

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Mémoire de Master II
Filière : Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

Thème

Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO_2 /Zéolithe

Réalisé par :

BENCHERAI Hassina

BOUMENDJEL Ghania

Devant le jury :

Mr M. BERKANI

Président

Mr F. BOUDRAHEM

Examineur

Mr M. HAMACHI

Examineur

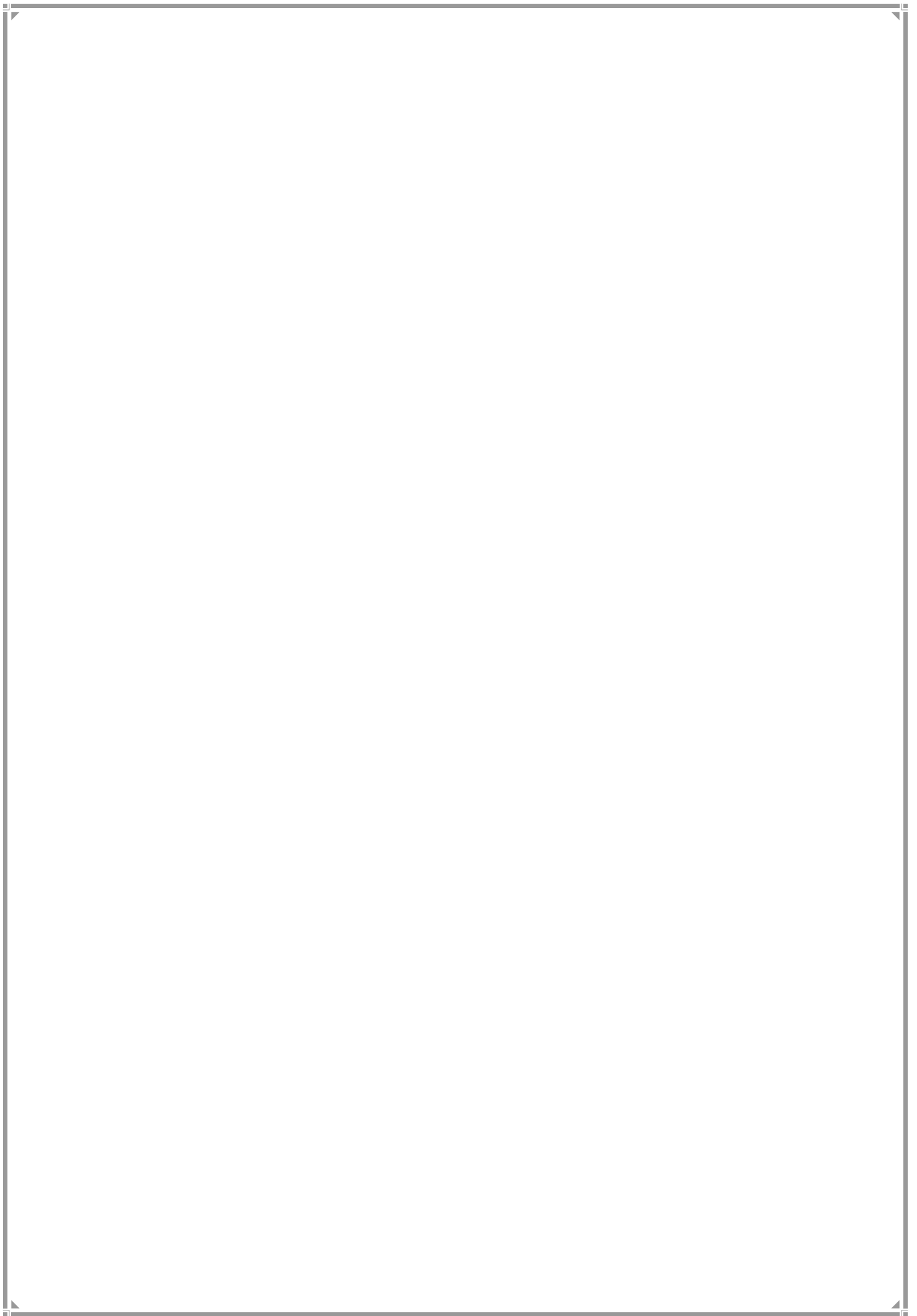
Mr A. SOUALAH

Promoteur

Mme G. FOURA

Co-Promotrice

2012-2013



Remerciements

On remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail,

*Nous exprimons nos remerciements et notre profonde gratitude à notre promoteur Monsieur **Ahcène SOUALAH** Professeur de l'Université de Bejaia pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils, ses critiques judicieuse.*

*On associe à ces remerciements Mme **Fourra Ghania**, Co-promotrice de ce mémoire, pour ces multiples et sincères efforts, ses orientations que nous ont permis de mener à terme ce travail.*

*On tient à remercier **Melle R. KASMI**, **Melle S.FRISSOU** et **Y. BOUNOURRI** pour leurs précieux conseils, leurs soutien et surtout leurs sympathies.*

Nous adressons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.

