

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

Elimination du bleu de méthylène en solution aqueuse
par deux procédés : Adsorption et Photocatalyse

Soutenu le : 29/06/2015

Présenté par :

BENIKEN Ouarda

BENBERKANE Ishak

Devant le jury:

Mr M. BERKANI

President

Mme K. KOUACHI

Examinatrice

Mr I. YAHIAOUI

Examineur

Mr A. SOUALAH

Promoteur

2014-2015

L'enseignement devrait être ainsi : celui qui le reçoit le recueille comme un don inestimable mais jamais comme une contrainte pénible.

C'est le rôle essentiel du professeur d'éveiller la joie de travailler et de connaître.

C'est la devoir de chaque homme de rendre au monde au moins autant qu'il en a reçu.

Albert EINSTEIN

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon dieu, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à **Mr Ahcene. SOUALAH** professeur à l'université A.Mira Bejaia d'avoir accepté de nous encadré durant la réalisation de cette étude.

Nous tenons à remercier tous les membres du Jury d'avoir accepté de juger notre travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants qui ont participé à notre formation tout au long de notre cursus.

Nous remercions tout particulièrement Mr **Idris YAHIAOUI** et **Farouk BOUDRAHEM** qui nous ont apporté un grand soutien.

On tient à adresser nos vifs remerciements à tous les membres des laboratoires du Bloc 11 (Mme **BERADAI Fatima, Wahiba, Yassmina, Kahina, Mekki**, Mme **BENAMOR, Kasmir**, **FOURA Ghania, CHAOUATI Nourredine, Samou Hassen, Magda, Nesrine**) ainsi que l'ensemble des techniciens et ingénieurs du département Génie des procédés.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos familles pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

À la mémoire de ma grand-mère

Je dédie ce travail à tous ceux qui m'aiment ;)

Mes chers parents et mes frères

Mes tantes et oncles

(Lira, Fita, Lydia, Zahra, Chérif, Mourad, Nassim).

Mes cousins et cousines

À Sonia

Mes amis et mes amours.

(Nawel, Meriem, Mamou, Sahra, Lynda)

À

Moki

B. Ouarda

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents que
j'affectionne de toute mon âme, qui m'ont toujours
encouragé et donner beaucoup de volonté.*

*Combien sacrés pour moi leurs précieux conseils, leurs
soutiens moraux ont été pour moi la source de mon énergie
et de ma persévérance à aller de l'avant.*

À mes sœurs Nadia et Asma

ET aussi à M^{elle} MOUSSAOUI Dihia

Une spéciale dédicace à mes défunts grands-parents.

Sans oublier AIT OUALI Idir, AREZOUG Mahfoud,

ARAOUN Meriem et BELDJOUDI Sabrina

B. Ishak

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction.....	1

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-Généralités.....	3
I-1- Pollution des eaux.....	4
I-1-1-La pollution naturelle.....	4
I-1-2-La pollution industrielle.....	4
I-2-Pollution des eaux par des colorants.....	5
I-2-1-Classification des colorants.....	6
I-2-2- Toxicité des colorants.....	10
I-2-3-Impact sur l'environnement et la santé.....	10
I-3-Méthodes de dégradation des colorants dans les eaux usées.....	10
I-3-1-Méthodes biologiques.....	10
I-3-2-Méthodes physiques.....	11
I-3-3-Méthodes chimiques.....	13
I-3-3-a-Méthodes de récupération.....	13
I-3-3-b-Méthodes d'oxydations classiques.....	13
I-4-Procédés d'oxydations avancées (POA).....	14
I-4-1-Procédés d'ozonation.....	14

I-4-2- Procédé photochimique homogène UV.....	15
I-4-3-Photocatalyse homogène.....	16
I-4-4-La photocatalyse hétérogène.....	18
a- Principe.....	19
b- Domaines d'application.....	22
Synthèse bibliographique.....	23
c- Facteurs influençant la photocatalyse.....	24

Chapitre II

Matériels et méthodes

II-1Matériels et réactifs utilisés.....	29
II-1-1 Matériels.....	29
II-1-2 Réactifs.....	30
II-1-2-1 Effluent étudié.....	30
II-2 Description de l'installation.....	32
II-2-1-Dispositifs expérimentaux.....	32
II-3 Démarche expérimentale.....	35
II-4-Méthodes d'analyses.....	36
II-4-1-Spectrophotométrie UV-visible.....	36
II-4-2-Diffraction des rayons X.....	38
II.4.3. Infra-rouge.....	39

Chapitre III

Discussions des résultats

III.1.Caractérisations physicochimiques des solides.....	41
III.1.1.Diffraction des rayons X.....	41
III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge : Bandes OH.....	44
III.2.Application.....	47
III.2.1.Adsorption du bleu de Méthylène.....	47
III.2.2.Etude de la photodégradation du bleu de méthylène.....	49
III.2.2.1.Effet des paramètres expérimentaux.....	49
III.2.2.1.1.Effet de la concentration initiale du colorant sur l'oxyde de titane (TiO ₂) et l'oxyde de zinc.....	49
III.2.2.1.2.Effet de l'ajout du cuivre au ZnO (5%Cu-ZnO).....	51
III.3.Etude cinétique de la photodégradation.....	52
Conclusion générale.....	53

Liste des abréviations

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

DBO₅: Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

UV : Ultra-violet

SC : Semi-conducteur

E_g : Energie de gap

BV : Bande de Valence

BC : Bande de Conduction

λ : Longueur d'onde

L-H : Langmuir-Hinshelwood

TiO₂ : Dioxyde de Titane

ZnO : Dioxyde de Zinc

PCZ : Point de Charge Zéro

CoGB : Complexe des Corps Gras Bejaia

ASTM : American Society for Testing and Materials

IR : Infrarouge

BM : Bleu de Méthylène

Q_t : Quantité adsorbée

C : Concentration

C₀ : Concentration initiale

T : Température

V : Volume

m : Masse

K_r : La constante de vitesse de la réaction.

K : La constante d'adsorption du réactif.

C : La concentration à l'instant t .

K_s : La constante d'adsorption du solvant.

C_s : La concentration en solvant

k_{app} , La constante de vitesse apparente.

Int : Intensité.

AV : Avant.

AP : Après.

Liste des figures

Fig.I-1: Eau polluée par le bleu de méthylène.....	3
Fig.I-2: Principe de la photocatalyse.....	19
Fig.I-3: Dégradation des polluants sur la surface du TiO ₂	22
Fig.I-4: Domaines d'application de la photocatalyse.....	23
Fig.II-5: Centrifugeuse.....	29
Fig.II-6: Dispositif d'adsorption.....	33
Fig.II-7: Dispositif expérimental de la photocatalyse.....	34
Fig.II-8: Courbe d'étalonnage.....	37
Fig.II-9: Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.....	38
Fig.II-10: Diffractionmètre à poudre.....	39
Fig.III-12: Diffractogrammes des différentes argiles.....	42
Fig.III-13: Spectres IR des argiles.....	44
Fig.III-14: Diffractionmètre du TiO ₂	46
Fig.III-15: Diffractionmètres des solides de ZnO pur et ZnO dopé au cuivre.....	47
Fig.III-16 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps sur différentes argile.....	48
Fig.III-17: Image de la solution bleu de Méthylène préalablement traitée.....	49
Fig.III-18: Effet de la concentration initiale sur la photodégradation du bleu de Méthylène.....	50
Fig.III-19: Dégradation du bleu de méthylène avec Cu-ZnO.....	51
Fig.III-20: Effet de l'ajout du cuivre au ZnO (5% Cu).....	51
Fig.III-21: Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM.....	53

Liste des tableaux

Tableau I-1: Origines des eaux usées	5
Tableau I-2: Principaux groupes chromophores et auxochromes	6
Tableau I-3: Caractéristiques de l'anatase et le rutile	27
Tableau II-1: Caractéristiques du bleu de méthylène	31
Tableau II-2: Caractéristiques des catalyseurs	32
II-3: Concentrations et absorbances du bleu de méthylène	37
Tableau III-1: Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de COGB)	43
Tableau III-2: Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile Maghnia)	43
Tableau III-3: Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Mostaganem)	43
Tableau III-4: Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Semaoun)	44
Tableau III-5: Bandes d'absorbances IR	45
Tableau III-6: Dégradation du bleu de méthylène	50
Tableau III-7: Constantes de vitesses obtenues à partir du premier ordre	53

Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande un développement de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Introduction Générale

Depuis toujours, le traitement des eaux s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant les dernières années, beaucoup de recherches ont porté sur des nouvelles méthodes de traitement comme l'adsorption et la technique d'oxydation.

L'objectif de notre étude est de montrer les limites et l'intérêt de ces procédés à savoir l'adsorption et le procédé photochimique représenté par photocatalyse hétérogène.

Dans ce contexte, nous avons étudié l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par ces deux procédés.

Chapitre I

Revue bibliographique

I-Généralités

L'eau, ce bien précieux est la source de la vie sur terre elle est considérée comme étant la principale préoccupation de l'homme. Etant polluée, elle affecte les écosystèmes et la santé humaine. En vue d'assurer un environnement durable pour tous, les milieux aquatiques doivent rester dépourvus de pollutions provenant des rejets industriels, hospitaliers ou domestiques. Les normes concernant la qualité des eaux rejetées sont très précises en termes de pourcentage de certains éléments (organiques, chimiques, et minéraux).

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique.

Un million de tonnes de colorants sont produits chaque année, ils sont utilisés par différentes industries à savoir l'industrie textile, cosmétique, et plastique etc.

L'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale, elles sont directement déversées dans les rivières ou en mers [1] et la présence de ces molécules dans l'eau est considérée comme étant un énorme danger à cause de leur stabilité chimique et leur toxicité [2]. C'est pour cette raison que les études récentes visent la décontamination et la dépollution de ces eaux avant de les rejeter dans la nature, plusieurs méthodes chimiques dont les procédés d'oxydation avancée (POA) qui seront décrit ultérieurement sont le plus souvent utilisés afin de venir à bout de ces effluents [2].



Fig.I-1 Eau polluée par du bleu de Méthylène.

I-1- Pollution des eaux

L'origine des eaux usées entrant dans les stations d'épuration est variée ce qui implique la diversité de la nature des pollutions [3], cependant il existe deux principales formes de pollution des eaux :

I-1-1-La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine.

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic et le contact avec la matière organique peut par dégradation générer des substances humiques. Des irrptions volcaniques, peuvent aussi être à l'origine de pollutions [3].

I-1-2-La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [3].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...)
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports) ;
- des métaux (traitements de surface, métallurgie) ;
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques) ;
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc [3].

Tableau I-1 Origines des eaux usées [5].

Nature des polluants	Origine
Pollution organique non toxique	Eaux usées domestiques et industrielles
Pollution azotée et phosphorée	Dégradation des molécules organiques azotées et ammoniacque
Pollution toxique et substances dangereuses	Dues en général aux rejets industriels, mais aussi aux rejets agricoles pour les produits phytosanitaires et les rejets urbains
Pollution par les matières en suspensions	rejets urbains et industriels
Pollution acide	Pollution atmosphérique, engrais azotés, rejets urbains et industriels
Pollution saline	Rejets industriels
Pollution radioactive	Rejets industriels

I-2 Pollution des eaux par des colorants

La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet.

Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception.

Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques

Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits dangereux par oxydation, hydrolyse ou d'autres réactions chimiques ayant lieu dans les eaux usagées [1]. Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, il est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés phénoliques sont

particulièrement ciblés en pollution de l'eau. D'autre part, les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques) présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse [6]. L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent.

I-2-1-Classification des colorants

Les colorants peuvent être classifiés selon plusieurs critères : la couleur, le nom commercial, le domaine d'application ou d'utilisation et la composition chimique, parmi ces critères deux d'entre eux sont usuels la classification selon tinctoriale c'est-à-dire en fonction des colorants et la classification selon la constitution chimique.

- **Classification chimique**

Suivant ce critère, un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochrome (groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore) qui permet sa fixation ou son intensification [7,8].

Tableau I-2-Principaux groupes chromophores et auxochromes [7].

Groupements chromophore		Groupements auxochrome	
Azo	-N=N-	Amine tertiaire	-NR _{1,2}
Azométhine	-CH=N-	Amine secondaire	-NHR
Azoxy	-N-N=O	Amine primaire	-NH ₂
Nitro	-NO ₂	Hydroxyl	-OH
Nitroso	-N=O	Metoxy	-OCH ₃
Carbonyl	C=O	Iode	-I
Thio	CS	Brome	-Br
Ethényle	C=C	Chlore	-Cl

➤ **Colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontré dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques comptent plus de 1000 produits et représentent 50 % de la production mondiale de colorants [3].

➤ **Colorants anthraquinoniques**

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques [3].

➤ **Colorants de triphénylméthane**

Les colorants triphénylméthanes constituent la plus ancienne classe de colorants Synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leur coloration est intense [3].

