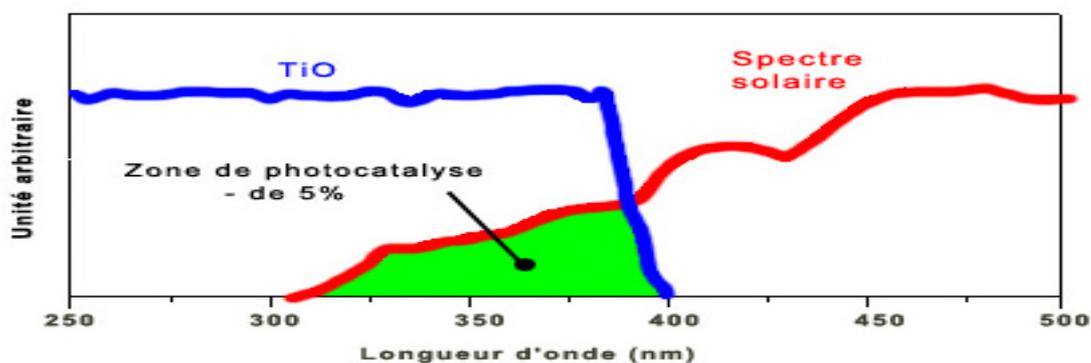


Figure (19) : spectre d'absorption du TiO_2 comparé à celui du soleil.

A. Le rutile

Dans le cas du rutile, les cations Ti^{4+} occupe 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 [42]. 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.

B. L'anatase

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers.

Les distances moyennes Ti-O (1.91\AA) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3.8 et 9.5\AA pour les liaisons Ti-Ti [42]. Au-delà de 700°C , l'anatase se transforme en rutile. La structure cristalline dans l'anatase est plus complexe que celle du rutile.

III.8.4. Champ d'application du TiO_2

La figure (20) donne le champ d'application du TiO_2 .

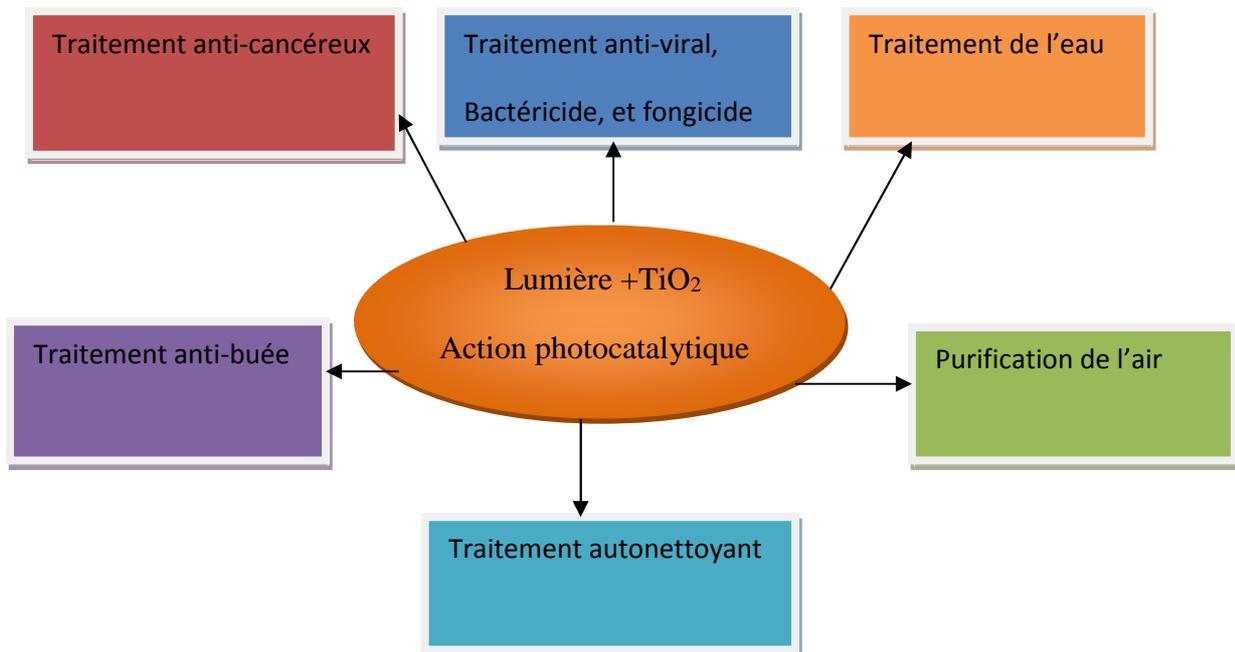
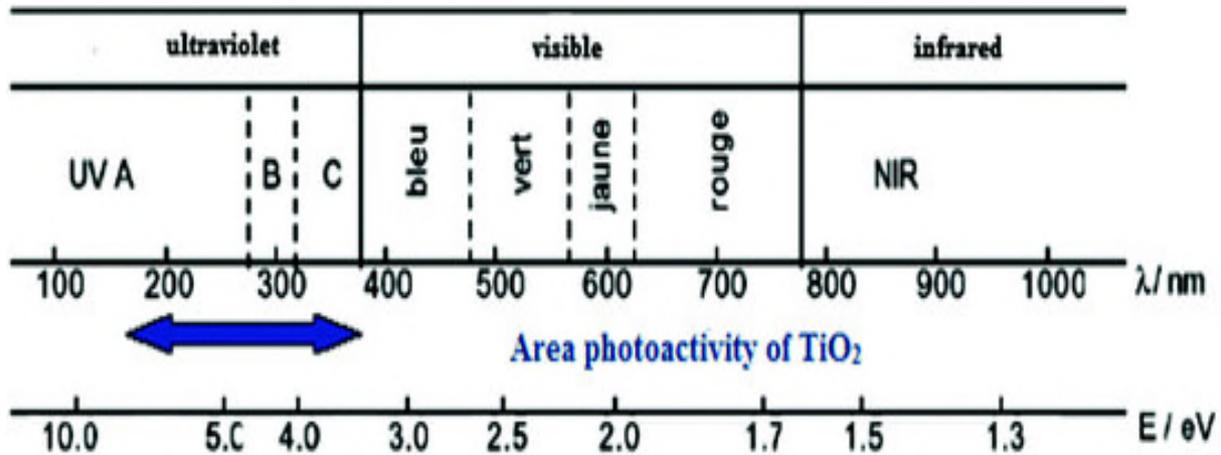


Figure (20) : Champ d'application du dioxyde de titane.

III.8.5. Utilisation photocatalytique du TiO₂ dans le visible

Les réactions photocatalytiques avec TiO₂ sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure 21).



Figure(21) : Spectre de la lumière avec la zone d'action de TiO₂.

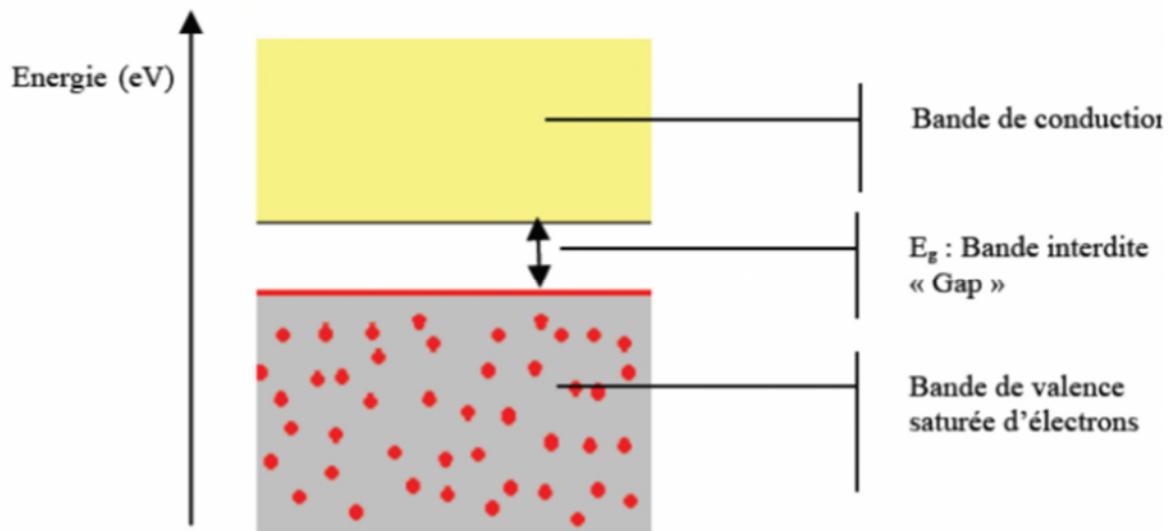
Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase.

III.8.6. Les propriétés photocatalytiques de dioxyde de titane

III.8.6.1. Caractéristiques et mécanisme

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO₂ sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [43].

Un semi-conducteur est un cristal non métallique dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle le band gap ou bande interdite (figure 22) [44].



Figure(22) : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

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

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

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite E_g est déterminée à la loi de Planck :

$$E_g = h c / \lambda$$

Ou :

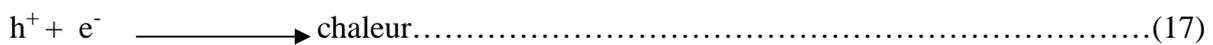
λ : la longueur d'onde de la lumière incidente.

c : la vitesse de la lumière.

h : la constante de Planck.

Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident λ , doit être supérieure ou égale à $\frac{hc}{E_g}$ ($\geq \frac{hc}{E_g}$) pour former une paire électron/trou [45].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est généralement employée, pour dégrader des substances organiques en espèce moins nocives pour l'environnement ou la santé. Il est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse car il est un des matériaux les plus actifs pour la dégradation de polluants. De plus, il présente de nombreux avantages car il est non toxique, stable et peu coûteux [46]. E.Pelizzetti, C.Minero, P. Piccinini, and M.Vincenti ont proposé que le procédé d'activation photocatalytique du TiO_2 par la lumière peut être défini par les équations suivantes :



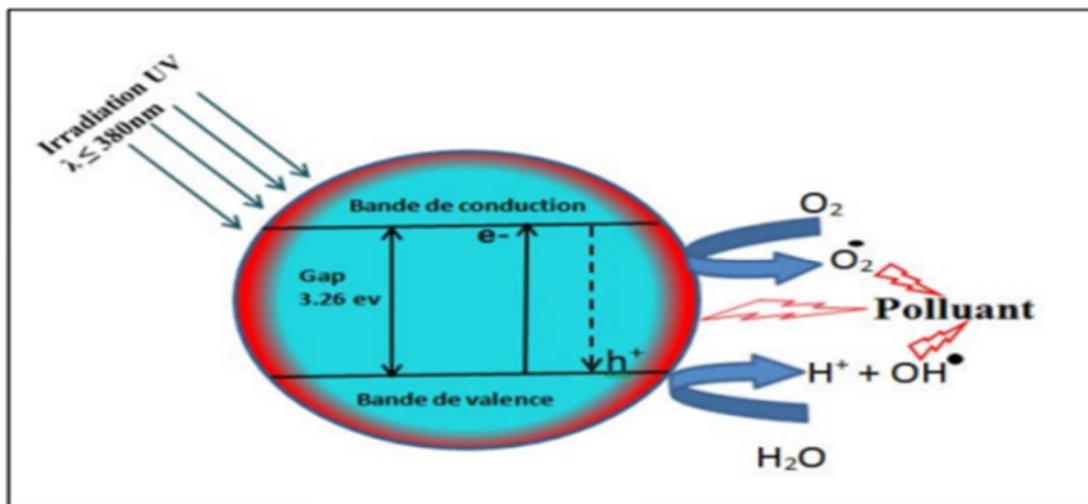
Après la première étape (13), les charges (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide pour initier des réactions d'oxydo-réduction (14, 15, 16), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photocatalytique.

On voit donc que les paires électron-trou menant à la formation d'espèces radicalaires réactives OH^\bullet sont entre autres capables d'oxyder des polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [47], voire en solution [48].

Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction.
- Oxydation par des espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par les équations (15) et (16).

La figure (23) Représente schématiquement le mécanisme de la photocatalyse à la surface de TiO_2 .



Figure(23): Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO_2 .

III.8.6.2. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du photocatalyseur. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques

A. Paramètres opératoire

A.1. La masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du Photoréacteur. Elle correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elle survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à :

- éviter l'excès de catalyseur ;
- assurer une absorption totale des photons [49].

A.2. Concentration du polluant

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface.

A.3. Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des Photoréacteurs sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de système de refroidissement [32]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé photocatalytique dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison avec d'autres procédés [32]. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (5-20 kJ mol⁻¹) en comparaison avec les réactions thermiques ordinaires [50].

A.4. Influence du PH

Le PH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO₂. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point zéro charge (pH pzc).

Pour le TiO₂, il est de l'ordre de **6,0 ± 0,5**. Pour des valeurs différentes de pH, la surface du TiO₂ est chargée. En effet, si le pH est supérieur au (pH pzc) du TiO₂, la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur inférieur au (pH pzc), comme le montre les équilibres suivants :



(Le TiOH_2 est la première forme hydrate du TiO_2) [51]

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption des polluants [52]. Lorsque le polluant et la surface portent la même charge, un phénomène de répulsion électrostatique aura lieu et l'adsorption sera faible.

B. Paramètres structuraux du photocatalyseur

B.1. Variétés allotropique du catalyseur TiO_2

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de la structure cristalline de TiO_2 qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile et brookite.

La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse. L'anatase est considérée comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. Cette différence d'activité photocatalytique entre les variétés de TiO_2 est difficile à expliquer. Cependant des travaux portant sur la comparaison de photoconductivité entre l'anatase ($E_g=3.20\text{eV}$) et le rutile ($E_g=3.02\text{eV}$), ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, photoélectron photo-trou, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [53,54]. De ce fait, la vitesse de recombinaison électron/trou est significativement plus grande pour le rutile [53], ce qui limite la formation des radicaux hydroxyles, par la suite la diminution de photodégradation des polluants.

Certains auteurs ont suggéré que l'augmentation de l'activité photocatalytique de l'anatase par rapport au rutile est liée à sa faible capacité d'adsorber de l'oxygène et son degré d'hydroxylation important (nombre d'ions hydroxydes adsorbés sur la surface) [55,56].

Cependant, les poudres TiO_2 sont constituées de mélanges d'anatase et de rutile peuvent posséder une meilleure photoactivité que l'anatase pure [57]. Un exemple bien connu est le matériau TiO_2 Degussa P25 avec un rapport de phase anatase/rutile généralement de 80% :20%. Ce phénomène a été étudié bien qu'il soit encore sujet à discussion. Il a été estimé

qu'il peut provenir du couplage ou de la formation d'hétérojonctions entre les deux types de particules semi-conducteurs anatase et rutile. Ce couplage intime entre les deux formes des particules permet également d'expliquer dans certains cas, l'activité de poudre P25 sous illumination visible. En effet, dans ce cas le rutile, du fait de sa bande de conduction plus faible que l'anatase peut absorber la lumière dans le début du visible (bleu) et servir ainsi de photosensibilisateur aux particules de structure anatase [58].

B.2.Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

Outre la structure cristalline du TiO_2 , il existe d'autres facteurs majeurs dans la détermination de l'efficacité photocatalytique, la surface spécifique de poudre TiO_2 et la cristallinité. La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique qui possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. L'activité photocatalytique augmente avec la diminution de la taille des particules [59], cela est expliqué par le fait que la diminution de cette dernière augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs à la surface du semi-conducteur et vice-versa. Néanmoins, cette tendance n'est pas toujours permise, certains auteurs rapportent l'existence d'une taille idéale pour la dégradation de polluants organiques. Par exemple, Ismat et al. [60] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant le TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (12; 17 et 23nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17 nm. Il s'agit en fait d'un compromis entre les réactions de surface et la recombinaison des paires électron-trou

II.9.Les avantages et inconvénients de la photocatalyse

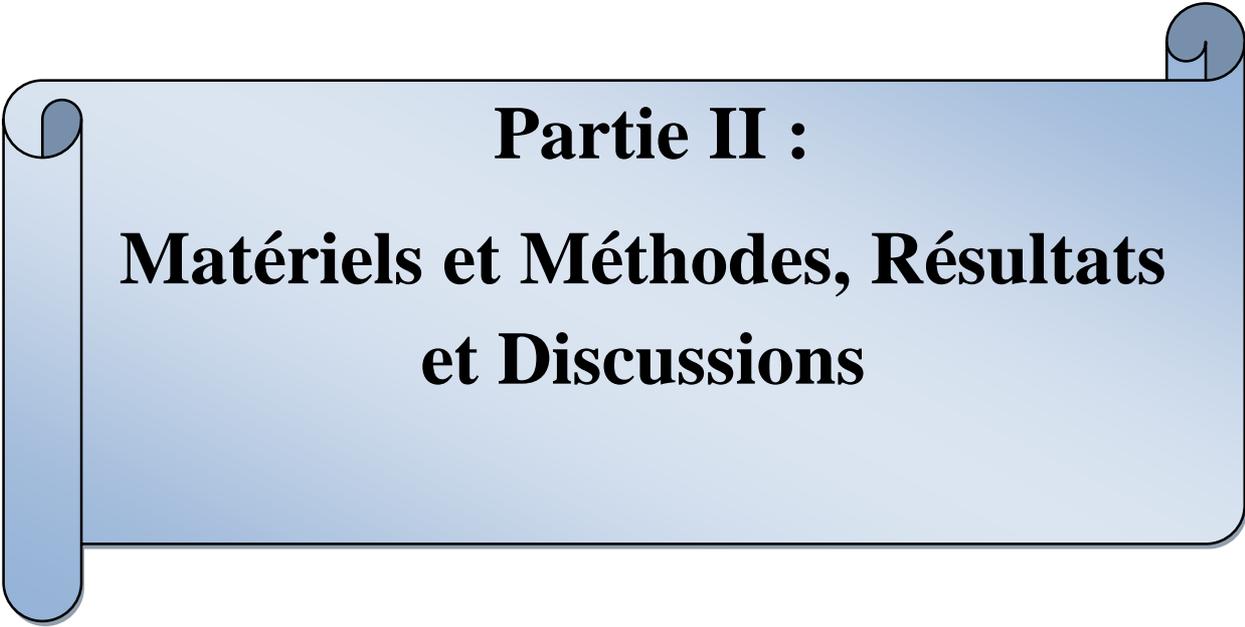
II.9.1.Les avantages de la photocatalyse

- Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques.
- La minéralisation totale.
- Pas de résidus polluants.
- 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.9.2. 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 limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.



Partie II :
Matériels et Méthodes, Résultats
et Discussions



Chapitre I: Matériels et Méthodes

I. Matériels et méthodes

La partie II est divisée en deux chapitres :

- ✓ Le premier chapitre concerne les méthodes, matériels et les réactifs utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- ✓ Le second chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

I.1. 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 combinée en verre.
- **Conductimètre** : la conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA HI2315.
- **Balance** : les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCATEL de précision $\pm 0,0001\text{g}$.
- **Plaque chauffante** : l'agitation de la solution de colorant a été assurée par une plaque chauffante à agitation magnétique sans utilisation de chauffage.
- **Four** : le traitement thermique de la poudre de TiO_2 a été réalisé dans un four de marque Vecstar Ltd, 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°C .
- **Étuve** : le séchage de la verrerie et des poudres de TiO_2 (5 % et 10 % de CuO) a été effectué à l'aide d'une étuve de marque BINDER.

Les poudres TiO_2 (5% et 10% CuO) ont été mises dans des boîtes de pétri et mise dans l'étuve à une température de 105°C pendant 24h.

- **Filtre seringue** : la filtration de la solution aqueuse du colorant qui contenait la poudre TiO_2 a été faite à l'aide d'un filtre seringue de porosité $0.45\mu\text{m}$.

I.2.Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 37% et de densité 1.19 et de masse molaire 36.5g/mol.
- Soude (NaOH) de pureté 97% et de masse molaire égale à 40 g/mol.
- NaCl de pureté 99.5% et de masse molaire égale à 58.44 g/mol.
- **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.