Finalement, il nous est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de pré ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Merci.

DEDICACES

Avec ma grande gratitude, je dédie, ce modeste travail :

A mes chers parents : vous m'avez toujours appris le sens de la responsabilité, la raison, le devoir et la Confiance en soi. Au delà des mots et des phrases, aucune parole exprime mon Eternel attachement, mon Affection, mon profond amour et l'infinie gratitude que je Vous dois.

A ma très chère grand mère Imma Douđa que j'aime profondément

A la mémoire de mon oncle Elhachemi

A mon très cher frère Sao et sa femme Karima ainsi que leurs adorables filles Amel et Zahra

A mon petit frère Rabah

A ma sœur Assia et son mari Allaoua et leur petit ange Adam

A ma sœur Lynda et son mari Karim

A mes chers sœurs Sabrina et Soraya

A toutes mes tantes et leurs familles

A mon oncle et sa famille

A tout mes cousins et cousines

A mes copines de chambre : Abla, Amira, Djida, Nadjet, et a tous mes amis

A Rimas

A Ghania et toute sa famille

A toute la promotion de génie de l'environnement.

BENCHERAI HASSINA

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

Aux meilleurs enseignants du monde :

Mon père qui m'a enseigné les valeurs de la vie

Ma mère qui m'a donné son dernier souffle.

A mes chers sœurs : Lydia, Méryam, Chaiema

« A Mourad »

A mes grands-parents

A mon Oncle et mes tantes

A Nono, wail, Aksef, Ikram, Lamis, et Chainez

Tous mes amis : Imen, Lilia, Ania, Hassina, Sabrina,

Lynda, A tous la promotion de génie de l'environnement

Boumendjel Ghania

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1. Pollution de l'eau..... 3

1.2. Origine de la pollution des eaux..... 3

1.3. Colorant et contamination des eaux..... 5

1.4. Procédés classique de dépollution des eaux..... 5

1.4.1. Procédés biologiques..... 5

1.4.2. Procédés physiques..... 6

1.4.3. Procédés chimiques..... 7

1.4.3.1. Méthodes de récupération..... 7

1.4.3.2. Méthodes d'oxydations classiques..... 8

1.5. Développement d'autres procédés d'oxydation..... 8

1.6. Procédés d'oxydations avancées (POA)..... 9

1.6.1. Procédé d'ozonation 10

1.6.1.1. Ozonation (O_3).....	10
1.6.1.2. Peroxonation (H_2O_2/O_3).....	10
1.6.2.. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).....	11
1.6.3. Procédé photochimique homogène UV.....	11
1.6.3.1. Photolyse de l'ozone (O_3/UV).....	12
1.6.3.2. Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV).....	12
1.6.3.3. Phcto-peroxonation ($O_3/H_2O_2/UV$).....	13
1.6.3.4. Photocatalyse homogène (système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$): procédés photo- Fenton	13
1.6.4. Procédé Électron-Fenton.....	13
1.7. Photocatalyse hétérogène (TiO_2).....	14
1.7.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
1.7.2. Adsorption et réaction à la surface de catalyseur.....	16
1.7.3. Photocatalyseur TiO_2	17
1.7.3.1. Formes cristallines de TiO_2	17
1.7.3.2. Mode d'action photocatalytique de TiO_2	21
1.8. Facteurs influençant la photocatalyse.....	21
1.9. Procédés d'immobilisation de TiO_2.....	29
1.9.1. Méthode par dépôt de TiO_2	29
1.9.2. Méthode de sol-gel.....	29
2. Synthèse bibliographique.....	30
Référence bibliographique	

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

2.1. Préparation des catalyseurs hybrides.....	33
2.2. Choix du support.....	33
2.2.1. Immobilisation de TiO_2 sur des plaques en verre.....	34
2.3. Matériels utilisés.....	35
2.3.1. Polluant étudié.....	35
2.3.2. Photocatalyseur.....	36
2.4. Démarche expérimentale.....	37
2.5. Description de l'installation.....	38
2.6. Méthode d'analyse.....	39
2.6.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	39
2.6.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	39
2.6.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	40
2.6.4. Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET).....	40