➤ **Colorants indigoides**

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufre et oxygène du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [3].

➤ **Colorants phtalocyanines**

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [3].

• **Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'applications.

La structure chimique du matériau à colorer détermine le procédé et le colorant adéquat en vue de le teindre. Les techniques de teinture peuvent varier d'une structure chimique de la

fibres à colorer à une autre. Les classes les plus importantes suivant le domaine d'application sont citées ci-dessous.

➤ **Les colorants directs**

Ils contiennent souvent un ou plusieurs groupes azoïques reliant les chromophores aromatiques, ils sont solubles dans l'eau, Ces colorants sont souvent employés pour teindre la laine, la soie, la rayonne, le coton, le papier, le cuir et le nylon [7,8].

➤ **Les colorants acides (anioniques)**

Ces colorants permettent de teindre certaines fibres (laines, soie, fibres de protéine, nylon et certains synthétiques modifiés). Ils sont constitués d'un groupe chromophore et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [7,8].

➤ **Les colorants basiques (cationiques)**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels cationiques colorés des dérivés aminés. Ils sont habituellement employés dans des solutions moyennement acides ou neutres et ils peuvent être appliqués à la fibre cellulosique, protéine, au nylon, à l'acrylique et aux fibres synthétiques spécialement modifiées [7,8].

➤ **Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés**

Les colorants de cuve regroupent une série de colorants ayant tous la caractéristique d'être insoluble dans l'eau, en revanche ils sont réduits en leuco-dérivés pouvant ainsi se solubiliser et créer une affinité pour les fibres.

Le fait d'être insoluble est notamment à l'origine de l'une des qualités principales de ces colorants, l'aptitude à résister aux agents de dégradation [7].

➤ **Les colorants au soufre**

Cette catégorie de colorants est obtenue par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures, ils sont insolubles dans l'eau ils ne peuvent être utilisés en teinture que s'ils sont réduits en leuco-dérivés présentant ainsi une affinité pour les fibres, puis ré-oxydés en leur état initial afin de pouvoir les emprisonner dans la fibre, ainsi fait ces colorants mènent à des tons généralement ternes [7].

➤ **Les colorants mordants**

Ce groupe de colorants sollicite un traitement préalable de la fibre avec un matériau mordant conçu pour lier le colorant.

Les mordants utilisés habituellement sont les oxydes de l'aluminium, du cuivre, du fer, de l'étain et du cobalt. Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine,

la soie, le coton, le papier, le cuir, et les fibres cellulosiques modifiées. La majorité des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes [7,8].

➤ **Les colorants métallifères**

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.

- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [7].

➤ **Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs renferment un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres.

La plupart des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu [7].

➤ **Colorants azoïques insolubles**

Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines achèvent la solidité des colorants de cuve [7].

➤ **Les colorants dispersés**

Les colorants de dispersion sont de petites molécules polaires, habituellement contenant l'anthraquinone (bleu et vert), les groupes azoïques ou nitrosés (jaune à rouge) ou métallifères (toutes les couleurs) qui n'ont pas chargé les groupes cationiques ou anioniques dans la structure, ils sont très peu solubles dans l'eau et doivent être dispersés à l'aide d'un agent tensioactif (le phénol, le crésol, ou l'acide benzoïque) et non pas solubilisés dans le bain de teinture [7,8].

➤ **Pigments**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses: certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc) tandis que d'autres sont des

produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) [8].

I-2-2- Toxicité des colorants

La présence des colorants dans l'eau peut causer de nombreux problèmes de santé pour l'homme (irritation sévère des yeux ; nausées ; vomissements ; diarrhée ; confusions mentaux ; cancer etc...) et nuire à l'environnement (aquatique). [7,8].

I-2-3-impact sur l'environnement et la santé

Les difficultés liées à l'effluent de textile ne sont pas limités uniquement aux colorants eux-mêmes. En fait, certains métaux, par exemple fer, zinc, manganèse, cuivre, chrome, et cobalt utilisé dans le mordantage ou comme catalyseurs et certains dérivés organiques de chlore sont néfastes à l'environnement quand ils dépassent une certaine concentration. D'autre part les effluents colorés de l'industrie textile rejetés dans les fleuves et les océans endommagent la vie aquatique [7,8], par exemple en empêchant la lumière du soleil de passer pour la production de la photosynthèse.

Quant à la santé humaine les colorants peuvent s'avérer :

- Mutagènes ;
- Génotoxiques ;
- Cancérogènes ;
- Agit sur le système nerveux central ;
- Perturbant (augmentation) de la perméabilité intestinale.

I-3-Méthodes de dégradation des colorants dans les eaux usées

Les eaux usagées contaminées par des colorants doivent être traitées car leur présence dans la nature peut causer des dégâts incontestables, et pour ce faire il existe de nombreuses méthodes de dépollution on cite les techniques biologiques et physico-chimiques [7].

I-3-1-Méthodes biologiques

Ces méthodes sont très respectueuses de l'environnement, elles reproduisent artificiellement ou non les phénomènes naturels d'autoépuration de la nature. Facile à mettre en œuvre elles font appel généralement aux procédés à culture libre comme les boues activées et le lagunage, et d'autre part on distingue deux procédés à culture fixée : les lits

bactériens et les biofiltres. Ces méthodes consistent à décomposer des polluants organiques dans l'eau par des microorganismes [9].

On trouve deux types de traitement:

➤ **Traitement aérobie:**

En présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO-5, DCO et les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.

➤ **Traitement anaérobie:**

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau, de l'azote, du soufre.

L'inconvénient c'est lorsque le volume à traiter est grand le recyclage devient essentiel. Et par ailleurs, la majeure partie des effluents sont récalcitrants comme les colorants, les antibiotiques, les pesticides, les insecticides, ceci rend le procédé irréalisable. Il faut donc le coupler avec une autre technique qui rend la pollution biodégradable.

I-3-2-Méthodes physiques

Dans les procédés physiques il y a l'adsorption (sur charbon actif, argiles, zéolithes etc...), la floculation, l'extraction, la décantation etc... ces techniques ne dégradent pas les effluents, elles les transferts d'une phase à une autre pour qu'ils soient mieux stockés et gérés, l'ennui c'est que ces méthodes peuvent créer une autre forme de pollution [1,8].

De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. C'est une technique qui est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants

dispersés ou de cuve, l'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et de solide en suspension [9].

Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique qui a lieu à l'interface solide/soluté où des molécules à traiter sont piégées à la surface de l'adsorbant. Ce type de traitement est favorisé lorsque l'effluent à traiter est de type macromoléculaire et l'adsorbant est sous forme de fines particules. Il existe cependant deux types d'adsorption :

➤ La chimisorption

Cette technique met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé. L'adsorption chimique est généralement une méthode irréversible.

La chaleur d'adsorption est relativement élevée, elle est comprise entre 20-200 kcal/mol [3].

➤ La physisorption

L'adsorption physique met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'énergie des liaisons créées est comprise entre 5 – 40 kJ/mol. En revanche cette adsorption est réversible et le phénomène inverse qui est la désorption peut être total [3].

➤ Mécanisme d'adsorption physique

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes [3] :

La diffusion de l'adsorbé de la phase fluide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

- Diffusion extragranulaire de la matière (le transfert du soluté à travers le film fluide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I-3-3-Méthodes chimiques

Ces traitements peuvent être classés selon deux catégories :

- a) Les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler.
- b) Les méthodes d'oxydation classique.

I-3-3-a-Méthodes de récupération

➤ Clarification

La clarification par coagulation-floculation-décantation est un procédé très utilisé. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux. Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [10].

➤ Précipitation

Par ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [11].

I-3-3-b-Méthodes d'oxydations classiques

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

➤ Chloration

La chloration constitue l'unique procédé d'oxydation et de désinfection sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) ou plus rarement de chlore gazeux.

Bien que la réaction chimique du chlore avec les matières organiques présentes dans l'eau conduit à la formation de sous-produits organohalogénés potentiellement toxiques, la chloration demeure le procédé d'oxydation et de désinfection préféré à cause de sa simplicité, de son faible coût et de son efficacité [10].

➤ Ozonation

Dans l'ozonation, le principal agent oxydant utilisé en traitement des eaux est l'ozone, qui est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché ou directement dans de l'oxygène industriel. Le pouvoir oxydant de l'ozone à température et pression ambiantes et sa faculté de casser les plus grosses molécules organiques, est un préalable indispensable à un bon traitement chimique. Elle permet donc de rendre biodégradables des molécules organiques en les coupant en petites parties ; elle oxyde les micropolluants organiques (en particulier les pesticides) et son pouvoir oxydant lui permet de détruire les bactéries et les virus. Après le traitement par l'ozone, l'eau acquiert des qualités remarquables [10].

I-4-Procédés d'oxydations avancées (POA)

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés de traitement d'eau, elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Toutes les techniques d'oxydation avancée sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme les radicaux hydroxyles OH[•], pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capable de dégrader toutes sortes de polluants [12].

I-4-1-Procédés d'ozonation

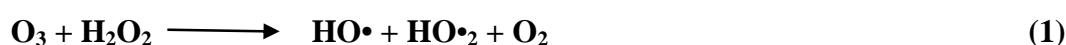
I-4-1-a-Ozonation(O₃)

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant. Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux

libres produits au cours du processus chimique. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement [12].

I-4-1-b- Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (3) [11] :



Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste dépendant de la vitesse lente de la réaction (1). En plus, la faible solubilité de O_3 et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant pour ce procédé.

I-4-2- Procédé photochimique homogène UV

Ce sont des procédés qui permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3).

I-4-2-a-Photolyse de l'ozone (O_3/UV)

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Eq.2). Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 (Eq.3), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs que O_3 . Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux $\text{HO}\cdot$. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées et reste coûteux [13].



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O_3 / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O_3 et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H_2O_2 sous l'effet du rayonnement UV.

I-4-2-b-Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

Sous irradiation UV, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles (eq.5). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux [10].

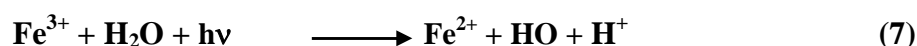
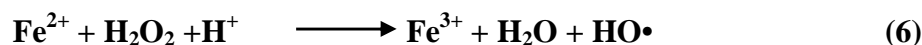
**I-4-2-c-Photo-peroxonation (O₃/H₂O₂/UV)**

Dans ce système, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (eqs.4 et 5) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H₂O₂ (eq.6). L'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone O₃ en milieu aqueux, en radicaux HO°.

La réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions [12]. Le procédé reste limité par la faible solubilité de O₃ ainsi de sa réactivité lente sur H₂O₂.

I-4-3-Photocatalyse homogène**I-4-3-a-Procédés photo- Fenton (système H₂O₂/Fe²⁺/UV):**

C'est un procédé qui s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ et Fe²⁺ (eq.6) couplée à l'irradiation UV. L'irradiation augmente la vitesse de formation des radicaux hydroxyles (HO°) par réaction de fenton d'une part (eq.6), et par la réduction du fer ferrique (eq.7) d'autre part.



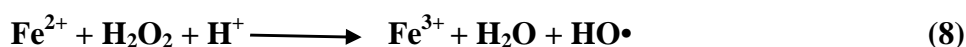
L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment en ions Fe³⁺ et H₂O₂ ainsi que

l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [10].

I-4-3-b-Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

La combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée réactif de Fenton constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques. Le radical hydroxyle généré est responsable de l'oxydation des différentes molécules organique.

Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction suivante :



Malgré la simplicité de sa mise en œuvre, ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs. Le premier consiste en ajout des solutions acides, étant donné que la réaction ne se produit qu'à pH voisin de 3. Une fois le traitement fini, il faudrait neutraliser le milieu pour précipiter le Fer, ce qui nécessite une étape de filtration. Si le fer est régénéré au cours du traitement, il n'en est pas le cas pour le peroxyde d'hydrogène. Le milieu doit être approvisionné en continue. Ce qui peut alourdir les coûts de traitement [12].

I-4-3-c-Procédé Électron-Fenton

La technologie d'électro-Fenton est basée sur les réactions électrochimiques qui sont employées pour produire in-situ un ou les deux réactifs de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) dans tout le processus. Les réactifs produits dépendent de la configuration de cellules, la nature des électrodes, le potentiel appliqué ou l'état de courants, et de la solution. La plupart des études se sont concentrées sur l'électro-génération continue du H_2O_2 à la cathode appropriée, à partir de la réduction de l'oxygène directement injecté en tant que gaz pur ou air bouillonné, comme exprimé dans la réaction (9). Le H_2O_2 produit dans la solution acide réagit avec Fe^{2+} ou les catalyseurs de fer pour produire $\text{HO}\cdot$ par la réaction de Fenton [7].



Récemment, il y a un grand intérêt pour l'utilisation de la méthode photoélectro-Fenton pour le traitement des eaux résiduaires. La solution est traitée sous les conditions d'électro-Fenton et irradié avec la lumière UV ou visible pendant ou après l'électrolyse pour accélérer le taux de minéralisation de polluants.