Adsorbant: Le Rouge Asucryl GRL qui appartient à la famille des colorants textiles basiques. Il nous été fourni par l'Entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia) Les principales propriétés de ce colorant sont récapitulées dans le tableau (1) et sa structure chimique est la suivante :

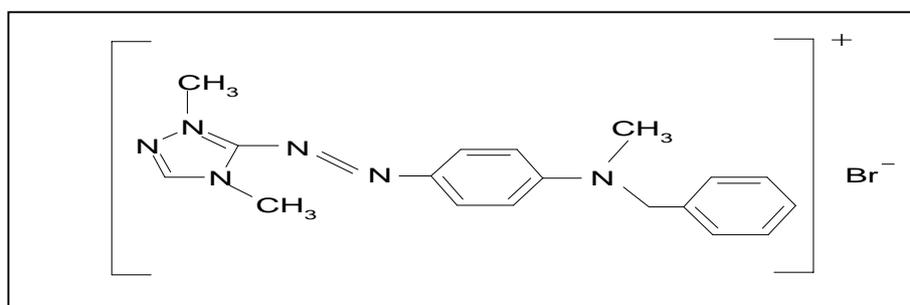


Figure (1) : structure chimique du colorant textile Rouge Asucryle GRL [61]

Tableau (1) : Caractéristiques du colorant Rouge Asucryle GRL [61]

| Colorant | Nom commercial | Formule brute | Molécularité (g/mole) | λ_{max} | CI | CAS | fournisseur |
|-----------------|-------------------|---|-----------------------|-----------------|--------|------------|-------------|
| Rouge basique46 | Rouge Asucryl GRL | C ₁₈ H ₂₁ N ₆ Br | 400,9 | 532 | 110825 | 12221-69-1 | AZUTEX |

CI : Color Index

CAS : Chemical Abstract Service

I.3. dispositif expérimental

I.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses dans de longueurs d'onde déterminées.

I.3.1.1. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000cm^{-1} soit 160 à 665 KJ. mol^{-1}).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

C'est une technique qualitative. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial.

Le dosage de solutions colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Beer-Lambert.

I.3.1.2. Loi d'absorption de la lumière, Loi de Beer-Lambert

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

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. Si C est la molarité, ϵ est en $L. mol^{-1}.cm^{-1}$
- λ : longueur du trajet optique (en cm).

Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé durant notre travail est un appareil de marque UV mini-1240 SHIMADZU. Les cuves utilisées sont en verre de 1cm de diamètre. Nos mesures ont été faites sur des solutions préparées à partir d'une solution mère de 1 g/l du Rouge Asucryl GRL. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de 400-800 nm, nous ont permis d'obtenir différents spectres.(figure 2).



Figure (2) : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

I.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager son optimisation, en vue d'application, est la technique spectroscopie FTIR, 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.

I.3.2.1. Principe

Le principe, repose sur une mesure spectrale dans le moyen IR, C'est-à-dire dans la zone [2.5-25 μm].

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 (λ) conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission, le spectre obtenu représente :

$$I/I_0 = f(\Gamma)$$

Avec:

I: intensité absorbée.

I_0 : intensité initiale.

Γ : nombre d'ondes (cm^{-1}) avec ($\Gamma = 1/\lambda$).

I.3.2.2. Mode opératoire

Les groupements fonctionnels qui constituent les photocatalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier. Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR, sur une gamme de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution égale à 8

Les analyses ont été faites sur des échantillons en poudre, préparés après traitement thermique et après broyage, nous avons utilisé l'IRTF afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons, particulièrement les groupements OH.



Figure (3) : IRTF utilisé au niveau du laboratoire de chimie de Bejaïa.

I.3.3. 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 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.



Figure (4) : photographie du montage utilisé pour le traitement photocatalytique

I.4. Protocole expérimental

I.4.1. Traitement thermique de la poudre de TiO_2

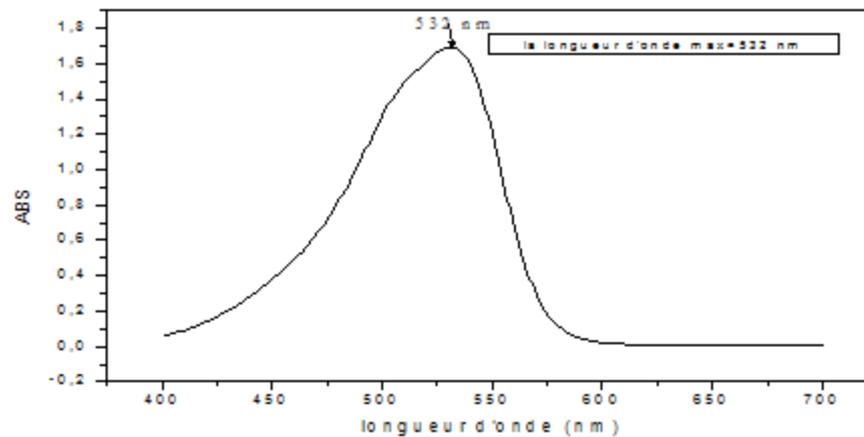
- Le traitement thermique de la poudre de TiO_2 a été réalisé dans un four de marque Vecstar Ltd, muni d'un système de contrôle de température. L'échantillon a été introduit dans le four,

mis dans un creuset en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de 10°C/min et un palier de 1h à la température finale de 850°C.

I.4.2. Courbe d'étalonnage

I.4.2.1. Détermination de λ_{\max}

La mesure de la longueur d'onde maximale a été faite avec une solution de concentration 10mg/l en colorant : le résultat obtenu est 532nm (figure 5)



Figure(5) : détermination de la longueur d'onde max

I.4.2.2. Courbe d'étalonnage

Mode opératoire : on prépare une solution mère avec une masse $m=0.5g$ du GRL (Rouge Asucryl) dans une fiole de 500 ml et on la laisse sous agitation pendant 1 heure. La concentration de la solution précédente est de 1 g/l. À partir de cette dernière nous avons préparé des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage de la figure (6) par l'UV avec la longueur d'onde $\lambda_{\max}=532$ nm.

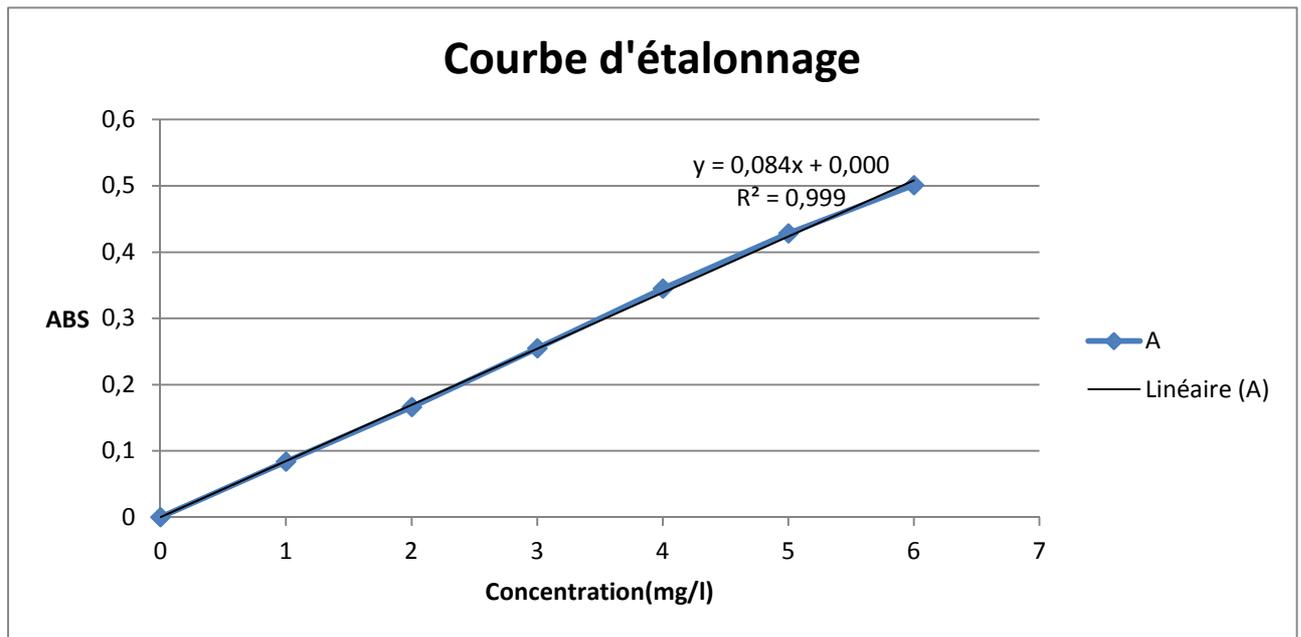


Figure (6) : La courbe d'étalonnage du GRL

Tableau (2) : Évolution de la concentration en fonction de l'absorption.

| C (mg/l) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0 | 0.084 | 0.166 | 0.255 | 0.345 | 0.428 | 0.501 |

I.4.3. Mode opératoire : (influence pH, concentration molaire, masse du catalyseur, la force ionique)

Tous les essais de la photocatalyse sont réalisés à température ambiante et sous pression atmosphérique fixes, 200 ml d'une solution contenant du GRL de concentration initial C_i , à laquelle est ajouté 0.1 g de dioxyde de titane. Les solutions préparées sont agitées pendant 30 min à l'obscurité puis soumises à la lumière de la lampe UV à des intervalles de temps allant de 20 jusqu'à 160 min.

Les solutions sont filtrées à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre (porosité = 0.45 μm).

Les mesures de l'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde maximum d'absorption du GRL ($\lambda_{\text{max}}=532 \text{ nm}$).

I.4.4. 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.

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

Avec :

C_0 : concentration initiale de la solution en colorant.

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

II. Résultats et discussions

Chapitre II

II. Résultats et discussions

II.1. Analyse spectrale par Infrarouge

La poudre de dioxyde de titane calciné ainsi que les échantillons élaborés par traitement thermique sont analysés par spectroscopie IR.

La figure (7) montre les spectres IR de la poudre de dioxyde de titane calciné et des échantillons élaborés par traitement thermique.