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des photocatalyseurs.....	42
3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	42
3.1.2. Analyse spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	44

3.1.3. Surface et volume poreux.....	45
3.2. Effet des paramètres expérimentaux.....	45
3.3.1. Effet de la concentration initial du colorant.....	45
3.3.2. Effet de la masse de TiO_2	47
3.3.3. Effet du pH sur la photodégradation du colorant.....	47
3.3.4. Effet de la température.....	49
3.3. Effet de l'ajout de ZnO sur TiO_2 lors de la dégradation du Bleu de méthylène ...	50
3.4. Influence du support zéolithes sur la photodégradation du Bleu de méthylène....	51
3.5. Etude cinétique de la photodégradation.....	52

Références bibliographique

Conclusion générale

Liste des abréviations et symboles

A	: Absorbance	(-)
B .E.T	: Brunauer, Emmett, Teller	(-)
BM	: Bleu de méthylène	(-)
C	: Concentration en solution du colorant	(mg.L ⁻¹)
C	: vitesse de la lumière	(m.s ⁻¹)
C ₀	: Concentration initial en adsorbat	(mg .L ⁻¹)
C _t	: Concentration résiduelle en adsorbat, à l'instant t	(mg .L ⁻¹)
C _s	: Concentration en solvant	(mg .L ⁻¹)
DRX	: Diffractomètre de Rayons X	(-)
DCO	: Demande Chimique en Oxygène	(mg O ₂ .L ⁻¹)
ERU	: Les eaux résiduaires urbaine	(-)
E _g	: Largeur de la bande interdite	(eV)
e ⁻	: Electron	(-)
h ⁺	: Trou	(-)
h	: constante de Planck	(J.S.photon ⁻¹)
k _{app}	: Constante apparente de dégradation	(min ⁻¹)
K	: Constante d'adsorption du réactif	(L .mg ⁻¹)
K _r	: Constante de vitesse de la réaction	(mg .L ⁻¹ .min ⁻¹)
K _s	: Constante d'adsorption du solvant	(L ⁻¹ .mg ⁻¹)
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage	(-)
N	: Nombre d'Avogadro	(mol ⁻¹)

OH°	: Radical hydroxyle	(-)
pH	: Potentiel d'hydrogène	(-)
pH_{PZC}	: PH à la surface d'un Point a charge zéro	(-)
POA	: Procédés d'oxydation Avancée	(-)
P	: pression de l'azote à l'équilibre	(mm Hg)
P_0	: pression de vapeur saturante de l'azote	(mm Hg)
S_{BET}	: Surface Spécifique calculée par la méthode BET	($\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$)
TPT	: Tétra isopropoxyde de Titane	(-)
TOA	: Technique d'oxydation avancée	(-)
t	: Temps	(s)
UV	: Ultra – Violet	(-)
V_m	: Volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche	(cm^3/g)
V_{ads}	: Volume du gaz adsorbé sous pression P	(L^{-1})
I	: trajet optique	(cm)
σ	: Surface occupé par une molécule de gaz	(Å^2)
ν_l	: Coefficient d'extinction du chromophore	($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔE	: énergie	($\text{J} \cdot \text{photon}^{-1}$)
λ_{max}	: longueur d'onde	(nm)

Liste des figures

Figure 1: Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO_2	16
Figure 2 : (a) structure de la phase rutile de TiO_2 (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile. (Ti en bleu, O en rouge).....	19
Figure 3 : (a) structure de la phase anatase de TiO_2 (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase (Ti en bleu, O en rouge).....	19
Figure 4 : (a) structure de la phase brookite de TiO_2 (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite (TiO_2 en rouge, O en bleu)	19
Figure 5 : Spectre de la lumière avec la zone de photoactivité du TiO_2	20
Figure 6 : Synthèse de TiO_2/HY	33
Figure 7 : Immobilisation de TiO_2 sur des plaques en verre.....	34
Figure 8 : dispositif expérimental.....	38
Figure 9 : Diffractogrammes de différents solides catalytiques.....	42
Figure 10 : Spectre de diffractions des rayons X de TiO_2 supporté sur la zéolithe HY.....	43
Figure 11 : Spectre IR de TiO_2 supporté sur la zéolithe HY.....	44
Figure 12 : Effet de la concentration initiale sur le taux de la photodégradation du BM.....	46
Figure 13 : Effet de la masse du photocatalyseur sur le taux de photodégradation du BM.....	47