Le processus électro-Fenton peut également être amélioré par les ultrasons (sonoélectro-

Fenton). La cavitation peut accélérer le processus de minéralisation par la génération de HO• par sonolyse, le perfectionnement du transfert de masse, et la pyrolyse des produits organiques.

Ces procédés offrent de nombreux avantages [7,13-14]

- ✓ simple à réaliser et élimination rapide des polluants;
- ✓ efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables ;
- ✓ production in-situ des radicaux réactifs;
- ✓ ne produisent pas de déchets secondaires.

Chaque procédé possède des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- ✓ la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuse, pour traiter des polluants très concentrés.
- ✓ ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes;
- ✓ ce sont des procédés émergents (ne sont pas appliqués à l'échelle industrielle).

En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontrés leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène émerge depuis quelques années.

Dans le traitement de gaz pollués ces technologies semblent donner des résultats intéressants, particulièrement en vue de l'élimination de composés organiques volatils. Toutefois, à ce jour, peu de recherches ont été menées sur leur application en traitement des eaux, où les techniques POA viendraient en fait en complément des procédés habituels de finition en épuration.

I-4-4-La photocatalyse hétérogène

De nos jours, le terme « photocatalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur (le plus souvent utilisé est le dioxyde de titane TiO₂ ou bien l'oxyde de zinc ZnO), et non une molécule ou un complexe métallique de transition [14] la photocatalyse hétérogène permet la dégradation et dans le cas idéal la minéralisation en formant de l'eau (H₂O) et du dioxyde de carbone (CO₂) [1].

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un photocatalyseur généralement semi-conducteur (SC), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence (BV) ou dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes et la bande

de conduction (BC) ou première bande non occupée par des électrons). Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (**fig.2**) créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous » (h^+) dans la bande de valence. Les paires électrons-trous (e^-/h^+) ainsi générées donnent au solide ses propriétés oxydo-réductrices. Ces paires (e^-/h^+) peuvent se recombiner, soit directement, soit indirectement (*via* les défauts de surface) par des processus radiatifs ou non, sans donner lieu à une réaction chimique (**recombinaison de charges**). En revanche, si les charges photogénérées migrent en surface et rencontrent un accepteur (A) et un donneur d'électron (D) adsorbés à la surface, un **transfert de charge** se produit [14] :

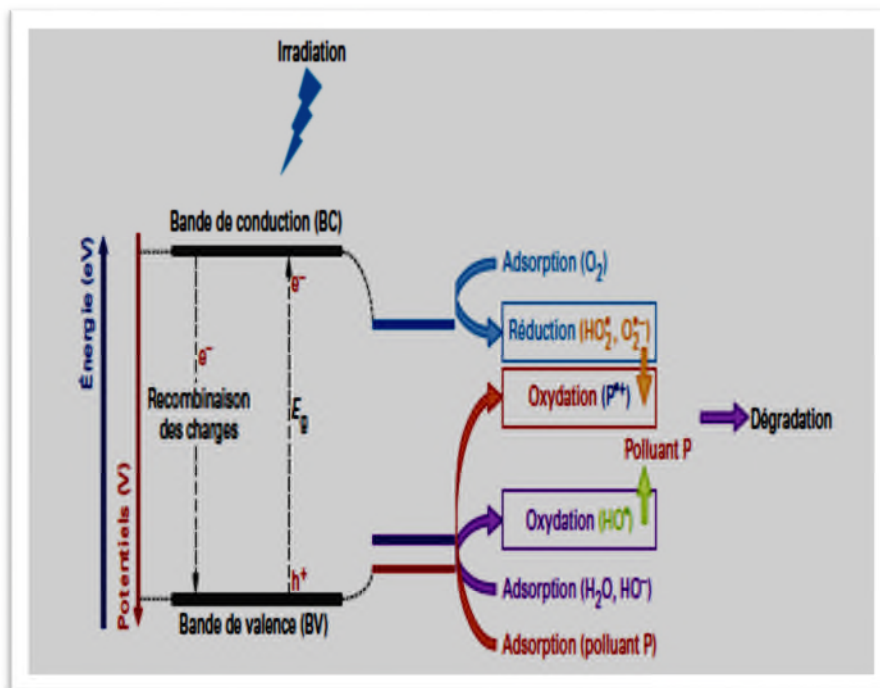
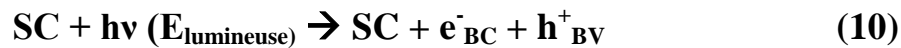


Fig.I-2- Principe de la photocatalyse [14].

a- Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur 04 étapes consécutives, prenons l'exemple de la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ [13] :

- **Etape 1** Production de paires électron/trou

Elle consiste à produire les paires d'e⁻/trou car le TiO₂ est un semi-conducteur ayant une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm).

Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron) dans la bande de conduction [13].



- **Etape 2** Séparation des électrons et trous

La durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu.

Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien sûr éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti³⁺ au lieu de Ti⁴⁺) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O₂^{-•} très réactives. Le schéma de la (fig.3) résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO₂) tout en expliquant la dégradation des polluants [13].

- **Etape 3** Réactions d'oxydations et de réductions

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

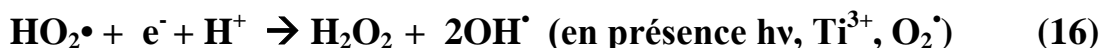
D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou O^{2-} .



Et



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^{\cdot} en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur [13] :



- **Etape 4** dégradation des molécules organiques

Les radicaux générés (OH^{\cdot} , O_2^{\cdot} , R^{\cdot}) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser dans cas parfait. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH^{\cdot} [13].



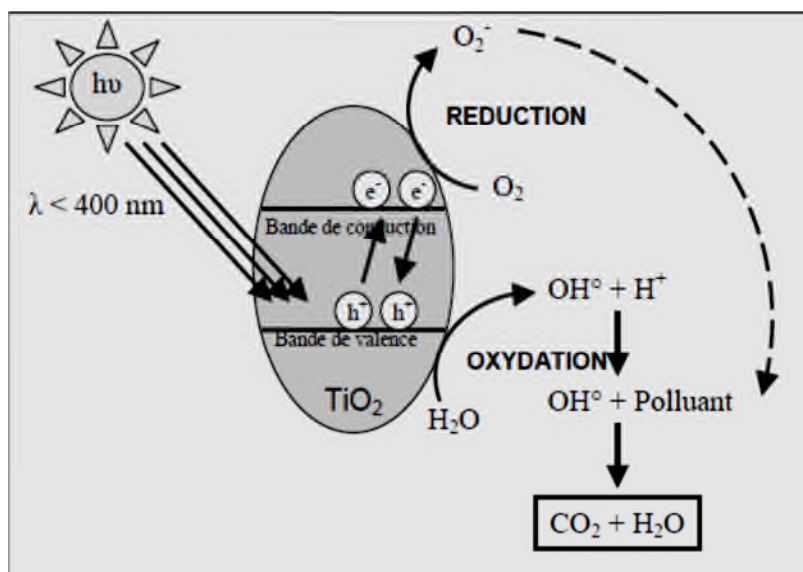


Fig.I-3 Dégradation des polluants sur la surface du TiO₂ [13].

b- Domaines d'applications de la photocatalyse

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. La photocatalyse s'introduit au coeur de multiples applications (Fig.4) [15].

- **Dépollution de l'eau** : purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques ;
- **Dépollution de l'air** : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain;
- **Surfaces dites autonettoyantes** : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

Les applications photocatalytiques utilisent deux groupes de catalyseurs :

- Les catalyseurs homogènes : Ceux qui constituent avec l'eau une seule phase (ex : Fe³⁺, Fe³⁺⁺, H₂O₂, ...)
- Les catalyseurs hétérogènes : Ceux qui forment avec l'eau deux phases (ex : TiO₂, ZnO, ...etc).

• Traitement des effluents pharmaceutiques par le procédé photocatalyse hétérogène TiO₂/UV

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur (le dioxyde de titane « TiO₂ », l'oxyde de zinc « ZnO », « CdS », etc...) soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires.

Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la minéralisation d'un très grand nombre de polluants organiques [15].

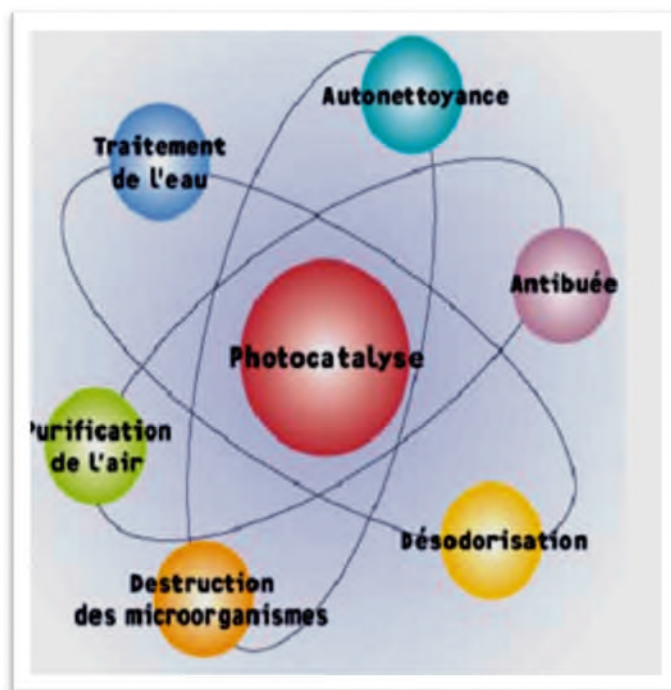


Fig.I-4 Domaines d'applications de la photocatalyse [15].

Synthèse bibliographique

Sungmin Chin et al [16], ont étudié l'élimination du bleu de méthylène sous UV à partir d'une solution aqueuse en utilisant les nanoparticules de TiO_2 préparés par un procédé de décomposition thermique. Ils ont montré que la quantité de colorant dégradé par TiO_2 synthétisé par la méthode thermique est plus élevée que celle dégradé par le TiO_2 commercial; cela est dû à sa surfaces spécifiques élevé $134,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et à la formation de la phase anatase plus de 95 %.

Adam Orendorz et al [17], ont fait une étude sur la photodégradation d'un colorant industriel qui est le bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse et un pesticide qui est 4-chlorophénol sur des nanoparticules de TiO_2 , cela en présence d'air et sous vide. Les résultats obtenus montraient que les quantités de colorant et de pesticide photodégradé en présence d'air étaient largement supérieures à celles obtenues sous vide. Cela a montré que la présence ou l'absence de certaines espèces de gaz au voisinage de l'échantillon de TiO_2 semble influencer les vitesses de dégradation et de réaction

R. Saravanan et al [18], ont étudié la photodégradation de deux colorants textile qui sont le bleu de méthylène et l'orange de méthyle, avec ZnO comme catalyseur préparé par la méthode thermique simple à différentes températures, ils ont montrés que le taux de dégradation du bleu de méthylène est supérieur à celui de l'orange de méthyle; cela est dû au fait que le bleu de méthylène sensibilise le catalyseur et que l'efficacité du catalyseur dépend de la cristallinité, de la surface spécifique et de la méthode de synthèse.

Hamid Reza Mardani et al [19], ont étudié la photodégradation du bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse par ZnO pur et dopé avec Cu et Fe sous la lumière visible. Ils ont montré que l'efficacité de FeZnO et CuZnO était plus élevées que celle de ZnO pur. Les taux de dégradation du bleu de méthylène sont 100%,80%,60%, pour FeZnO, CuZnO et ZnO respectivement

Yinchang Lia et al [20], ont étudié l'élimination du bleu de méthylène par photocatalyse avec TiO₂ pur et TiO₂ modifié par du carbone synthétisé par le procédé d'oxydation anodique.

Ils ont montré que TiO₂ associée avec le carbone est plus efficace pour le traitement de ce colorant que la TiO₂ pur

Sudhir S. Arbuj et al [21], ont synthétisé le TiO₂ par la méthode de l'hydrolyse et ont testé son efficacité catalytique sur le bleu de méthylène en solution aqueuse ils ont atteint un taux de dégradation de 93% et aussi ont pu déterminer qu'un mélange anatase rutile est plus efficace que l'anatase ou rutile pur.

D'autres matériaux ont été testés comme photocatalyseur pour la photo-dégradation du bleu de méthylène et d'autres colorants sous l'UV et lumière visible, tel que TiO₂/Al-SBA-15 [22], polyaniline/ZnO [23], graphène/TiO₂, graphène/ZnO, graphène-Ta₂O₅ [24] et beaucoup d'autres travaux cités par la littérature.

c- Facteurs influençant la photocatalyse

Il a été constaté par divers chercheurs que plusieurs facteurs à savoir le pH la concentration initiale en colorant la température la quantité de catalyseur... peuvent influencer l'efficacité de ce système. On cite :

❖ Influence de la concentration initiale en colorant

Lorsque la concentration initiale du colorant est élevée le nombre de molécules adsorbées sur la surface du catalyseur augmente [13]

Pour de faibles concentrations initiales en colorant, l'expression de la vitesse de photodégradation suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Les études cinétiques, ne peuvent pas permettre de déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de (L-H) a été utilisée en premier dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont « relatifs ». Ces derniers servent à décrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais ils n'ont pas vraiment de réalité physique.