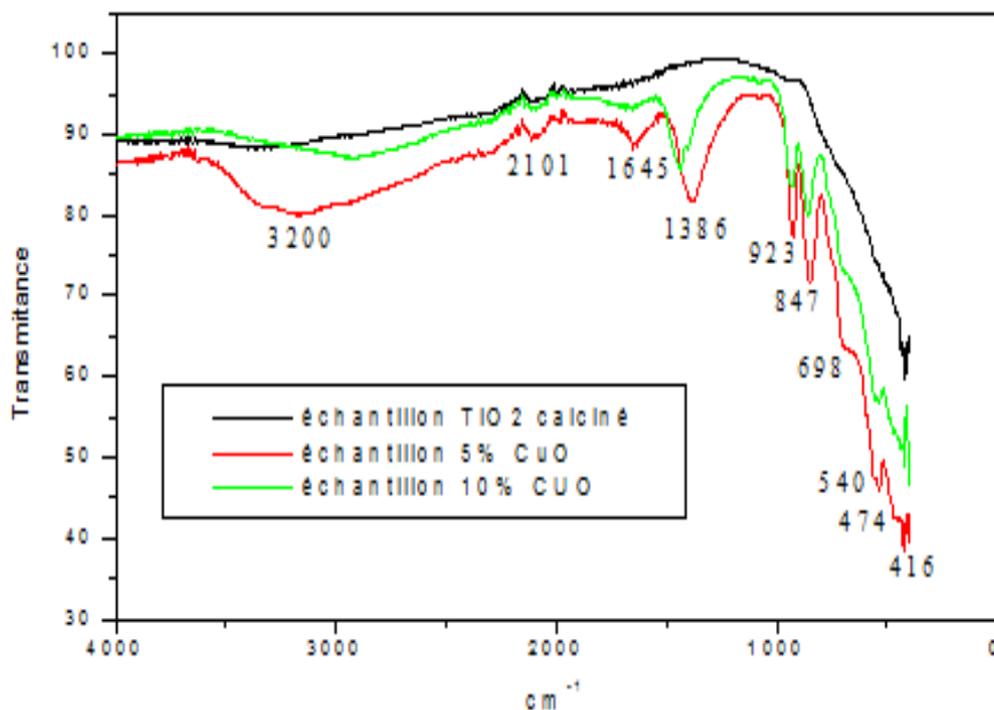


Figure (7) : spectre IR des trois échantillons

Les deux photocatalyseurs dopés présentent des spectres similaires alors que dans le cas de TiO_2 calciné, on remarque l'absence de plusieurs pics. Cependant, certains pics distinguent le photocatalyseur non dopé (calciné) de ceux dopés avec CuO .

L'analyse de ces spectres montre que les pics $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de la phase anatase de TiO_2 et correspondent à la vibration Ti-O .

Le faible pic aux alentours 506 cm^{-1} confirme la phase rutile du TiO_2 dans le cas des poudres TiO_2 dopées, par contre, l'absence de ce pic dans le TiO_2 calciné indique qu'il ne contient pas du rutile.

Le pic à 923 cm^{-1} est attribué aux modes de vibration de la liaison Ti-O dans le dioxyde de titane [62].

Le pic aux alentours de 1386 cm^{-1} correspond à Ti-O-Ti.

Le pic large de 2600 à 3600 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement de la liaison dans les groupes hydroxyles (O-H) [63] reliés au titane (Ti-O-H) [64] ainsi que la vibration de déformation des molécules d'eau[65]. Cette bande est moins large dans TiO_2 calciné indiquant une bonne élimination d'eau

De même le pic à 1645 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison O-H.

II.2. Influence de différents paramètres sur l'élimination du GRL par photo dégradation

II.2.1. Influence de la concentration initiale du GRL sur la photo dégradation en présence du catalyseur TiO_2

La masse de poudre de TiO_2 utilisée pour cette partie est de 0.1 g . L'effet de la concentration initial du GRL sur l'efficacité de dégradation photocatalytique a été étudié pour des concentrations comprises entre 10 mg/l ; 15 mg/l ; 20 mg/l et 25 mg/l . la figure(8).

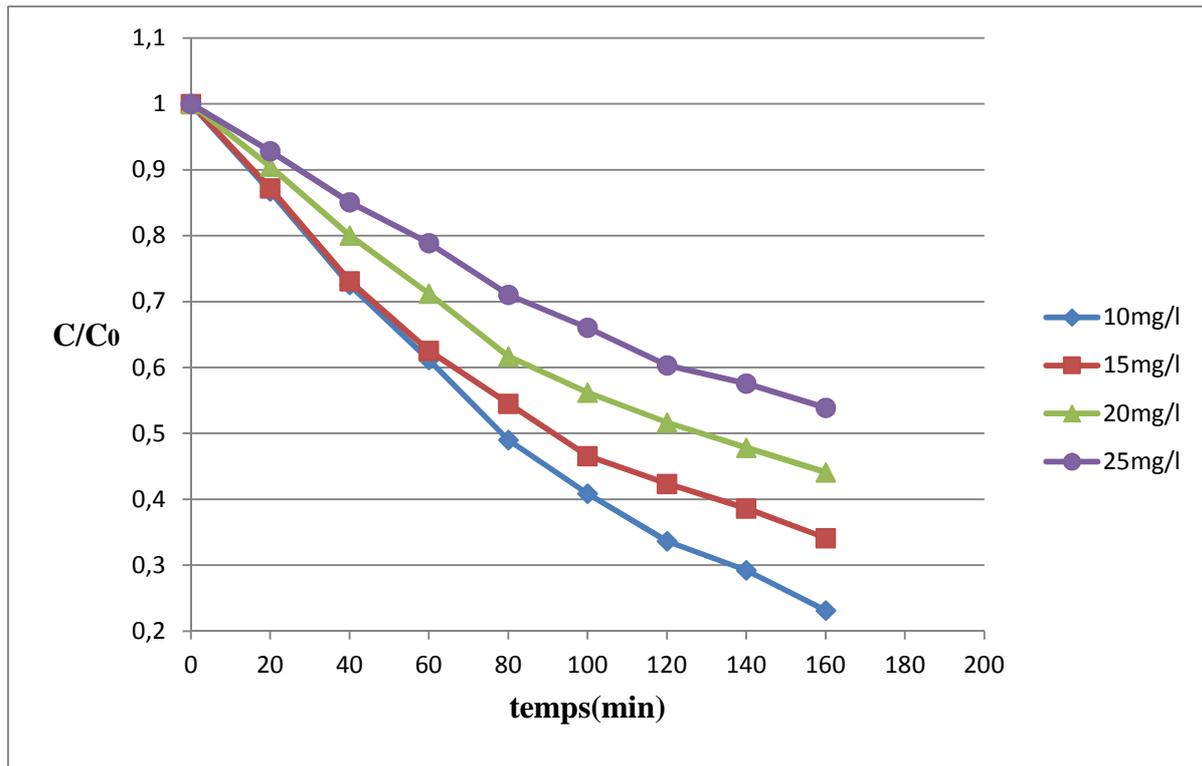


Figure (8) : Influence de la concentration sur la photodégradation du GRL

Le tableau (3) regroupe les valeurs du taux d'élimination et du rapport C/C_0 en fonction de la concentration initiale.

Tableau (3) : Les valeurs du T% et C/C_0 en fonction de la concentration à $t=160$ min.

| C (mg/l) | T% | C/C_0 |
|----------|------------|------------|
| 10 | 76.8564356 | 0.2314356 |
| 15 | 65.8982512 | 0.34101749 |
| 20 | 55.9133489 | 0.44086651 |
| 25 | 46.1171367 | 0.53882863 |

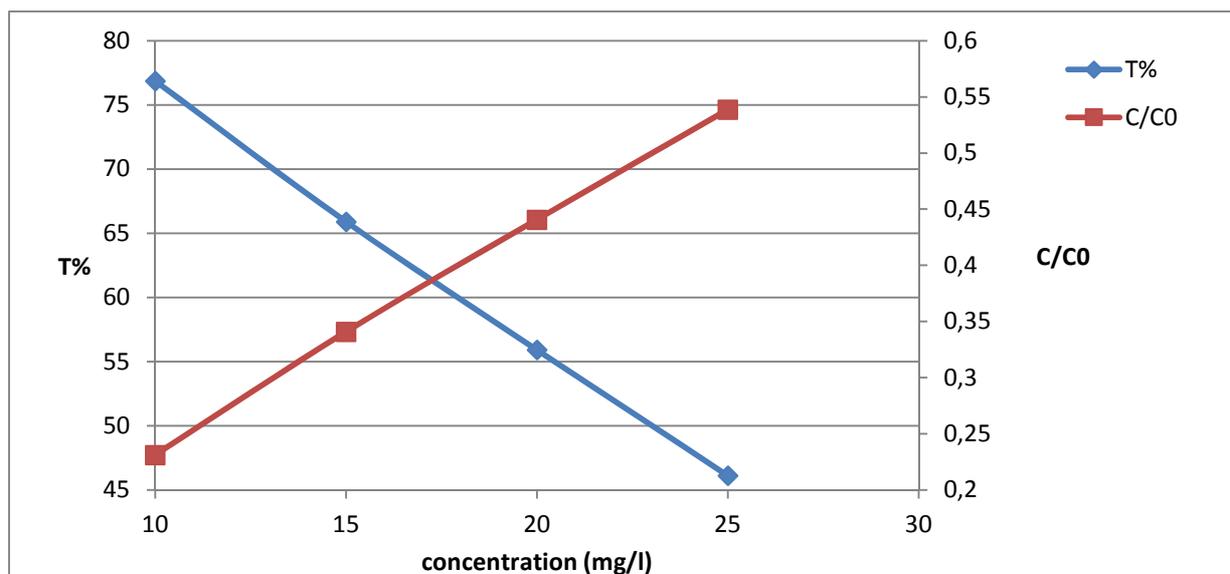


Figure (9) : Évolution du taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la concentration initiale du GRL.

La figure (9) montre clairement que le taux d'élimination diminue, tandis que le rapport C/C_0 augmente en fonction de la concentration du GRL.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation de GRL diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface du TiO_2 et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux OH^\cdot qui peuvent participer à la dégradation du GRL pour les faibles concentrations. La cinétique de dégradation est fortement diminuée à des concentrations élevées. Cette dernière est généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du colorant rendant les photons indisponibles pour le TiO_2 ou par une forte adsorption du colorant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxydes [66].

II.2.2. Influence du pH

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

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique d'une solution (15 mg/l) GRL a été étudié en présence de 0.1 g (TiO_2) pour des valeurs de pH 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 par ajout, soit (HCl) pour

le milieu acide; soit (NaOH) pour le milieu basique. Les résultats sont présentés sur la figure (10).