Figure 14 : Effet du pH initial sur le taux de photodégradation du BM.....	48
Figure 15 : Influence de la température sur le taux de photodégradation du BM.....	49
Figures 16 : Influence de ZnO/TiO ₂ sur le taux de photodégradation du BM.....	50
Figure 17: Influence de TiO ₂ / HY sur le taux de photodégradation du BM.....	51
Figure 18 : Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM.....	53

Liste des tableaux

Tableaux 1 : Caractérisation de l'anatase et de rutile.....	18
Tableaux 2 : Comparaison des différents procédés d'oxydation avancée.....	27
Tableaux 3 : Caractéristique et structure chimique du colorant textile.....	35
Tableaux 4 : Caractéristique de dioxyde de titane.....	36
Tableaux 5 : Caractéristique d'oxyde de zinc.....	37
Tableaux 6 : Caractéristique physico-chimique des différents photocatalyseurs.....	45
Tableaux 7 : Pourcentage de dégradation de bleu de méthylène.....	46
Tableaux 8 : Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.....	53

Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés.

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOP) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les AOP sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que des radicaux hydroxyles. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à une minéralisation des composés organiques à savoir la formation de CO_2 et H_2O .

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un grand essor. Elle offre le grand avantage par rapport aux autres techniques en usage, de minéraliser partiellement ou intégralement des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Ce processus est affecté par plusieurs paramètres tels que la concentration du catalyseur, la quantité d'oxygène dissous, la concentration initiale en colorant, la température, et le pH de la solution.

L'objectif de ce travail est destiné à la dépollution de l'eau contaminée par un colorant textile (bleu de méthylène) en présence des différents catalyseurs. L'influence de différents paramètres tels que le pH, la température, la quantité de TiO_2 et la concentration initiale en colorant sur la photodégradation de colorant a été étudiée.

Cette étude s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique sur la contamination des eaux, les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment la photocatalyse hétérogène, et des généralités sur le catalyseur étudié.

Dans le second chapitre intitulé « Montage et techniques expérimentales », la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude a été détaillée. Les modes opératoires, les réactifs les appareils d'analyse, le catalyseur et le réacteur photocatalytique utilisé y sont largement décrits.

Dans le troisième chapitre, sont exposés les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion

Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

1.1. Pollution de l'eau

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Actuellement, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) sont liés à la potabilité de l'eau. Même si la plupart des maladies comme la fièvre typhoïde et le choléra sont dues à des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables de maladies similaires ont aussi été détectés dans l'eau, ce qui représente un grand défi pour son traitement.

Les sources de pollution de l'eau sont très diverses et peuvent être des sources ponctuelles (celles qui déchargent des polluants à travers des tuyauteries et des égouts comme des industries, usine de traitement d'eau usées, des mines, des entreprises pétrolières, etc.) ou des sources non ponctuelles (de grandes surfaces de terre qui déchargent des polluants dans l'eau des nappes phréatiques, sur une région étendue, comme les composés chimiques provenant de l'agriculture, de la construction, des fosses septiques, etc.). Ces sources émettent principalement des polluants chimiques ou pathogènes. Bien que plusieurs de ces produits et puissent être d'origine naturelle (le calcium, le sodium, le fer, le manganèse, etc.), leurs concentrations vont déterminer s'ils constituent des éléments naturels ou s'ils deviennent des polluants [1].

Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais cette oxydation partielle produit des composés intermédiaires très stables et qui peuvent avoir un effet plus toxique que le polluant de départ [2]. C'est pour cela que le développement des technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles est nécessaire.

1.2. Origine de la pollution des eaux

Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : origine naturelles, agricoles et industrielles. Les principales manifestations de cette pollution sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme. On distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et industrielle [3].

➤ **Pollution urbaine**

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) regroupent les eaux ménagères, les eaux des vanes et les eaux de ruissellement. La composition et les caractéristiques d'une eau résiduaire urbaine sont peu variables par rapport à l'eau usée [4].

➤ **Pollution agricole**

La pollution d'origine agricole s'est intensifiée depuis quelques années. Elle concerne surtout l'épandage d'engrais chimiques (nitrates, phosphates), les herbicides, insecticides et d'autres produits phytosanitaires et les excédants de déjection animale provenant d'effluents d'élevage qui enrichissent les cours d'eaux en divers produits azotés. Ces produits peuvent agir sur le milieu récepteur soit par une pollution directe par la nocivité des produits (herbicides, insecticides), soit indirectement par l'apport des sels nutritifs qui favorisent la prolifération des algues et qui abaissent le taux d'oxygène gène la vie aquatique lors de l'eutrophisation [5].