Dans le traitement des données à partir du modèle de (L-H) il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions on peut définir deux situations extrêmes pour les illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- (a) Le polluant et l'eau sont en compétition pour l'occupation des sites actifs du catalyseur ;
- (b) Le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface du catalyseur sans compétition, sur les mêmes types de sites actifs.

Si l'on applique le même modèle de (L-H), la vitesse de réaction (v) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant (θ_x). L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \quad v = -dC/dt = K_r \theta_x = (K_r K C) / (1 + K C + K_s C_s) \quad (24)$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -dC/dt = K_r \theta_x = (K_r K C) / (1 + K C) \quad (25)$$

Avec :

K_r : la constante de vitesse de la réaction.

K : la constante d'adsorption du réactif.

C : la concentration à l'instant t .

K_s : la constante d'adsorption du solvant.

C_s : la concentration en solvant (si le solvant est de l'eau $C_s \sim 55,5$ mol/L). Comme $C_s \gg C$ on peut alors considérer C_s quasiment constante, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique : on peut alors intégrer les équations (24) et (25) et l'on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \ln (C_0/C) + (K / (1 + K_s C_s)) * (C_0 - C) = (K_r K) t / (K_s C_s) \quad (26)$$

$$\text{Cas (b)} \quad \ln(C_0/C) + K(C_0 - C) = K_r K t \quad (27)$$

Avec C_0 : la concentration initiale. Si l'on considère une concentration initiale C_0 , très faible, les équations peuvent être réduites à une équation de cinétique de premier ordre :

$$\ln(C_0/C) - C = k_{app} t \quad (28)$$

Avec k_{app} , la constante de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse k_{app} . [32].

❖ Influence du pH

La littérature s'accorde à dire que la valeur du pH est l'un des facteurs le plus influent dans le processus de photocatalyse, En solution, le pH agit significativement sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur, Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro (pHPZC). Le point de charge zéro du TiO₂ P25 est égal à 6.8, La surface de TiO₂ est positivement chargée dans des conditions acides (pH < 6.8), pendant qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin (pH > 6.8) [13].

❖ Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO₂ (support, cristallinité, etc...) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.).

En particulier, le TiO₂ peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile. Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase. Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (exemple : TiO₂ Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile) le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de l'anatase et du rutile [13,26].

Tableau I-3-Caractéristiques de l'anatase et le rutile [26].

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement

Faible énergie de surface	énergie de surface de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Elaboré à basse température	Elaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible

❖ Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse [13].

❖ Influence de la turbidité

La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et absorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV [13].

L'insatisfaction des méthodes classiques d'épurations des eaux usagées ont poussées les chercheurs à trouver des alternatives menant ainsi à des solutions plus adéquates [1]. La photocatalyse hétérogène est une méthode qui émerge depuis quelques années et elle est prisée pour ses nombreuses caractéristiques telles que le rendement élevé, la régénération facile du catalyseur et la non consommation d'énergie.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les colorants présents dans les rejets industriels, les techniques de traitement d'oxydation avancée et les méthodes classiques.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans cette partie, nous présenterons le matériel essentiel, les techniques de caractérisations ainsi que la démarche expérimentale.

II-1 Matériels et réactifs utilisés

II-1-1 Matériels

- **Balance analytique :** Sartobus BL 60S d'une précision de $\pm 0.001\text{mg}$, toutes les pesées ont été effectuées sur cette balance ;
- **pH-mètre :** Les mesures du pH ont été effectuées avec un HANNA pH211 microprocessor affichage numérique avec électrode au calomel. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards ;
- **Agitation magnétique :** IKA WERKE ;
- **Etuve :** BINDER ;
- **Centrifugeuse :** La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Hettich Zentrifugen EBA 20, pour assurer la séparation de la solution hétérogène du bleu de méthylène/ TiO_2 avant de faire les analyses UV-Visible.



Fig.II-5 Centrifugeuse.

II-1-2 Réactifs

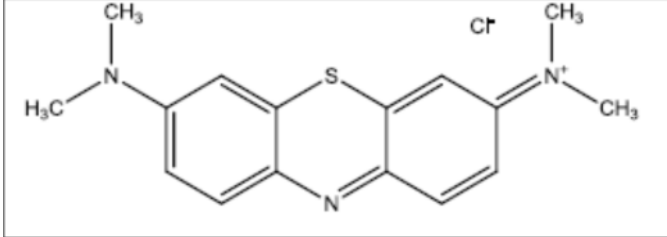
II-1-2-1 Effluent étudié

Le bleu de méthylène est un aromatique hétérocyclique cationique de formule globale $C_{16}H_{18}N_3SCl$, à l'état solide on le trouve sous forme de poudre vert foncé, inodore. En contact de l'eau il donne une couleur bleu à la solution. Le BM est le plus important des colorants basiques. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lesquels deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone.

Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène. Ce colorant est largement utilisé dans le domaine chimique, biologique, médical, l'art dentaire et l'industrie des textiles [7, 19, 23, 27] Citons quelques usages de ce composé:

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques [27];
- Utilisé en microscopie pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers [27];
- Coloration des textiles, soie, laine [7];
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [7];
- Utilisé autant qu'antidote contre les poisons méthémoglobinisants [7].

Tableau II-1 Caractéristiques du bleu de méthylène [7]

Propriétés	
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Masse molaire (g/mole)	319,85
λ_{max} (nm)	664
Famille	Colorant cationique.
pH	5,9
Point de fusion (°C)	180

Dans notre étude, nous avons utilisé les argiles pour l'adsorption et les photocatalyseurs pour le procédé d'oxydation.

Adsorbants utilisés : argile CoGB, argile de Maghnia, argile de Mostaganem ainsi qu'une argile naturelle de Semaoun.

Catalyseurs : l'oxyde de titane (TiO_2) fourni par la société Biochem connu sous le nom commercial (P 25), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde Cu-ZnO (5% Cu) fourni par le laboratoire de chimie des surfaces et thermodynamique, Université A.Mira Béjaia.

Tableau II-2 Caractéristiques des catalyseurs.

Nom	Dioxyde de titane « TiO ₂ , P25 »	Oxyde de zinc « ZnO »	Oxyde de zinc dopé au cuivre
Formule chimique	TiO ₂	ZnO	CuZnO
Masse molaire (g/mole)	79,87	81,38	144.926
Masse volumique (g/cm ³)	3,8	5,6	-
Pureté	99	99	-
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche	Grains gris
Taille des particules (nm)	21	-	-
pH en solution aqueuse	3-4	8-9	-
Porosité	Non poreux	-	-
composition	80% anatase et 20% rutile	-	-
Surface spécifique (m ² /g)	50,46	5,05	-

II-2 Description de l'installation

II-2-1-Dispositifs expérimentaux

- **Dispositif de l'adsorption**

L'adsorption est réalisée dans des conditions optimales de (T=25°C ; pH=6 ; V=250ml ; agitation=300 tr/min ; m(argile)=0.1g) les paramètres optimaux ont été fournis par le laboratoire.

Le dispositif est composé d'une plaque d'agitation magnétique (agitation et chauffage) : IKA WERKE dotée d'une sonde pour fixer la température désirée et d'un barreau magnétique afin d'homogénéiser la solution à traiter.

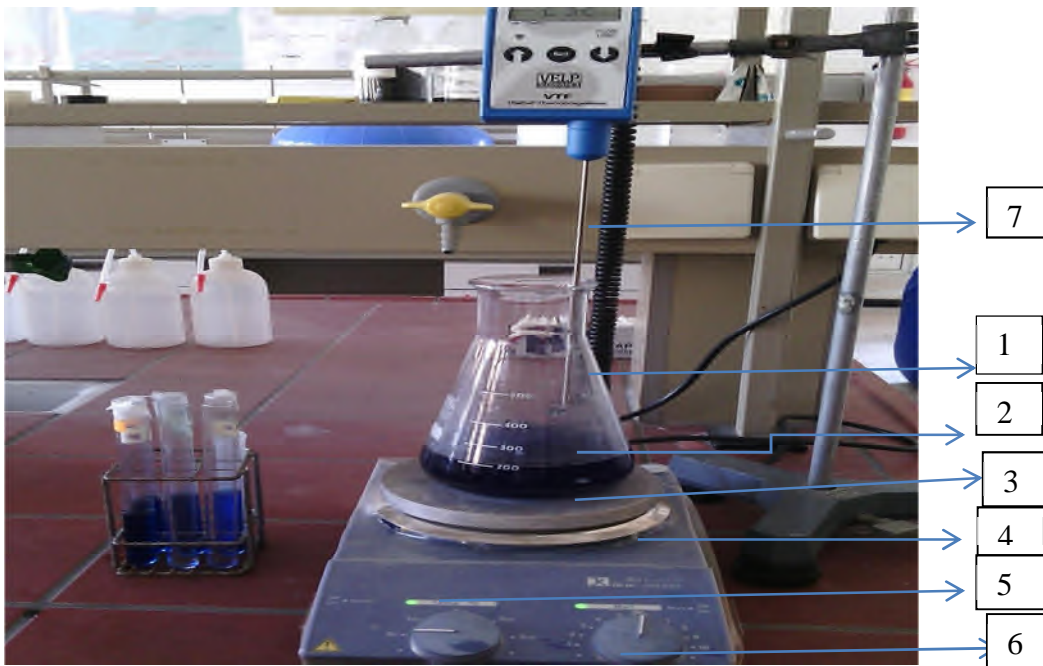


Fig.II-6- Dispositif expérimental de l'adsorption.

- 1 : Un Erlenmeyer ;
- 2 : Une Solution de bleu de méthylène contenant la suspension (Adsorbant) ;
- 3 : Un Barreau magnétique ;
- 4 : Une Plaque chauffante ;
- 5 : Un Bouton de réglage de température ;
- 6 : Un Bouton de réglage de la vitesse d'agitation ;
- 7 : Une sonde de température.

- **Dispositif expérimental de la photodégradation**

L'installation est constituée d'un cristalliseur de diamètre intérieur de 11 cm et de 6 cm de profondeur en verre borosilicaté qui sert d'enceinte dans laquelle est introduite notre effluent à traiter, d'une lampe UVA d'une puissance de 15 watts exposée à 10 cm de la surface de la solution à traiter en position horizontale, d'une plaque d'agitation réglée sur 6 munie d'un barreau magnétique afin d'homogénéiser la phase liquide (solution polluée) et la phase solide (catalyseur).

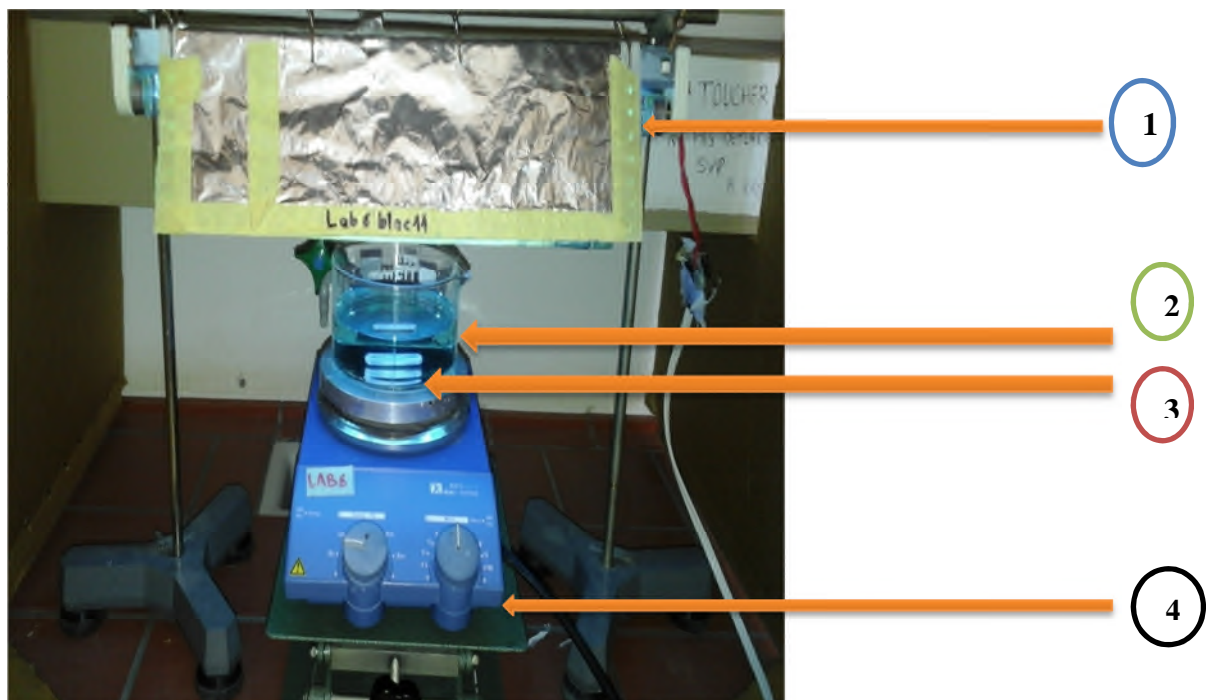


Fig.II-7 Dispositif expérimental de la photocatalyse.