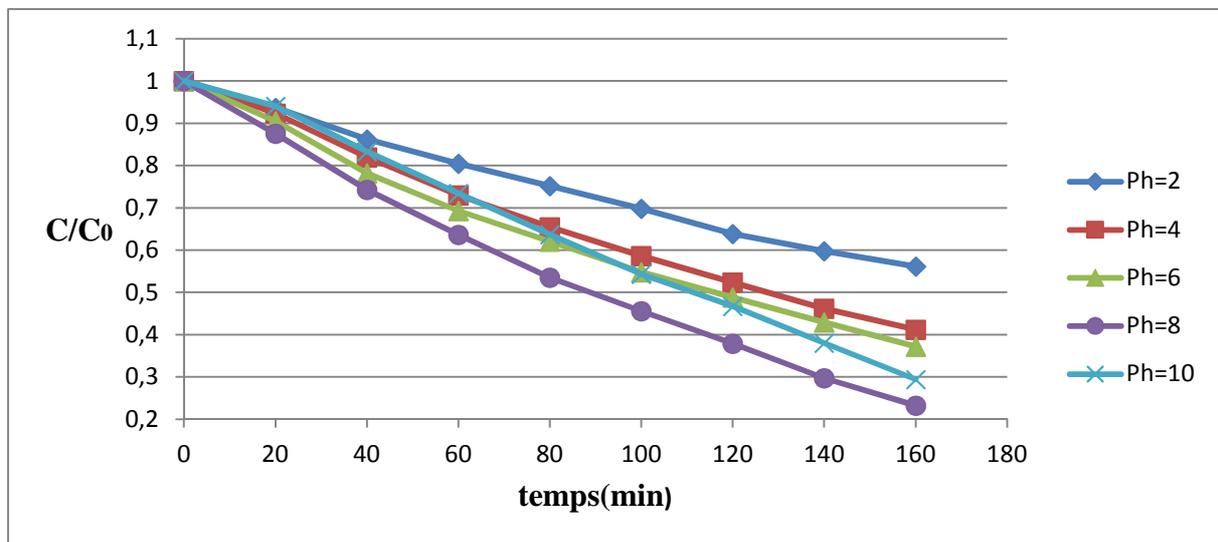


Figure (10) : Influence de pH sur la photodégradation du GRL.

Le tableau (4) représente les valeurs du taux d'élimination et C/C_0 en fonction du pH.

Tableau (4) : les valeurs T% et C/C_0 en fonction du pH à $t=160$ min.

| pH | T% | C/C_0 |
|----|------------|------------|
| 2 | 43.8244048 | 0.56175595 |
| 4 | 58.7959343 | 0.41204066 |
| 6 | 62.8078818 | 0.37192118 |
| 8 | 76.746167 | 0.23253833 |
| 10 | 70.5882353 | 0.29411765 |

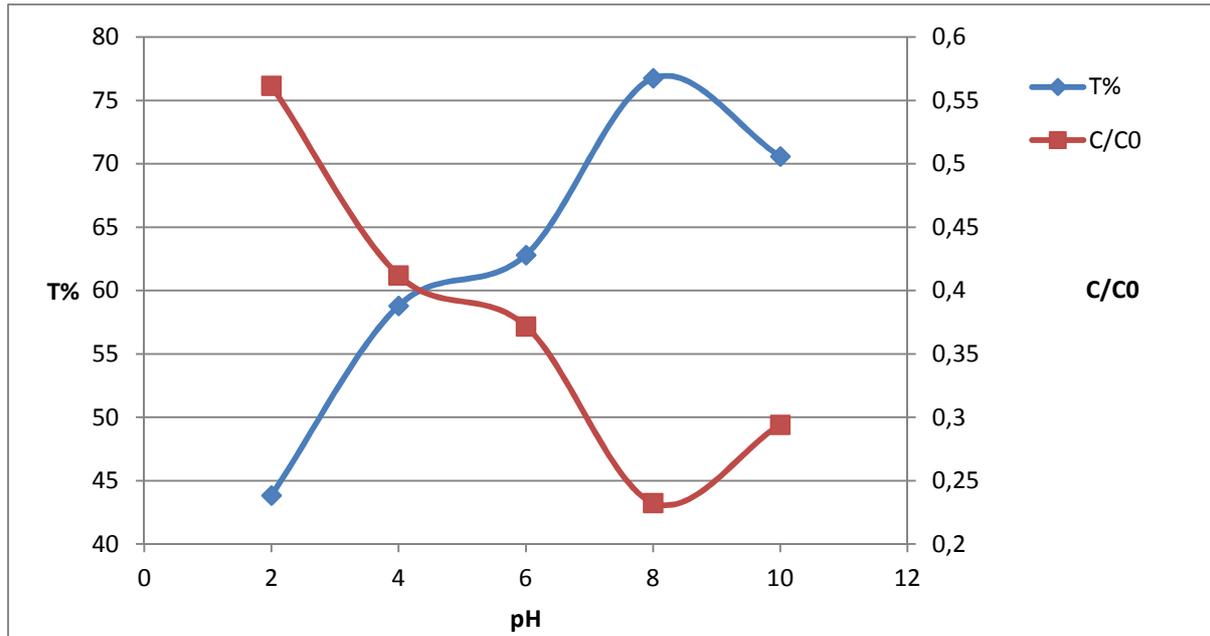
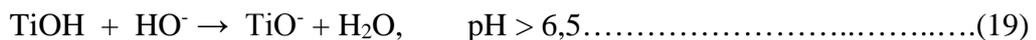
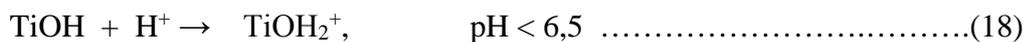


Figure (11) : Évolution du taux d'élimination et C/C₀ en fonction du pH (C=15mg/l ; t=160min)

Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle ne s'appelle point de charge zéro (pH_{PZC}). Il est de 6.5 environ pour le TiO₂. La surface de l'oxyde est chargée soit positivement ou négativement selon que l'on soit en milieu acide ou basique. Les réactions de surface du photocatalytique se présentent comme suit :



Ainsi, il ressort de ces équations que la surface du TiO₂ 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 peut favoriser la dégradation soit la limiter. 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.

La valeur C/C₀ diminue et taux dégradation augmente pour l'augmentation du pH en fonction de temps. À pH=8 (76%) de dégradation est achevé pendant 160min, ce qui indique que le TiO₂ possède la meilleure activité photocatalytique à ce pH.

À partir de pH=10, 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.

En milieu basique, on observe une augmentation importante du taux d'élimination, ceci peut être dû à une augmentation du nombre de radicaux hydroxyles générés, selon l'équation suivante :



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

Par ailleurs la réduction des rendements à pH acide peut être expliquée par l'effet de la mobilité des molécules de GRL vers les sites actifs de TiO_2 qui dépend de la charge de sa surface. La surface du catalyseur sera chargée positivement au milieu acide, en fonction de la charge de la matière polluante et du pH de l'interface d'où la fixation sur les sites sera non favorisée.

II.2.3. Influence de la masse de TiO_2 sur la photodégradation du colorant

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

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

L'effet de la masse de TiO_2 sur la dégradation photocatalytique d'une solution (15mg/l) du GRL a été étudié à une valeur du pH=8 par variation de masse ajoutée de TiO_2 (m=0.05 g ; 0.1 g ; 0.15 g ; 0.20 g ; 0.25 g).

Les résultats sont présentés dans la figure (12)

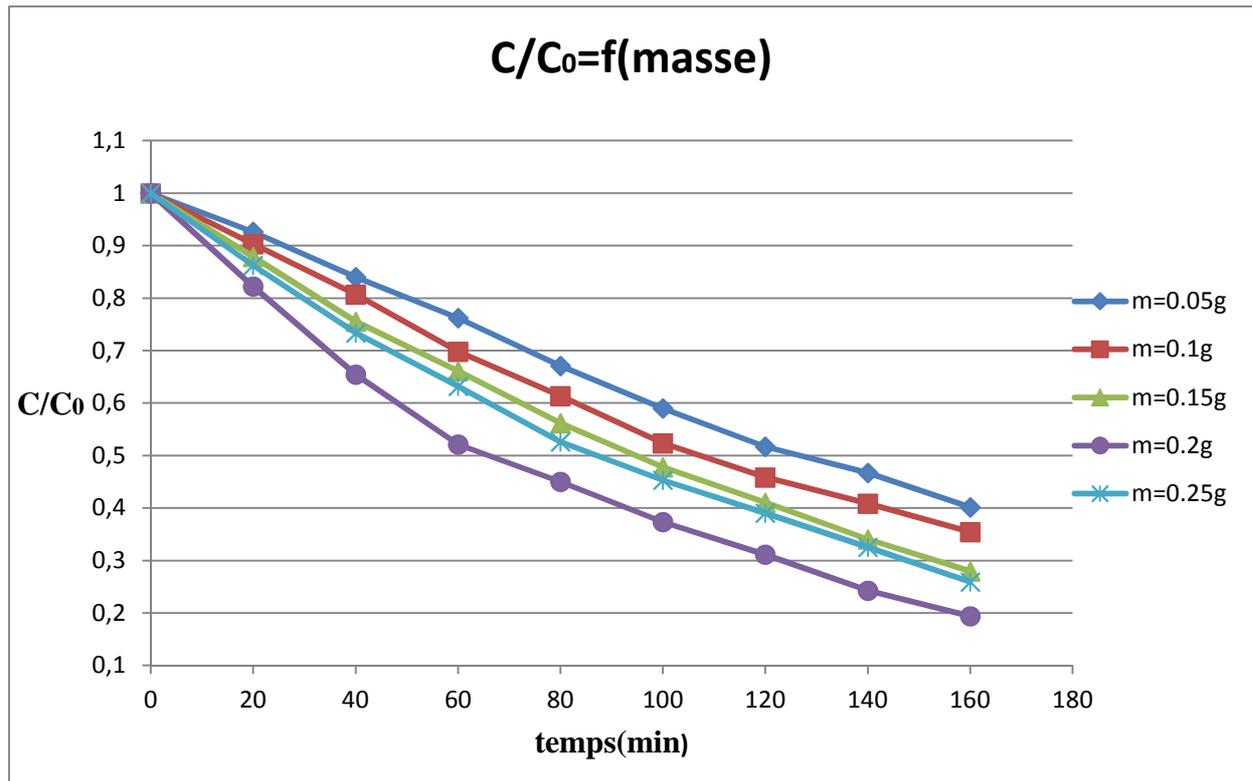


Figure (12) : Influence de la masse de TiO₂ sur la photo dégradation du GRL.