➤ **Pollution industrielle**

Les industries reçoivent une quantité importante d'eau qui reste absolument nécessaire pour assurer le bon fonctionnement de celle-ci avec grande quantité rejetée dans l'environnement. Cette eau résiduaire contient des substances polluantes qui diffèrent selon sa provenance. Nous citons plus particulièrement l'industrie textile qui utilise un grand volume d'eau et de nombreux colorant rejetée dans l'environnement. La pollution des eaux par ces colorants est parmi la pollution la plus courante et qui 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 [6].

1.3. Colorants et contamination des eaux

En répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est entrain de synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Parmi les colorants synthétiques couramment employés un certain nombre d'entre eux ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et leurs métabolites comme étant fortement cancérogènes [7]. Ces colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leur structures chimiques et à la présence des cycles aromatiques. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies, les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérogènes. D'une 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 boues à fortes concentrations en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou une régénération des matériaux souvent très coûteux [8].

1.4. Procédés classiques de dépollution de l'eau

La diversité des polluants organiques présents dans les eaux et leur degré de toxicité, ont amené le développement de plusieurs techniques d'élimination afin de répondre à chaque type de polluant. Ces différentes voies de traitement peuvent être classées selon plusieurs critères : le type d'effluent à traiter, le volume, le coût et l'efficacité du traitement recherché. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés biologiques, physiques et chimiques.

1.4.1. Procédés biologiques

Le traitement biologique est un moyen de décomposition des substances organiques dissoutes dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux grandes catégories de traitement à savoir : les traitements aérobiques et anaérobiques [9].

➤ **Traitements aérobiques**

Les traitements aérobiques constituent une méthode d'oxydation et de dégradation de la matière organique dissoute dans l'eau par des bactéries aérobiques. Les substances organiques sont oxydées et décomposées par les réactions enzymatiques mises en jeu par les microorganismes en présence d'oxygène pour produire de l'énergie. Ils utilisent une portion de cette énergie ainsi qu'une portion de la matière organique pour se multiplier [9].

➤ **Traitements anaérobiques**

Ce type de traitement est aussi appelé digestion anaérobie ou fermentation méthanique. Dans ce cas on utilise des bactéries anaérobiques pour décomposer les substances organiques. La dépollution s'effectue en introduisant les effluents à traiter dans un réservoir contenant les microorganismes, qui sont sous conditions anaérobiques (absence d'oxygène). Ce genre de procédés est employé pour traiter des effluents ou des eaux usées très chargées en composés organiques.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité [9].

1.4.2. Procédés physiques

➤ **Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Dans ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, mais sa reste un mode de traitement très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de coût du charbon actif [10].

➤ 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. Cette technique 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 ou encore l'osmose inverse. 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 grâce à une «membrane écran» l'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des solides en suspension et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [11].

1.4.3 .Procédés chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes :

- 1) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler.
- 2) les méthodes d'oxydation classiques.

1.4.3.1. Méthodes de récupération

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés le plus utilisés. 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 [12].

La précipitation par ajout d'un agent chimique permet 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 (III). Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [13].

1.4.3.2. Méthodes d'oxydation 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. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

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 préférée à cause de sa relative simplicité, de son coût, de son efficacité et de son effet rémanent [14].

L'ozonation est le principal agent oxydant utilisé en traitement de l'eau est l'ozone. Son pouvoir oxydant à température et pression ambiante et sa faculté de casser les plus grosses molécules organiques, est un préalable indispensable à un bon traitement chimique. Elle permet donc de rendre biodégradable 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. Il peut être généré sur place à partir d'air ou d'oxygène pur et il se dissout dans la phase aqueuse. Après le traitement par l'ozone, l'eau acquiert des qualités organoleptiques (goût, odeur, saveur) remarquables [9].

1.5. Développement d'autres procédés d'oxydation

L'oxydation par des procédés classiques demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [15].

Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés.

La faible réactivité des oxydants électrophiles, y compris l'ozone, avec certains polluants organiques (composés saturés, certains composés chlorés, pesticides de la famille des triazines) a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau.

Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques [16].

1.6. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les techniques d'oxydation avancée (TOA) sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. 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. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). 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 TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple 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 capables de dégrader toutes sortes de polluants. L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés [17].