- 1- **Lampe UV** : L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVA d'une puissance de 15 watts.
- 2- **Cristalliseur contenant la solution à traiter** : la dégradation du bleu de méthylène est effectuée dans le réacteur représenté sur la figure 7 avec un volume maximal de réacteur de 500 mL. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique.
- 3- **Barreau magnétique** : assure l'homogénéité du système réactionnel.
- 4- **Plaque d'agitation** fixée à 300 tr/min.

II-3 Démarche expérimentale

Dans un premier temps, nous avons effectué l'adsorption du bleu de Méthylène sur quatre argiles : trois issues de différentes régions d'Algérie et la quatrième fournie par CoGB (Unité des corps gras de Bejaia).

Les expériences sont réalisées dans des erlens contenant 250ml de solution de BM (pH=6.0) de concentration de 50 mg/L. La masse de l'adsorbant utilisée est de 0,1 g. La solution est agitée en continu à la vitesse de 300 tr/min. Des échantillons de solutions ont été prélevés, centrifugés à des intervalles de temps réguliers et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la longueur d'onde de 664 nm.

On remarque que le filtrat récolté est toujours de couleur bleue claire à persistante (caractéristique de la présence du bleu de méthylène) suivant la nature de l'adsorbant utilisé. A cet effet, nous avons fait appel à un autre procédé en aval qui est la photocatalyse hétérogène.

Dans la première partie on a récolté des rejets d'une solution contaminée par du bleu de méthylène et prétraitée par différentes argiles puis on lui a fait subir une adsorption sur la surface de nos catalyseurs pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption ce phénomène provoque une baisse plus au moins importante de la concentration en colorant pendant ce temps de réaction on a effectué deux prélèvements, ensuite on a allumé la lampe UVA d'une puissance de 15 watts avec laquelle on a irradié la solution pendant 120 minutes, et durant cette période on a suivi la cinétique de photodégradation en prélevant un volume de 5ml avec un intervalle de temps régulier, les prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue.

Les échantillons sont passés à la centrifugeuse dans des tubes en plastique pour une durée de centrifugation de 10 minutes avec une vitesse de 6000 tr/min, ils sont ensuite analysés en spectrophotométrie UV/Visible dans le but de déterminer leur concentration.

II-4-Méthodes d'analyses**II-4-1-Spectrophotométrie UV-visible**

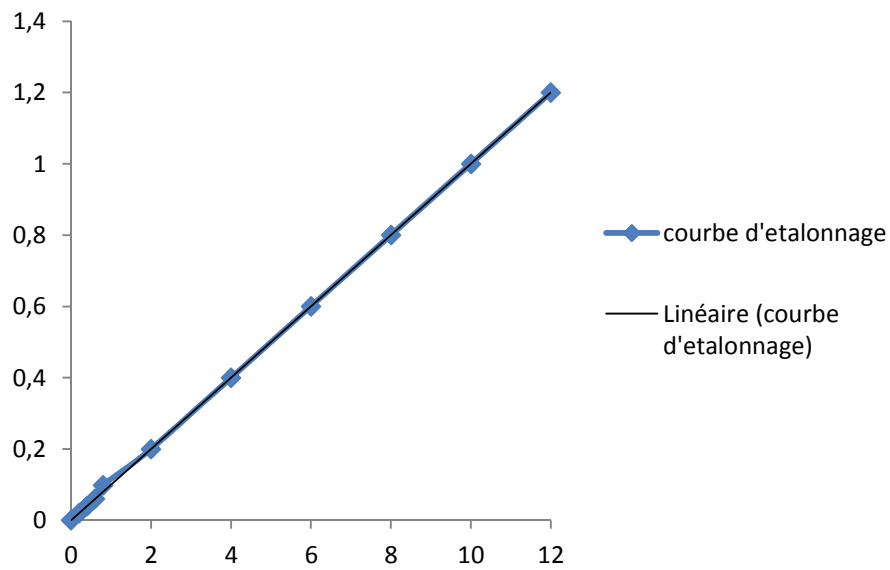
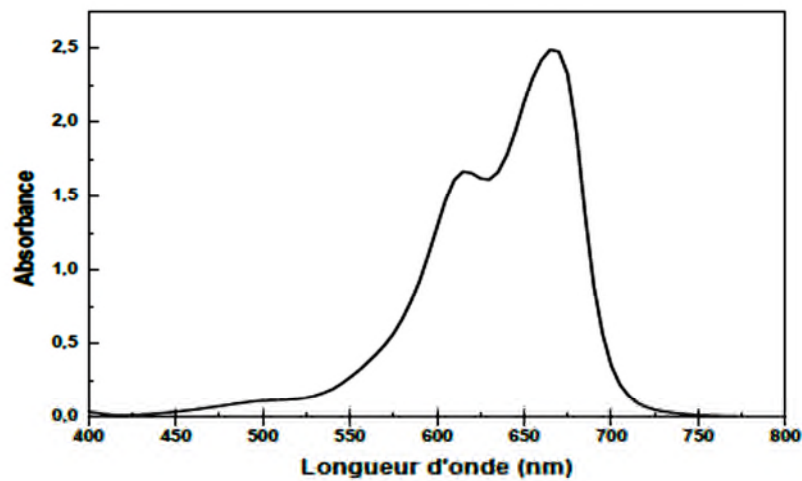
Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SpectroScan 50 UV-Vis spectrophotometer à la longueur d'onde 664 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à traiter.

➤ Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs étalons du bleu de méthylène à des concentrations connues comprises entre (0.2 - 12 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés dans le tableau **II-3** et la figure **8**.

Tableau II-3- Concentrations et absorbances du bleu de méthylène.

Concentration [BM] mg/l	Absorbance
0	0
0.2	0.02012
0.4	0.04024
0.6	0.06036
0.8	0.098
2	0.20
4	0.40
6	0.60
8	0.8
10	1
12	1.2

courbe d'etalonnage**Fig.II-8** Courbe d'étalonnage➤ **Spectre du bleu de méthylène****Fig.II-9** Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.

L'absorbance A d'une solution définit par :

$$A = \log I_0/I$$

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer – Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C$$

Où :

ϵ : coefficient d'extinction du chromophore ;

C : concentration de la solution ;

I : Epaisseur de la cuve.

Afin de connaître la concentration en colorant (bleu de méthylène) d'une solution, une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration est nécessaire.

Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de la solution mesurée à une longueur d'onde de 664 nm en fonction des concentrations en colorant prises entre 0 et 12 mg/l.

II-4-2-Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'identifier la structure zéolithique obtenue après synthèse et de vérifier la bonne cristallinité des catalyseurs.

Ces mesures ont été effectuées sur un diffractomètre X Pert Pro Panalytical, en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 20° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.



Fig.II-10 Diffractomètre à poudre.

II.4.3. Infra-rouge

Cette technique est particulièrement utile pour estimer l'acidité des argiles. Elle permet une caractérisation directe (spectre des hydroxyles).

Une pastille de 16 mm de diamètre (2 cm^2 de surface) est réalisée à l'aide d'une presse hydraulique sous une pression de 4 t/cm^2 . Les spectres IR dans la région $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ sont enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Nicolet 750 Magna-IRTM à transformée de Fourier.

Le spectre obtenu dans la région $3000\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ après prétraitement permet l'obtention des différents groupements hydroxyles : hydroxyles pontés, groupements silanols, espèces aluminiques.

Chapitre III

Discussion des résultats

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

La première partie est consacrée à l'élimination du bleu de Méthylène par adsorption sur quatre argiles dont trois sont issues de trois régions différentes d'Algérie et la quatrième fournie par CoGB (Complexe des corps gras de Bejaia). L'objectif étant de valoriser ces argiles en adsorption pouvant être une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les traitements des eaux chargées en colorants.

La deuxième partie est consacrée à l'élimination du bleu de Méthylène en faisant appel à l'un des procédés d'oxydation avancée en l'occurrence la photocatalyse hétérogène.

Avant de vous présenter les résultats obtenus lors de ces deux procédés, nous avons déterminés quelques caractéristiques physicochimiques des différents solides utilisés comme adsorbants et photocatalyseurs.

III-1-Caractérisations physicochimiques des solides

III-1-1-Diffraction des rayons X

- **Adsorbants**

Nous avons utilisé 4 argiles dont trois sont issues de régions différentes (Mostaganem, Semaoun et Maghnia). La quatrième a été fournie par le complexe des corps gras de Bejaia (CoGB).

La caractérisation structurale de ces argiles est réalisée par diffraction des rayons X et les caractéristiques fonctionnelles sont déterminées par spectroscopie infrarouge.

- **Structure des argiles**

La diffraction des rayons X est la première technique employée dans la caractérisation des argiles car elle met en évidence soit la présence d'une structure plus ou moins cristallisée, soit la présence de la phase amorphe silicique ou aluminique ou autre...

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont donnés par les diffractogrammes représentés sur la figure III-12.

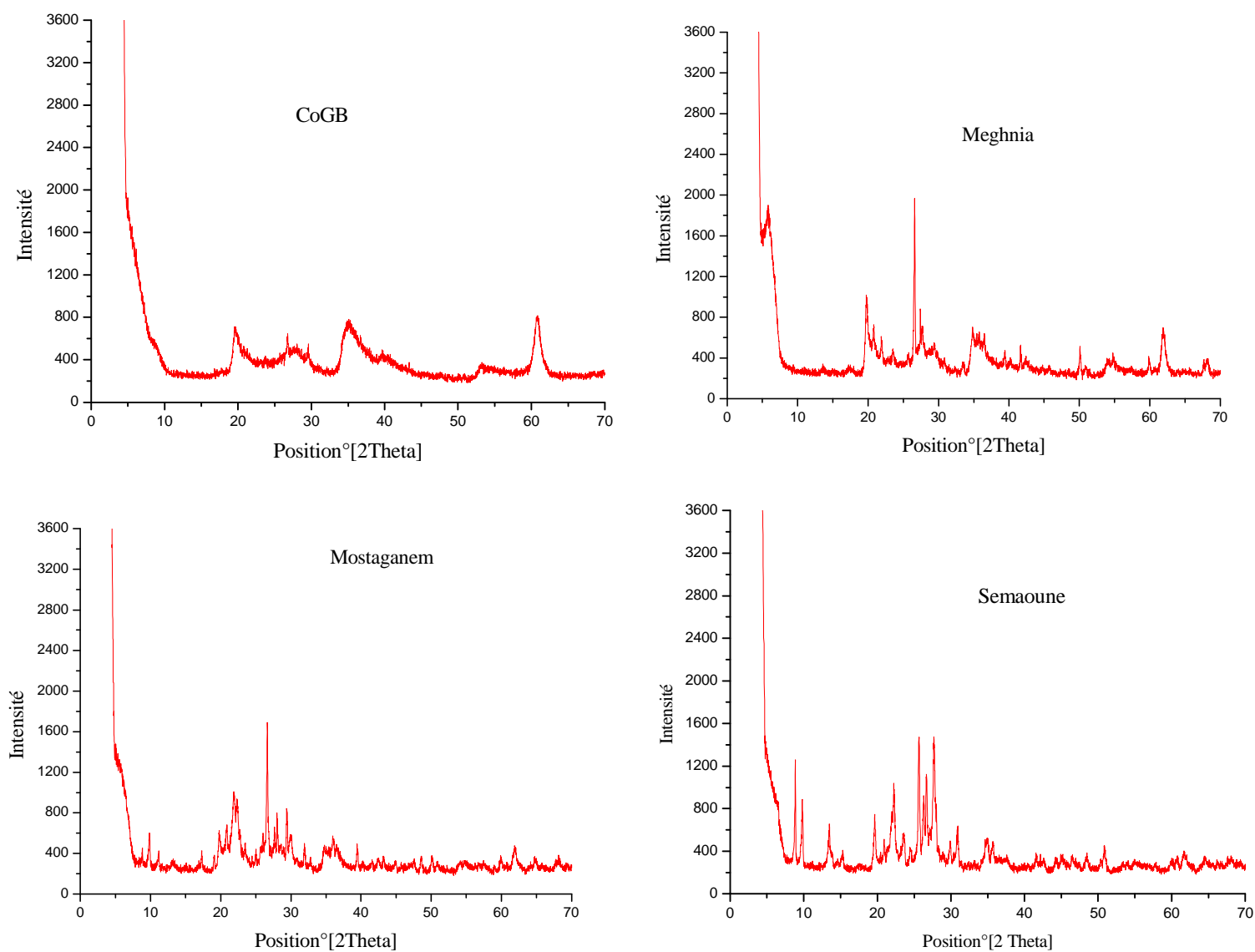


Fig.III-12 Diffractogrammes des différentes argiles.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'argile de Semaoun (fig.III-12) présente des raies situées entre 8 et 50° , caractéristiques de la zéolithe Mordénite [16].