Le tableau(5) regroupe les valeurs T% et C/C₀ en fonction de la masse de TiO₂.

Tableau (5) : Les valeurs T% et C/C₀ en fonction de la masse de TiO₂ à t=160min

| masse(g) | T% | C/C ₀ |
|----------|------------|------------------|
| 0.05 | 59.8700244 | 0.40129976 |
| 0.1 | 64.5611157 | 0.35438884 |
| 0.15 | 72.0325203 | 0.2796748 |
| 0.20 | 80.6231003 | 0.193769 |
| 0.25 | 74.1049126 | 0.25895087 |

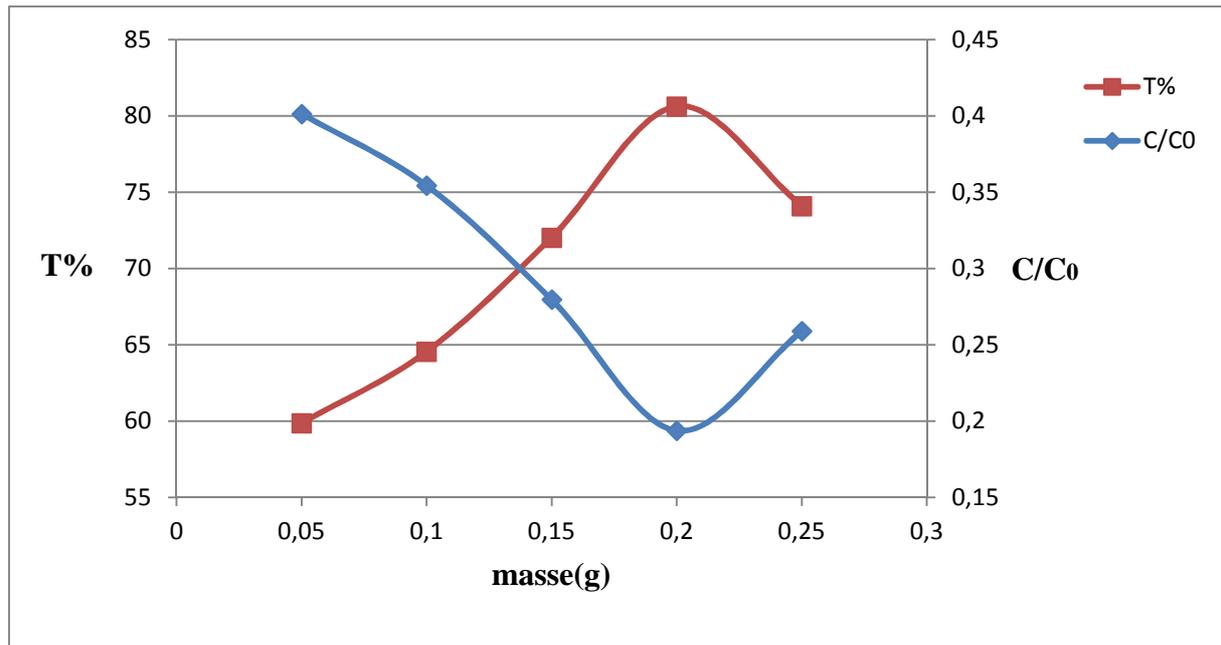


Figure (13) : Évolution du taux d'élimination et C/C_0 en fonction de la masse du dioxyde de titane ($c=15$ mg/L ; $pH=8$; $t=160$ min).

On voit bien que le rapport C/C_0 de GRL diminue avec l'augmentation de la masse du dioxyde de titane alors que le taux d'élimination augmente. À titre d'exemple, la C/C_0 du GRL diminue de 0,40 mg/l jusqu'à 0,19 mg/l pour une masse de TiO_2 allant de 0,05 à 0,20 g.

À $m=0,2$ g, le taux d'élimination est maximal et le rapport C/C_0 est minimal par conséquent la valeur optimale retenue pour la masse du catalyseur est de 0,2 g.

$m=0,2$ g correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes ($m=0,25$ g) de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elle survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible.

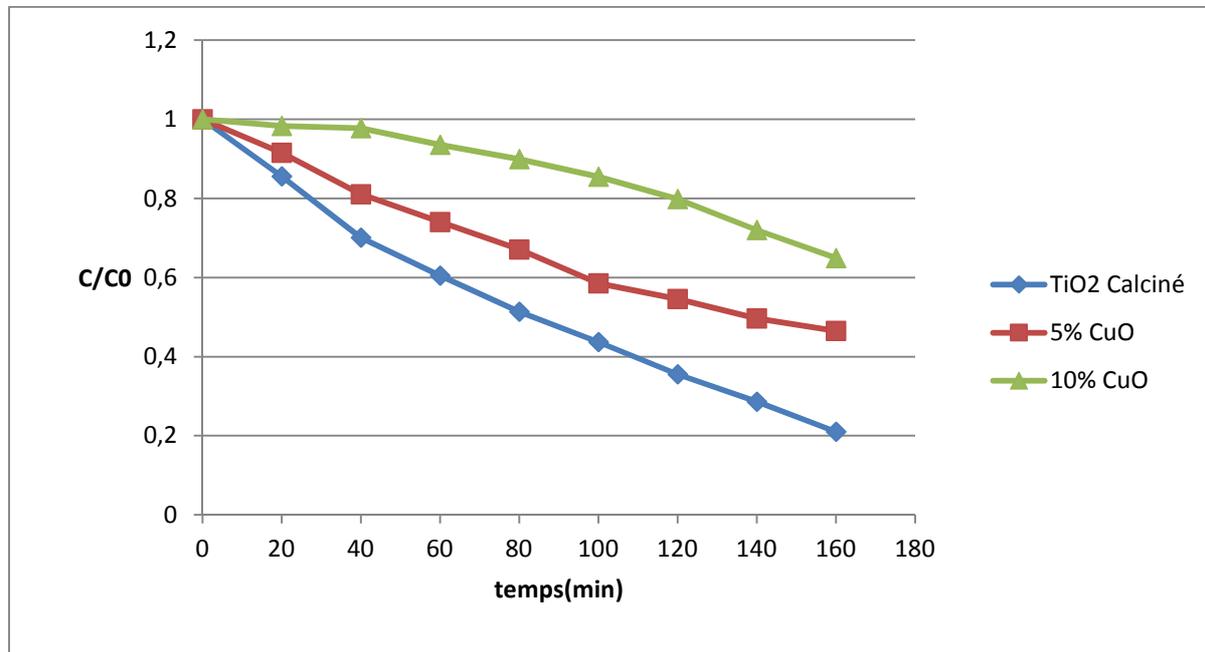
II.2.4. Influence de la teneur de CuO sur la photodégradation du GRL par TiO₂

Figure (14) : Influence de la teneur de CuO sur la photo dégradation du GRL par TiO₂.

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'élimination du GRL par photo dégradation décroît avec l'augmentation de la teneur en CuO dans TiO₂.

II.2.5. Influence de la force ionique sur la photodégradation du GRL par TiO₂

L'ajout de NaCL conduit à la diminution du rapport C/C_0 jusqu'à m (NaCL) ajoutée est égale à 1.2 g/l ou il ya une augmentation de ce rapport.

Tableau (6) regroupe les valeurs de la concentration de NaCL et les masses ajoutée

Tableau (6) : Les concentrations de NaCL et les masses ajoutées

| C (g/l) | m NaCL(g) |
|---------|-----------|
| 0.2 | 0.04 |
| 0.4 | 0.08 |
| 0.6 | 0.12 |
| 0.8 | 0.16 |
| 1 | 0.2 |
| 1.2 | 0.24 |
| 1.4 | 0.28 |
| 1.6 | 0.32 |