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des trois autres argiles montrent un mélange de deux phases pour celle de Mostaganem à trois phases pour celles de Maghnia et de CoGB.

Cette identification a été appuyée également en comparant les distances réticulaires des raies de diffraction observée sur les fiches ASTM (Tableaux III-1-III-3).

Tableau III-1-Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de CoGB)

Sépiolite			Quartz			Calcite Magnésium	
2θ	19,61	61,03	26,81	53,38	61,03	29,72	61,03
$d(\text{Å})$	4,52	1,51	3,32	1,71	1,51	3,003	1,51

Tableau III-2-Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Maghnia).

Montmorillonite						Quartz						Sépiolite		
2θ	19,55	27,5	36,43	54,32	61,91	21,06	29,51	39,3	50,1	59,88	68,4	24,24	34,41	41,83
$d(\text{Å})$	4,49	3,25	2,46	1,68	1,49	4,26	3,00	2,29	1,81	1,54	1,36	3,77	2,55	2,15

Tableau III-3-Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Mostaganem)

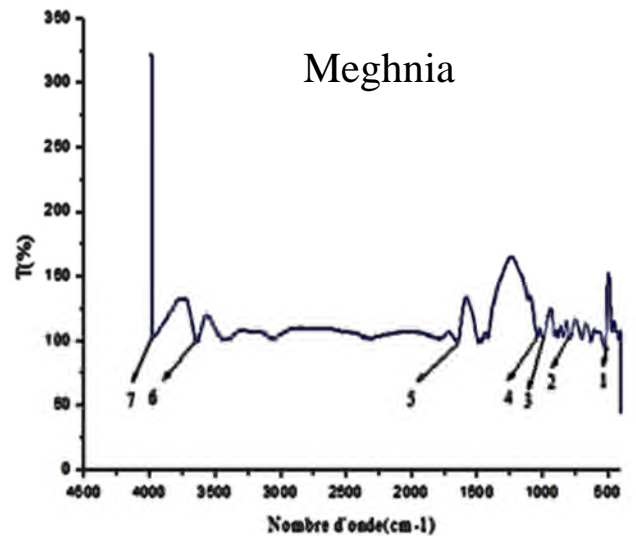
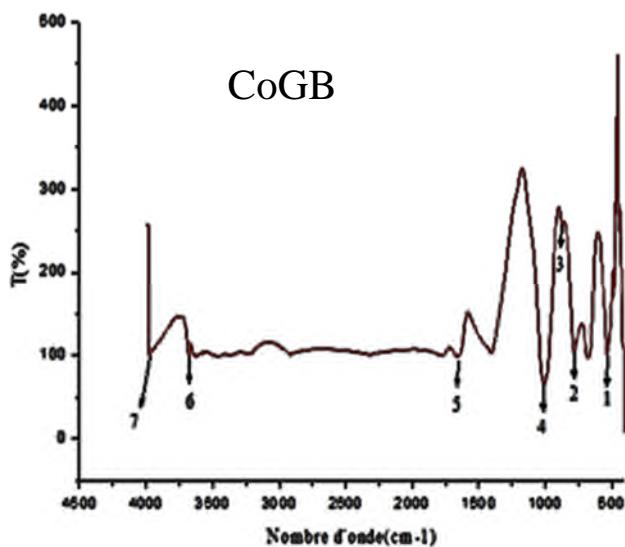
Clinoptilolite								Quartz			
2θ	10,03	13,45	20,00	22,72	26,72	29,44	32,40	22,08	39,67	42,55	60,31
$d(\text{Å})$	8,75	6,57	4,43	3,90	3,33	3,03	2,78	4,02	2,26	2,12	1,53

Tableau III-4-Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Semaoun)

Mordénite									
2 θ	8,80	13,61	19,97	22,97	30,81	35,62	41,3	46,63	51,27
d(Å)	10,03	6,49	4,44	3,96	2,91	2,51	2,18	1,94	1,78

III-1-2-Analyse par spectroscopie infrarouge : Bandes OH

Le spectre IR des argiles (Figures a-d) montre des bandes dans la région des groupements OH ($3000-3800\text{ cm}^{-1}$) correspondant aux hydroxyles pontés Si-OH-Al ($\sim 3620\text{ cm}^{-1}$), à des hydroxyles liés à des aluminiums extra-réseau ou à des défauts de charpente (3665 cm^{-1}), aux groupements Si-OH externes (3745 cm^{-1}). Dans ce domaine, l'argile de Semaoun présente une bande particulièrement intense (3447 cm^{-1}), caractéristique d'une zéolithe qui est dans notre cas : la Mordénite.



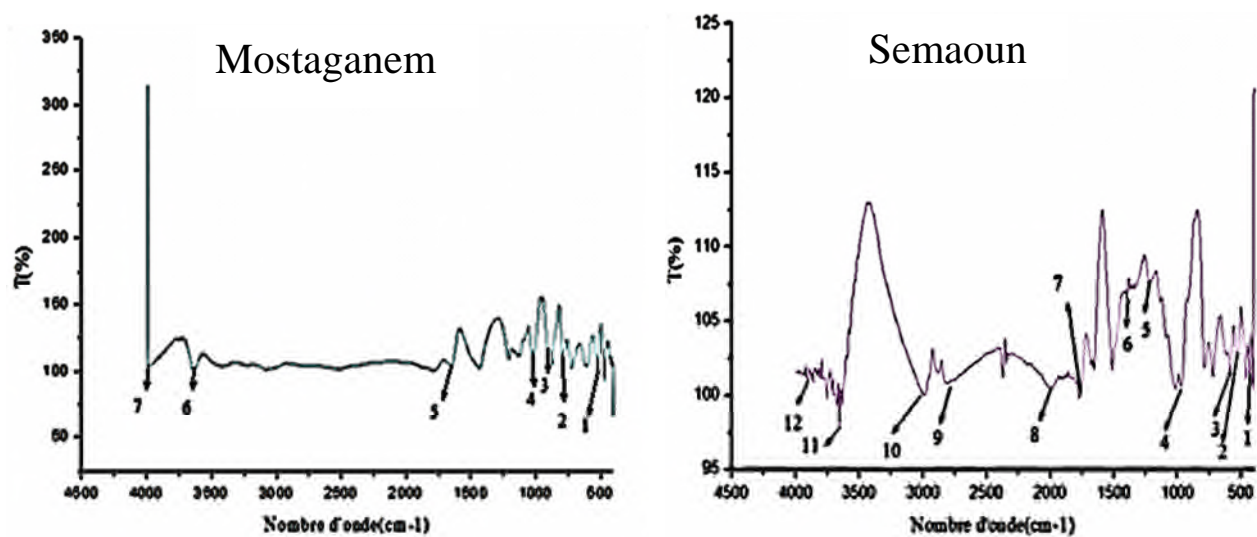


Fig.III-13 : Spectres IR des argiles.

Par ailleurs, on observe des bandes de structure situées entre 500 et 1700 cm^{-1} . Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O , Si-O-Al , Si-O-Mg , Al-Al-OH et Al-Mg-OH .

Tableau III-5- Bandes d'absorbance IR

N° des pics	Longueurs d'ondes (cm^{-1})	Groupements fonctionnels
1	535	Si-O-Al et Si-O-Mg (déformation)
2	784	Al-Mg-OH (déformation)
3	981	Al-Al-OH (déformation)
4	1025	Si-O (élongation)
5	1660	O-H (de l'eau adsorbée) (déformation)

- Photocatalyseurs
- Le dioxyde de titane TiO_2

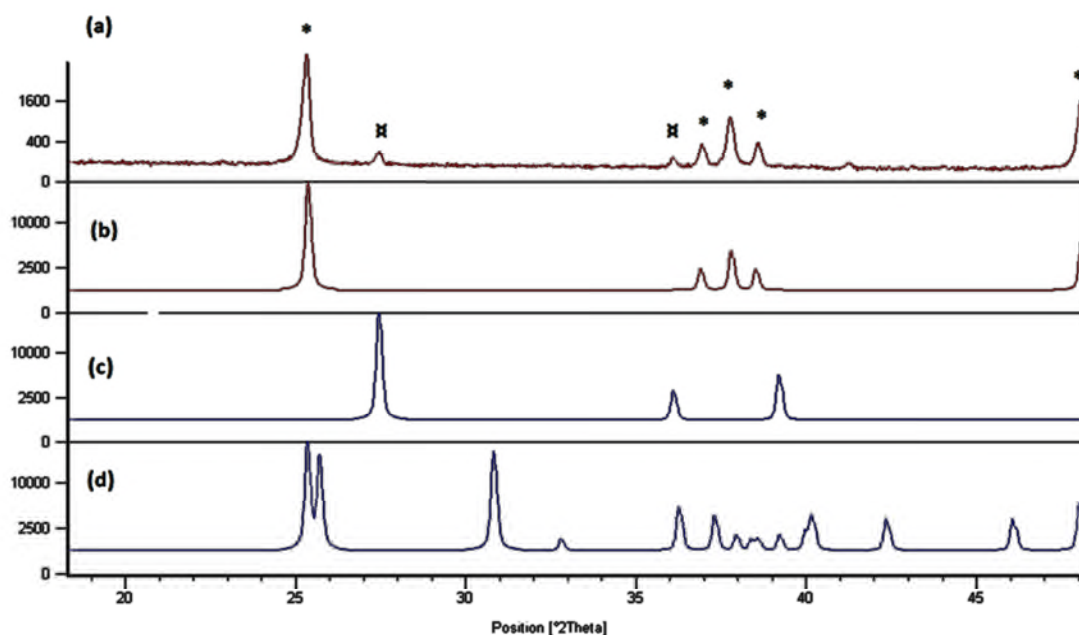


Fig.III-14 Diffractogramme du TiO_2 : (a) TiO_2 -P25 ;

(b) anatase : Diffractogramme de référence.

(c) rutile : Diffractogramme de référence.

(d) brookite : Diffractogramme de référence.

* anatase

α rutile

Les principaux pics situés respectivement à 24.5° , 38° et à 48.5° correspondent à la forme anatase du TiO_2 et ceux situés à 27.5° , 36° , et 54.2° correspondent à la forme rutile.

- Le dioxyde Zinc (ZnO)
- Le dioxyde de zinc avec 5% en cuivre (5%Cu-ZnO)

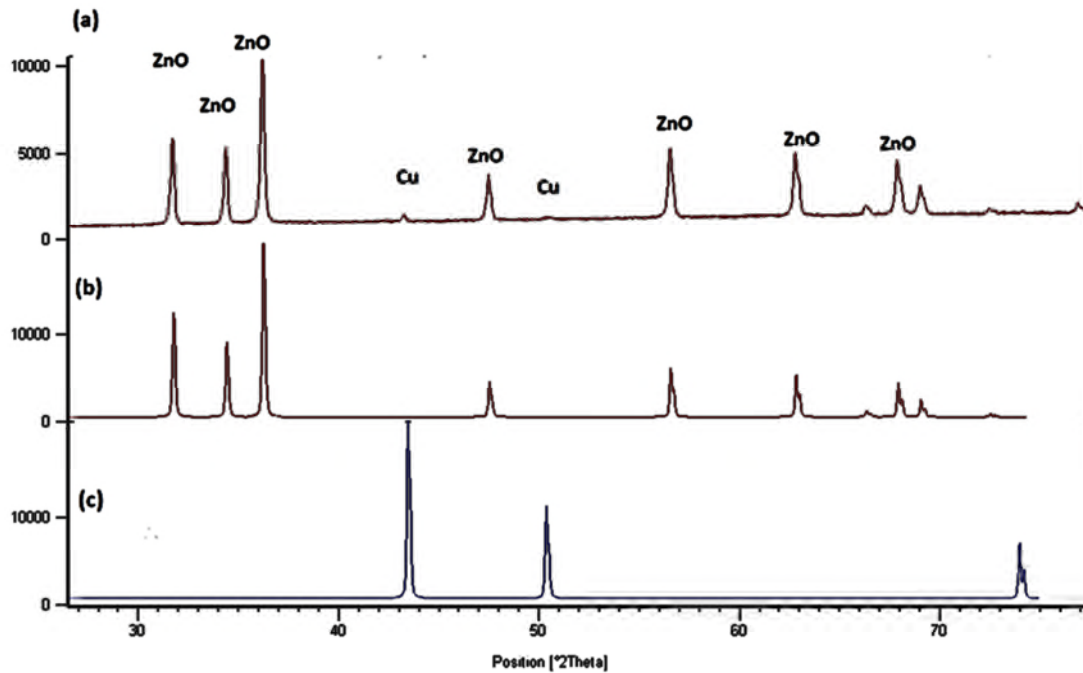


Fig.III-15 Diffractogrammes des solides : a) Cu-ZnO ; b) ZnO pur ; c) cuivre

Les pics situés respectivement à 31,5° ; 35° ; 36° ; 47,3° ; 56,7° , 62,8° et 68° nous indiquent clairement que le catalyseur utilisé (ZnO) est pur.

Les pics situés respectivement à 43,5° et 50,5° dans la figure (b) sont caractéristique du cuivre on peut donc prouver la présence de cuivre dans le ZnO.

III-2-Application :

III-2-1-Adsorption du bleu de Méthylène

Les essais d'adsorption du bleu de Méthylène sur les argiles, réalisés dans un réacteur agité (erlen) , ont permis de déterminer leur capacité d'adsorption (Figure 16).

Les tests d'adsorption effectués pour 50 mg/L, à pH = 6, une suspension à 0,1 g/L et à 25°C ont conduit à des quantités de BM adsorbées de plus de 120 mg/g pour les argiles de Mostaganem, CoGB et celle de Maghnia et 85 mg/g pour l'argile de Semaoun.

Cette différence peut être expliquée par l'acidité de l'argile de Semaoun représentée par la Mordénite, qui est plus élevée (bande OH plus intense) par rapport à d'autres argiles, ce qui lui confère un caractère hydrophile et par conséquent, l'effet de compétition entre l'eau et le bleu de méthylène devient très important.

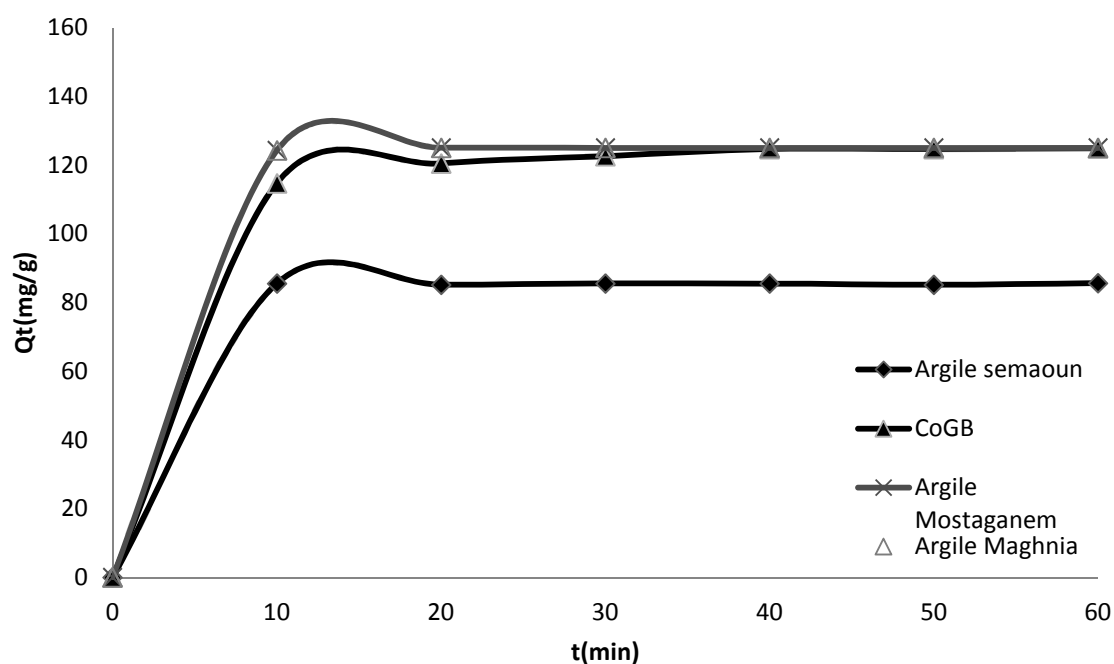


Fig.III-16 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps sur les différentes argiles.

Au cours de cette étude, nous avons montré que le procédé d'adsorption n'est pas efficace à 100% c'est à dire que la décoloration n'est pas totale comme le montre l'image prise après adsorption du bleu de Méthylène en solution aqueuse par différentes argiles (Figure 17).



Fig.III-17 Image de la solution bleu de Méthylène préalablement traitée avec l'argile de Semaoun.

Vu les limites de ce procédé, nous avons pensé à coupler avec un second procédé en aval qui est le procédé de photocatalyse hétérogène. Dans cette étude, nous avons opté pour ce procédé car il est simple à mettre au point, efficace et surtout c'est un procédé propre.

Cette nouvelle voie de recherche nous permettra d'optimiser l'élimination des colorants par voie catalytique. Dans ce but, nous avons choisi un photocatalyseur de référence l'oxyde de titane (TiO_2), et des catalyseurs : ZnO et 5%Cu-ZnO .

III-2-2-Etude de la photodégradation du bleu de méthylène

III-2-2-1-Effet des paramètres expérimentaux

III-2-2-1-1-Effet de la concentration initiale du colorant sur l'oxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc :

Afin de mettre en évidence l'influence de la concentration initiale sur le taux de dégradation du colorant étudié (bleu de méthylène), nous avons réalisé quatre expériences avec des concentrations initiales en bleu de méthylène de 2, 5, 13 et 26 mg/L. Ces valeurs sont déterminées après adsorption du bleu de Méthylène sur les différentes argiles et dans notre cas, sont considérées comme étant des concentrations des différents rejets issues de différentes argiles.

Les résultats obtenus (Figure 18) montrent que le taux de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de 2 à 13 mg/L. Ces résultats sont en

accord avec les résultats obtenus dans la littérature [20]. Alors que pour la concentration de 26 mg/L, la molécule de bleu de méthylène ne subit pas de dégradation et par conséquent se confond avec la photolyse. Cette évolution peut être attribuée à la formation de plusieurs couches de colorant adsorbées sur la surface du photocatalyseur rendant ainsi les sites de TiO₂ ou de ZnO inaccessibles aux photons.

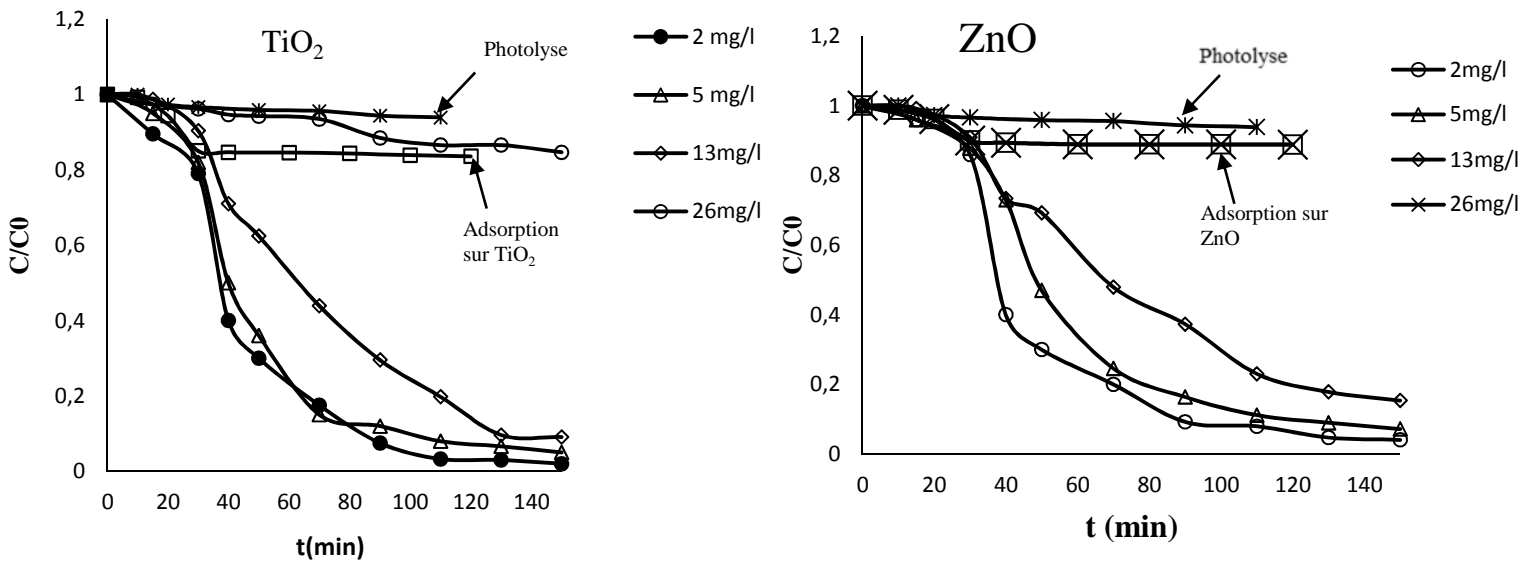


Fig.III-18 Effet de la concentration initiale sur la photodégradation du bleu de Méthylène.

On constate aussi que la photolyse et l’adsorption sur ZnO et TiO₂ ne présentent aucun effet. Pour mieux évaluer l’activité catalytique de chacun, nous avons chiffré les taux d’élimination. Les résultats sont donnés dans le tableau III-6.

Tableau III-6-Dégradation du bleu de méthylène à 120 min d’irradiation

C0 (mg/L)	% d’élimination (TiO ₂)	% d’élimination (ZnO)
2	98	96
5	95	92,8
13	90	84,6
26	15,4	11,1

D’après ces résultats, on constate que TiO₂ et ZnO présentent une activité photocatalytique presque la même quel que soit la concentration. Ce résultat peut être expliqué par la bande interdite de ZnO (3.17 eV) qui avoisine celle de TiO₂ (3.2 eV) et par

conséquent ZnO absorbe une même quantité lumineuse que TiO₂. Donc, il produit le même nombre de radicaux OH[•] que le TiO₂.

III-2-2-1-2-Effet de l'ajout du cuivre au ZnO (5%Cu-ZnO)

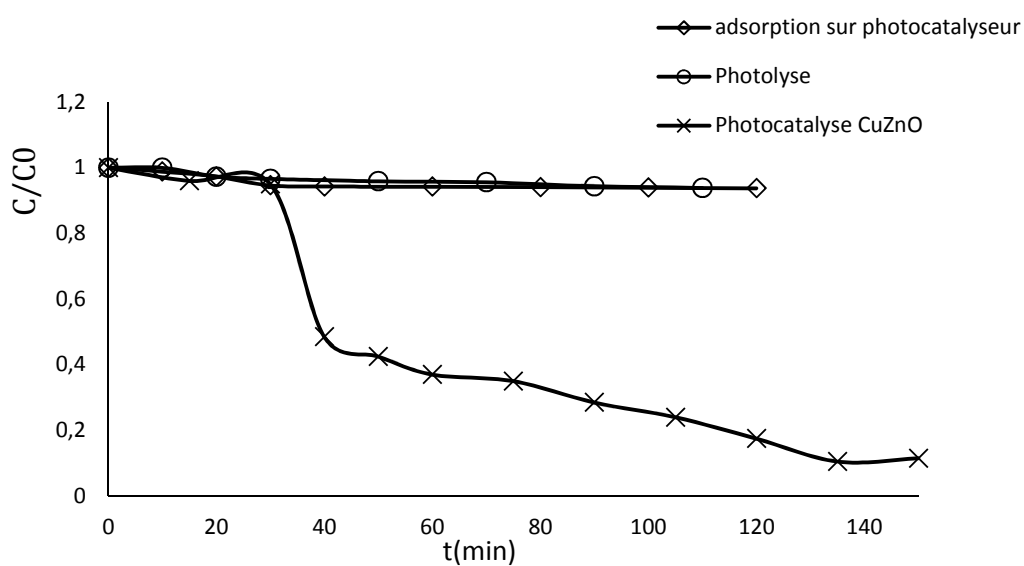


Fig.III-19 Dégradation du bleu de méthylène avec Cu-ZnO.

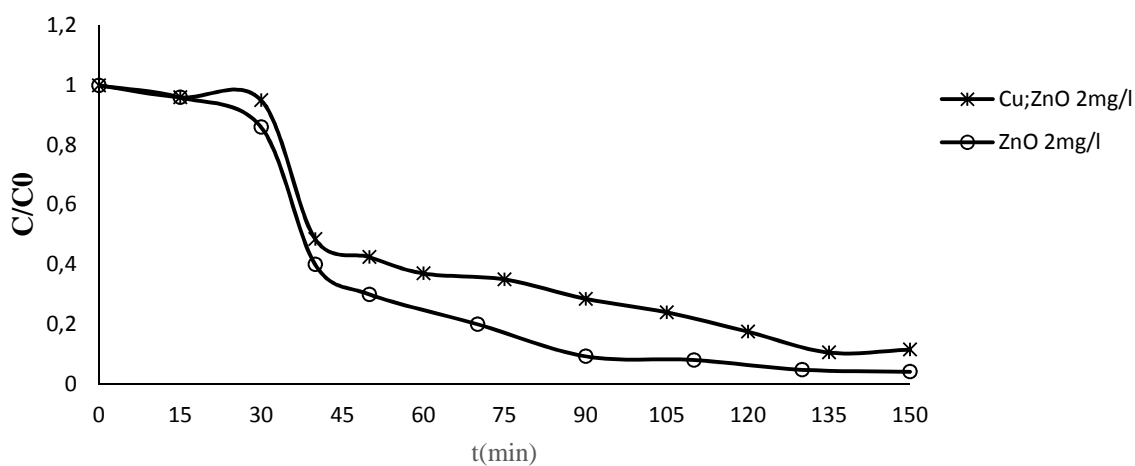


Fig.III-20 Effet de l'ajout du cuivre au ZnO (5% Cu).