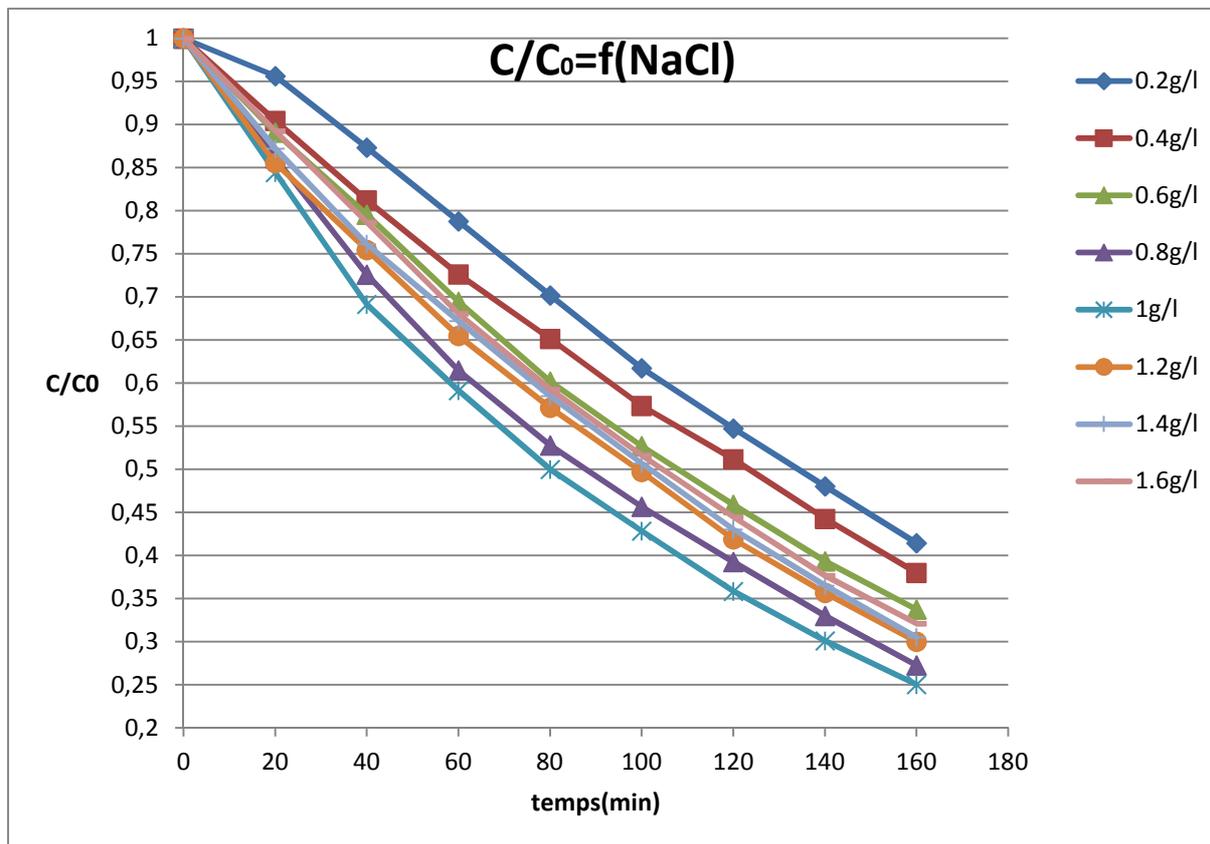
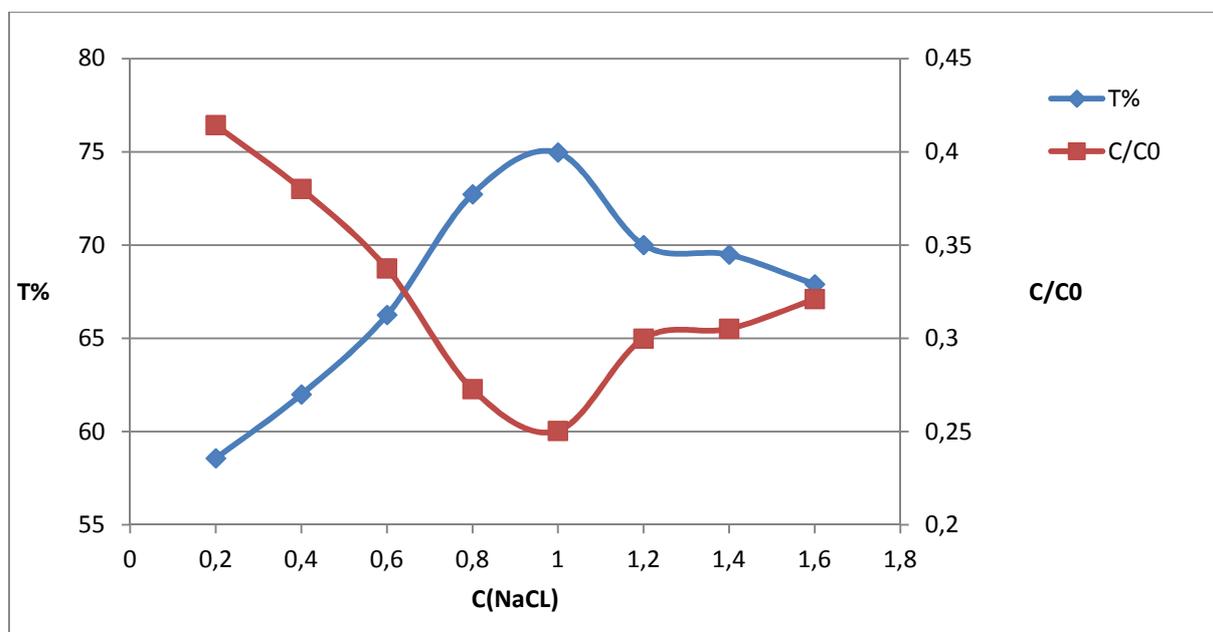


Figure (15) : Influence de la force ionique sur la photo dégradation du GRL par TiO_2 .

Le tableau (7) regroupe les valeurs du taux d'élimination en fonction de la force ionique.

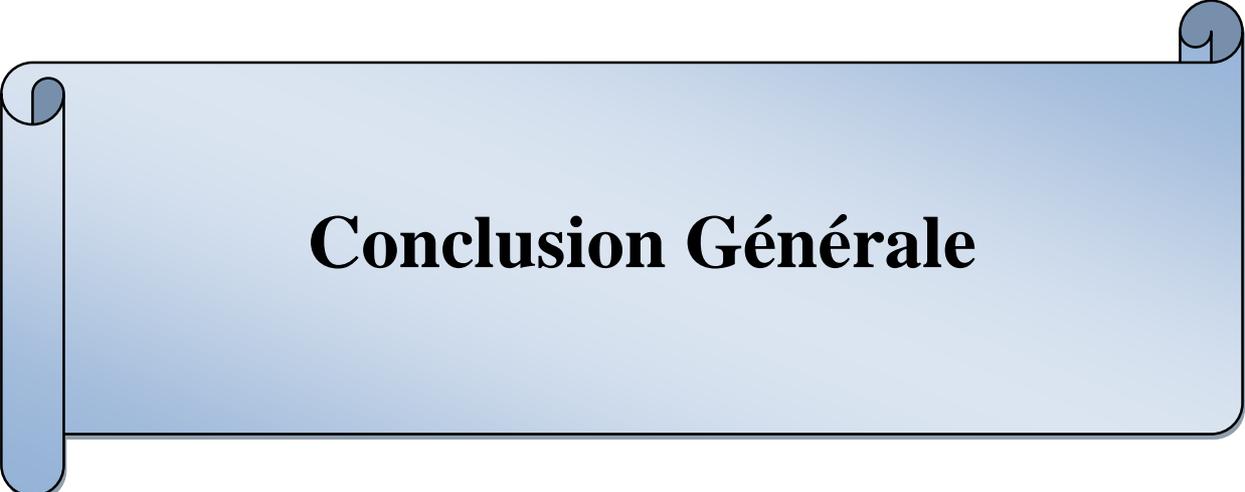
Tableau (7) : Les valeurs du T% et C/C₀ en fonction de la force ionique.

| C NaCL (g/l) | T% | C/C ₀ |
|--------------|------------|------------------|
| 0.2 | 58.5703305 | 0.41429669 |
| 0.4 | 61.9950536 | 0.38004946 |
| 0.6 | 66.2561576 | 0.33743842 |
| 0.8 | 72.7272727 | 0.27272727 |
| 1 | 74.9584027 | 0.25041597 |
| 1.2 | 70.0080841 | 0.29991916 |
| 1.4 | 69.4873881 | 0.30512612 |
| 1.6 | 67.8981938 | 0.32101806 |

**Figure (16) :** Évolution du taux d'élimination et C/C₀ en fonction de la force ionique (C=15 mg/l ; pH=8 ; m=0.2 g ; t=160 min)

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 la Rouge Asucryl-adsorbant, donc la formation d'une porosité nouvelle et des sites de surface nouveaux où les molécules du colorant seront piégées.

À partir de 1.2 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).



Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif d'étudier l'activité photocatalytique de TiO_2 et l'élimination d'un colorant basique.

Les résultats obtenus ont permis de tirer quelques conclusions suivantes :

- L'analyse minéralogique de la poudre de TiO_2 montre des pics importants relatifs à l'anatase et de faibles pics relatifs au rutile.

- Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la forme anatase et rutile et autres fonctions chimiques ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

- La photodégradation du GRL par TiO_2 est très intéressante car elle donne des résultats encourageants.

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

- Le milieu basique donne des résultats de photodégradation intéressants surtout à $\text{pH}=8$.

- La masse idéale de TiO_2 est 0,2 g.

- Le pourcentage le moins important d'élimination est observé en présence de CuO dans TiO_2 , ce dernier décroît par l'augmentation de la teneur de CuO .

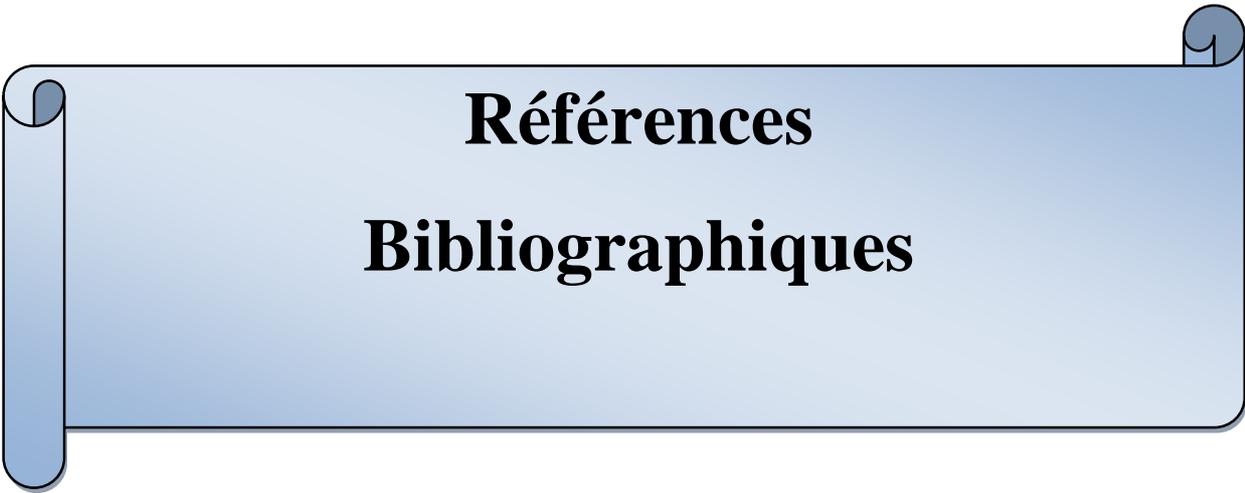
- L'étude de la photodégradation à différentes concentrations de NaCl permet de conclure que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl jusqu'à 1,2 g/l ou il ya une diminution de ce taux et ça est dû probablement à l'encombrement causé par ces ions qui empêchent ainsi l'espèce organique à atteindre les sites de dégradation (surface du catalyseur).

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

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

Ce travail se voulait une source importante d'informations concernant la photodégradation d'un colorant et l'influence de quelques paramètres. Pour une étude future, nous mettrons les suggestions suivantes :

- La caractérisation des poudres traitées thermiquement par diffraction des rayons x.
- Une étude d'identification des sous-produits issus de la dégradation des colorants organiques est souhaitée.
- Donner plus d'importance à ce procédé et lancer plus de recherche pour son amélioration.



Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] R.G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, S. P. Govindwar; Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review; J. Taiwan Inst of Chem. Engrs; 42(2011) 138-157.
- [2] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, Ridha 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 24 (2011) 209-238
- [3] Emilian Koller ; Traitement des pollutions industrielles Eau. Air. Déchets. Sols. Boues; 2^{ème} édition ; L'USINE NOUVELLE, DUNOD ; série environnement et sécurité ; 2009 Paris.
- [4] Directive Européenne du 21 mai 1991(91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.
- [5] Lawless T. A; Fairhurst D. and Jayson G.G; The adsorption of organic and inorganique phosphates onto a new activated carbon adsorbent; J. Colloid Interface Sci; 86 (1982) 397-410.
- [6] Franceschi M. [et al.]; Optimisation of the coagulation –floculation process of raw water by optimal design method; [Journal]// Water Res; 36(2002) 3561-3572.
- [7] Min B; Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactor; Water. Res; 38(2004) 47-67
- [8] Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 5, 5th Edition; Kirk-Othmer; John Wiley and Sons; 1975.
- [9] Daniel Wyart; Colorants et pigments; Techniques d'ingénieur; 2 (2010) ; 2-3.
- [10] Elodie Guivarch; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": Application à la minéralisation des colorants synthétiques; Thèse doctorat; Université Marne-La Vallée septembre (2004).
- [11] Masoud B. Kasiri; Traitement des Eaux Usées Colorées : Procédé Photo-Fenton Hétérogène; Éditions universitaires européennes; 2011.
- [12] Abrahart E. N; the chemical industry; Alan Heaton; 2nd edition; 1994.
- [13] Venkataraman K; The Chemistry of Synthetic Dyes; John Wiley and Sons, New York; 3 (1987).
- [14] Heinrich Zollinger; Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments; Wiley-VCH; 2, édition illustrée; 1987.
- [15] Bauer, C; jacques, P; Kalt, A; Environmentally Benign Photocatalysts : Applications of Titanium Oxide-based Materials; Springer Science and Business Media; édition illustrée; 2010.

Références Bibliographiques

- [16] Merouani Djilali Redha; Traitement de Colorants Azoïque et Anthraquinonique par Procédés d'Oxydation Avancée (POA); thèse doctorat; l'Université Abdelhamid Ibn Badis de MOSTAGANEM (2011).
- [17] J. Belegald; Dermatoses professionnelles aux colorants; Editions techniques; 1 (1987); 5.
- [18] Hasnain Isa M, Siew Langl, Asaari F. A. H, Aziz H. A, Azam Ramli N, Paul J, Dhas A; Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash; *Dyes and Pigments*; 74 (2007); 446-453.
- [19] Heinrich Zollinger; *Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*; VCH; 2, édition illustrée; 1991.
- [20] Henriette Øllgaard, Lydia Frost, Johan Galster, Ole Christian Hansen; Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects; thèse doctorat; Danish Technological Institute, Environment (1998).
- [22] Halima Chenini; Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène; thèse doctorat; Université Mentouri-Constantine faculté des sciences exactes département de chimie.
- [23] M. G. Evans, P. George, N. Uri; *Transactions of the Faraday Society*; Royal Society of Chemistry; 45 (1949) 230-236.
- [24] Nour Bouanimba; Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂; thèse de doctorat en sciences; Université-Constantine 1 Faculté des sciences exactes Département de chimie (2014).
- [25] MILLET M ; L'oxygène et les radicaux libres; *Bios* ; 23(1992) 67-70.
- [26] Pulgarin C [et al.]; Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment; *Water Res*; 28(1994) 887-893
- [27] Bossmann S. H, Oliveros E, Gob S, Siegwart S, Dahlen E. P, Payawan L , Jr; Straub M, Worner M, Braun A.M; New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions; *J. Phys. Chem. A*. 102 (1998) 5542-5550.
- [28] M. EL Azzouzi; Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ; Thèse de doctorat d'état ; Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc(1999).
- [29] P.M. Badot, G. Crini; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté ; (2007)339.
- [30] Semche- Eddine Chitour ; *Chimie des surface, introduction à la catalyse* ; 2ème édition avec complément (1981).

- [31] Tock B ; Catalyse acido basique, Technique de l'ingénieur, J 1200.
- [32] D. F. Ollis, H. Al-Ekabi; Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air; Elsevier Amsterdam; (1993).
- [33] G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, Appl. Catal. A: Gen; (2001) 205-117.
- [34] M. Graetzel; Fundamentals and Application; (1989) 123-157.
- [35] Y. Boussekhouad, D. Robert, J. V. Weber; catalysis today; (2005) 101.
- [36] L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello, A. Sclafani, J. Molec; Catal; Issue 52(1989) 284-295.
- [37] Parra Cardona Sandra Patricia; coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects; These N° 2470; Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2001).
- [38] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai ; IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002 ; 2011.
- [39] I. Athanassios, L. Vlassis, S. Thomas, S-T. Dimitrios, F. Polycarpus, R. Ioannis, P. George, K. Doohun, K. Julia, S. Patrik; Chem. Mater; 21(2009)662-672.
- [40] <http://fr.ekopedia.org/photocatalyse>.
- [41] Malato S; Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview; [Journal] // Applied Catalysis B: Environmental; 37(2002) 1-15.
- [42] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell; Review of the Anatase to Rutile phase transformation; J. Mater. Sci; 46 (2011) 855–874.
- [43] David Riasseto ; Fonctionnalisation De Surface Par Chimie Douce En Solution Liquide Nanoparticules Métalliques (Platine, Or, Argent) Et Revêtements TiO₂ ; Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Institut Polytechnique de Grenoble; (2009) Grenoble.
- [44] Raphaël Huchon ; Activité photocatalytique De Catalyseurs Déposés sur différents Supports («Medias») Application à La conception D'un Photoréacteur Pilote ; thèse de doctorat ; Université Claude Bernard-Lyon 1 ; (2006).
- [45] N. Doucet, F. Bocquillon, O. Zahraa, and M. Bouchy; Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor ; <<Chemosphere>>; 65(2006) 1188-1196.
- [46] E. Pelizzetti, C. Minero, P. Piccinini, and M. Vincenti; Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO; Coordination Chemistry Reviews; 125(May. 1993) 183-193.
- [47] J.-M. Herrmann; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants; Catalysis. Today; 53(1999) 115-129.

- [48] S. Kim and W. Choin; Kinetics And Mechanisms Of Photocatalytic Degradation Of $(\text{CH}_3)_n\text{N}^{4-n+}$ ($0 \leq n \leq 4$) In TiO_2 Suspension: The Role Of OH Radicals; Environmental science & Technology; 36(2002) 2019-2025.
- [49] J.M. Herrmann; Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications; Top. Catal; 34 (2005) 49-65.
- [50] D. Chen, A.K. Ray; Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 ; Appl. Catal. B; 23 (1999) 143-157.
- [51] M. R. Hoffman, S. Martin, w. Choi, D. Bahnemann; Environmental applications of semiconductor photo catalysis; Journal of chemosphere; 95(1995) 69-96.
- [52] M. Haque, M. Muneer; Heterogeneous photocatalyse degradation of herbicide derivative, isoproturon in aqueous of titanium dioxide ; J. Environ. Management; 69(2003) 169-176.
- [53] K. M. Schindler, M. Kunst; Charge-carrier dynamics in titania powders; J. Phys. Chem; 94(1990) 8222-8226.
- [54] Y. Ku, R. M. Leu, K. C. Lee; Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide; Water. Res; 30(1996) 2569-2578.
- [55] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley; A structural investigation of titanium dioxide Photocatalysts; J. Solid State Chem; 92 (1991) 178-190.
- [56] U. Diebold; The surface science of titanium dioxide; Surf. Sci. Rep; 48(2003) 53-229.
- [57] R. R. Bacsá, J. Kiwi; Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid; Appl. Catal. B: Environmental; 16 (1998) 19-29.
- [58] W. Jun; Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO_2 powder; Dyes and Pigments; 75(2007) 335-343.
- [59] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying; Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts; J. Phys. Chem. B; 102(1998) 10871-10878.
- [60] S.I. Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, D. Doren, M. Barteau ; Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis; NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).
- [61] K. HUNGER; Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications; edition: Wiley-VCH (2003).
- [62] Crisan Dorel, Dragan Nicolae, Maria Crisan, Raileana Malina, Braileanu Ana, Anastasescu Mihai, Ianculescu Adelina, Mardare Diana, Luca Dumitru, Marinescu Virgil, Moldovan Antoniu; Crystallization study of sol-gel un-doped and Pd-doped TiO_2 materials; Elsevier: Kidlington, Royaume-Uni; 69(2008) 7.

Références Bibliographiques

[63] Mohammadi M, Cordero-Cabrera M, Ghorbani M, Fray D, J. Sol-Gel Sci. Technol ; 40(2006) 15-23.

[64] Cristante Valtair M., Prado Alexandre G. S, Jorge Sônia M. A, Valente José P. S, Florentino Arioaldo O, Padilha Pedro M, J. Photochem. Photobiol; A: Chem; 195(2008) 23-29.

[65] Senthilnathan J, Philip Ligy; Chem. Eng. J; 161(2010) 83-92.

[66] S. Al-Qaradawi, S.R. Salman; Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound; 148(2002) 161-168.

Résumé

De nos jours, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, la recherche de technologies nouvelles efficaces et économiques est d'une grande nécessité.

La photocatalyse hétérogène, technique photochimique d'oxydation avancée est l'une des techniques qui a donné des résultats encourageants dans le domaine de dépollution des eaux usées. Elle présente l'avantage d'oxyder très nombreux contaminants de l'eau. Le catalyseur le plus utilisé est TiO_2 pour des raisons d'efficacité, stabilité et faible coût de production.

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité des techniques photocatalytiques dans le processus de décoloration d'un colorant cationique en milieu aqueux en phase hétérogène. Ce procédé a été porté pour la dégradation du colorant Rouge Asucryl (GRL) présent dans une solution aqueuse $C=15 \text{ mg/l}$ en présence de TiO_2 .

L'activité de TiO_2 est liée à certains facteurs qui présentent une influence sur ce dernier. Dans ce stade, nous avons étudié la dégradation du GRL (polluant organique).

Les Résultats de cette étude révèlent que : le traitement choisi a permis de conclure que la décomposition de ce polluant se fait avec des rendements satisfaisants (76%), une destruction importante de la matière polluante avec tous les paramètres étudiés (masse, pH, concentration, force ionique).

Mots-clés : colorants, POA, Photocatalyse, GRL, TiO_2 , UV-VIS