La figure 19 montre que l'oxyde de zinc dopé avec 5 % en cuivre présente un taux de dégradation du bleu de méthylène de l'ordre de 90% au bout de 140 min.

L'ajout du cuivre sur ZnO a un effet négatif sur l'activité oxydante du bleu de méthylène (Figure 20) et cela contrairement aux résultats présentés dans la littérature [36].

III-4-Etude cinétique de la photodégradation

L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base d'une manière globale sur l'étude de l'effet de la concentration initiale du substrat sur le taux d'avancement d'une réaction. Dans notre cas, une étude préalable de l'effet de la variation de la concentration du colorant en milieu aqueux, sur le taux de décoloration des solution, en présence d'une certaine concentration de semi-conducteur, nous a permis d'établir l'approche cinétique suivante :

➤ Validation du modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$v = \frac{-dC}{dt} = k_{app} C \quad (1)$$

Où :

v : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L .min⁻¹) ;

k_{app} : constante apparente de dégradation (min⁻¹) ;

C : concentration en solution du colorant (mg/L) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

L'intégration de cette équation avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ conduit à l'équation suivante :

$$v = \ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (2)$$

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuse molécules organiques est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation 2. Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une droite dont la pente est égale à k_{app} .

La figure 21 illustre le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes concentration initiales.

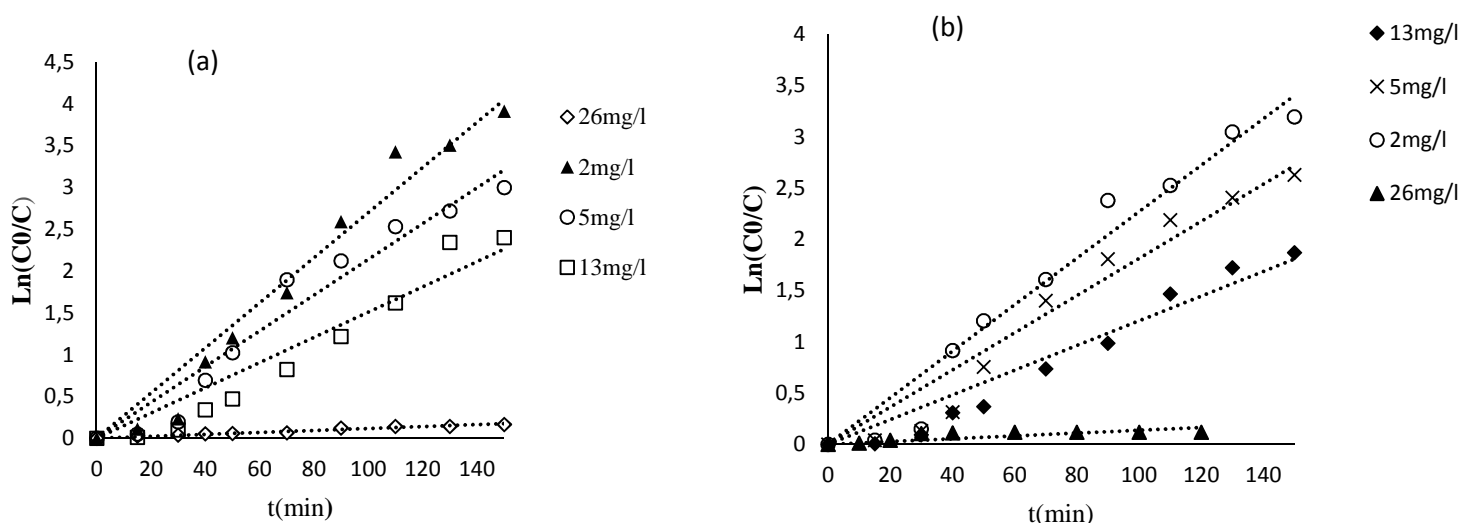


Fig.III-21 Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM

(a) TiO₂ (b) ZnO

Pour comprendre la cinétique de la réaction du colorant choisi, le modèle de premier ordre (équation 2) est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. La figure 21 montre la cinétique de la réaction de dégradation du bleu de méthylène en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans le tableau III-7.

Tableau III-7- Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre.

C_0 (mg/l)	K_{app} (min ⁻¹) TiO ₂	R^2	K_{app} (min ⁻¹) ZnO	R^2
2	0.027	0.9636	0.0227	0.9603
5	0.0214	0.9527	0.0181	0.9476
13	0.0151	0.9275	0.012	0.9451
26	0.0012	0.9642	0.0014	0.4343

Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales (Tableau III-7) sont très proches de 1. D'après ces résultats, on conclut que la dégradation de colorant sur le TiO_2 suit le model cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

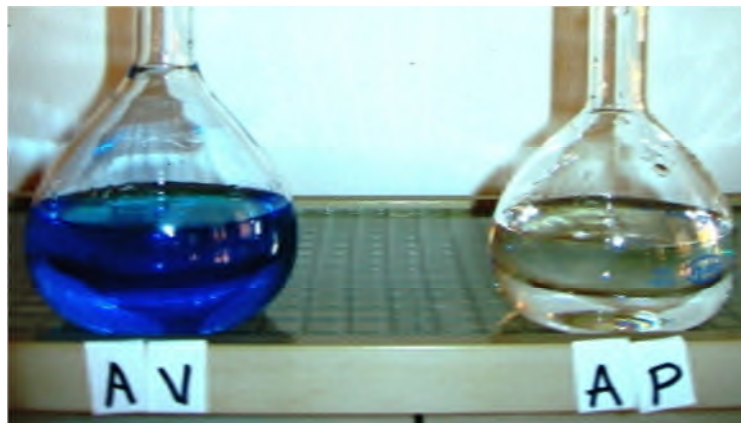
Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination d'un colorant en phase aqueuse par deux procédés couplé à savoir l'adsorption sur des argiles (CoGB, Meghnia, Mostaganem et Semaoun) suivi de la photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂, UV/ZnO et UV/Cu-ZnO).

Dans ce but, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des procédés utilisés. Ensuite nous avons effectué une étude expérimentale comportant une comparaison de l'efficacité d'adsorption des différentes argiles et l'influence de la concentration initiale du polluant sur le procédé photocatalytique.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les considérations suivantes :

- L'adsorption seule ne donne pas de résultat satisfaisant car les solutions restaient colorées.
- Les meilleurs rendements de photodégradation sont obtenus en présence de faibles concentrations.
- La photocatalyse peut être placée en aval de l'adsorption avec succès comme on peut le constater sur ces images :



Conclusion générale et perspectives

Perpectives

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions :

- Tester d'autres catalyseurs afin de réaliser la photodegradation dans le visible ce qui lèvera la contrainte liée au rayonnement UV.
- Tester d'autres molécules récalcitrantes ainsi que des mélanges.

Références bibliographique

Références bibliographique

- [1] Ruey-Shin Juang, Su-Hsia Linc, Pei-Ying Hsueh, 2010. Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ Suspensions. *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 820–826.
- [2] Liany D.L. Miranda Carlos R. Bellato , Jaderson L. Milagres , Luciano G. Moura, Ann H. Mounteer , Marciano F. de Almeida . Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Environmental Management* 156 (2015) 225-235.
- [3] FEZZOUA Souad, LALAOUI Amel, Mémoire master : Élimination de polluants organiques en solution aqueuse sur des argiles d'origine naturelle (2015).
- [4] MG.Miquel, les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. France 2001.
- [5] Pons M.N., Belhani M., Bourjois J., Dupuit E, (2008). Analyse du cycle de vie, Epurations des eaux urbaines. *Techniques de l'ingénieur*, G5820.
- [6] Nadjat Hadj Salah, Thèse Etude : de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. (2012) Université de Grenoble; université de Mentouri de Constantine.
- [7] Fatima Zahra SAIDI. Mémoire de Magister : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. (2013), Université de Tlemcen.
- [8] BOUNOURI Yacine. Mémoire Magister : Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences,(2010) Université de Béjaia.
- [9] Boeglin J.C, 1998. Traitements biologiques des eaux usées résiduaires. *Techniques de l'ingénieur*, J3942.
- [10] A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 220–229.
- [11] HADDOU Menana, Thèse de doctorat : Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, (2010), (17-22).
- [12] H. Ratnaweena, H. Odegaard, J. Fettig, Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal, *Water Sci. Technol.*, 26, 1992, 1229–1237., «Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal», *Water Sci. Technol.*, 26(1992), 1229-1237.

- [13] R. Huchon, «ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE CATALYSEURS DEPOSES SUR DIFFERENTS SUPPORTS (« MEDIAS ») APPLICATION A LA CONCEPTION D'UN PHOTOREACTEUR PILOTE, 2006, p15-21».
- [14] J. C. SIMON, B. DAUBY, S. NONET, 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF* n°22.
- [14] P.Barriot, V.Danel : intoxications aiguës en réanimation : groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition (1999).
- [15] CHERGUI-BOUAFIA S., 2011. Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau, Division Bio-énergie & Environnement.
- [16] Sungmin Chin, Eunseuk Park, Minsu Kim, Jongsoo Jurng, (Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process, *Powder Technology* 201 (2010) 171–176).
- [17] Adam Orendorz, Christiane Ziegler, Hubert Gnaser, (Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study) 2008).
- [18] R. Saravanan, E. Thirumal, V.K. Gupta, V. Narayanan , A. Stephen (The photocatalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures, *Journal of Molecular Liquids* 177 (2013) 394–401).
- [19] Hamid Reza Mardani, Mehdi Forouzani, Mitra Ziari , Pourya Biparva, 2015. Visible light photo-degradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 141 (2015) 27–33.
- [20] Yinchang Lia, Yongqian Wanga, Junhan Kong, Hanxiang Jia, Zhengshu Wanga, (Synthesis and characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight, *Applied Surface Science* 344 (2015) 176–180).
- [21] Sudhir S. Arbuj, Ranjit R. Hawaldar, Uttamrao P. Mulik, Bina N. Wanic, Dinesh P. Amalnerkar, Suresh B. Waghmode, preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards Methylene blue degradation, *Materials Science and Engineering B* 168 (2010) 90-94.
- [22] Fei Chang, GangWang, YunchaoXie, MinZhang, JianZhang, Hai-Jian Yangb, XuefengHuc, (Synthesis of TiO₂ nanoparticles on mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15 in supercritical CO₂ for photocatalytic decolorization of methylene blue, *Ceramics International* 39 (2013) 3823–3829).

[23] Volkan Eskizeybek, Fahriye Sari, Handan Gulce, Ahmet Gulce, Ahmet Avci, 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental* 119– 120 (2012) 197–206.

[24] Hongqi Sun*, Shizhen Liu, Shaomin Liu, Shaobin Wang, (A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue, *Applied Catalysis B: Environmental* 146 (2014) 162– 168).

[25] H. BENCHERAI, G. BOUMENJEL, 2013. Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zeolithes.

[26] Christos SARANTOPOULOS, thèse (2007) institut national polytechnique de Toulouse.

[27] Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B.) Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B.), Président : Paul PIROT, rue des Peupliers, 10, B-6840 NEUFCHATEAU.

[28] Rajendra C. Pawar, Da-Hyun Choi, Jai-Sung Lee, Caroline S. Lee, 2015. Formation of polar surfaces in microstructured ZnO by doping with Cu and applications in photocatalysis using visible light. *Materials Chemistry and Physics* 151(2015) 167-180.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

Thème

Elimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par deux procédés : adsorption et photocatalyse

Résumé

Notre étude porte sur la décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par adsorption sur différents matériaux à savoir : Argile CoGB, Argile de Semaoun, Argile de Mostaganem, et Argile de Maghnia et suivie par photocatalyse.

Les argiles ont été caractérisées par : DRX et IRTF et les photocatalyseurs ont été caractérisés par : DRX. Les résultats obtenus montrent que la décoloration n'est pas totale en adsorption contrairement à la photocatalyse qui se montre très efficace surtout aux faibles concentrations.

Mots clés : Argiles, adsorption, photocatalyse, TiO_2/UV , colorants

Présenté par :
BENIKEN Ouarda

BENBERKANE Ishak

Encadré par :
Mr A. SOUALAH

Promotion 2015