Dans ces procédés, l’ozone et le peroxyde d’hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. A l’obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, la formation des entités très réactives dotées d’un pouvoir oxydant élevé. L’oxygène « oxydant mou », mais qui par son abondance dans la nature est également capable de conduire à la formation des radicaux peroxydes $O_2^{\cdot -}$ et ce dans des conditions bien particulières.

1.6.1. Procédé d’ozonation

1.6.1.1. Ozonation (O_3)

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. Il est à noter que la minéralisation totale n’est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l’ozone.

Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel. La généralisation de cette technique est limitée d’une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d’autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l’eau. Ainsi que son transfert de masse très faible.

1.6.1.2. Peroxonation (H_2O_2 / O_3)

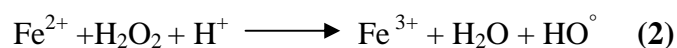
Dans le but d’améliorer l’efficacité de l’oxydation par l’ozone, des études ont montré qu’il est possible de lui associer le peroxyde d’hydrogène. L’interaction entre le peroxyde d’hydrogène et l’ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l’équation (1) [18]:



Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire 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.

1.6.2. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton décrit à la fin du 19^{ème} siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée alors «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss, ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction ci-dessous :



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 d'une manière continue. Ce qui peut alourdir les coûts de traitement [19].

1.6.3. Procédé photochimique homogène UV

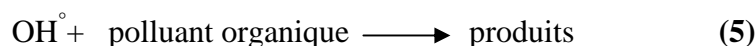
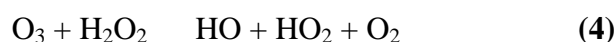
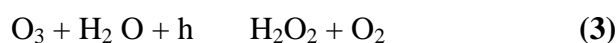
La photochimie peut être définie comme la discipline qui traite de l'interaction rayonnement substrat. Chaque composé organique possède un spectre d'absorption qui lui est spécifique, avec une longueur d'onde maximale. Cette dernière associée au rayonnement incident correspond à une énergie qui permettrait aux molécules d'accumuler de l'énergie sous forme électronique. Une irradiation de la molécule conduit au passage d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale la plus basse inoccupée. Cette molécule électroniquement excitée subirait entre autre une transformation chimique. Lorsque la molécule considérée n'absorbe pas dans le domaine des radiations étudiées, on introduit dans le milieu une autre molécule appelée photosensibilisateur qui a pour rôle de transmettre l'énergie lumineuse absorbée à la molécule cible. Le principe de ces deux procédés est utilisé dans l'élimination des polluants présents dans les eaux [20].

1.6.3.1. Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

Dans le but d'augmenter la réactivité des oxydants électrophiles notamment l'ozone, vis-à-vis de certains composés organiques (composés saturés, composés chlorés, certaines familles de pesticides), des études ont montré que ceci est possible, soit en augmentant le pH du milieu, soit en l'irradiant sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs.

Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. En solution aqueuse, ce dernier conduirait à la formation du peroxyde d'hydrogène (éq.3) qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (4).

Outre son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée.



1.6.3.2. Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles (éq.6). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). 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 [21].



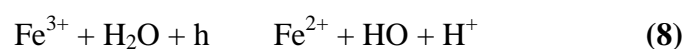
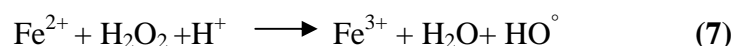
1.6.3.3. Photo-Peroxonation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)

Dans le système ($O_3 / H_2O_2 / UV$), l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (éq.2) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 (éq.6). L'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'ozone O_3 en milieu aqueux, en radicaux HO° (éq.3).

Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire [22]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 ainsi de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

1.6.3.4. Photocatalyse homogène (système $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$): procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (éq.7) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO° par réaction de Fenton d'une part (éq.7), et par la réduction du fer ferrique (éq.8) d'autre part. La contribution de cette dernière réaction reste négligeable dans la mesure où la radiation utilisée dans ces conditions n'est pas absorbée par le peroxyde d'hydrogène.



L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [23].

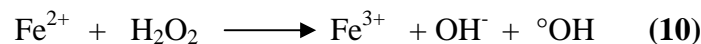
1.6.4. Procédé Electro-Fenton

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées par différentes équipes de recherche. Il faut distinguer dans ces traitements oxydant électrochimiques deux types d'électrodes. Dans un premier cas, l'électrode est active et participe de façon indirecte à l'oxydation du produit

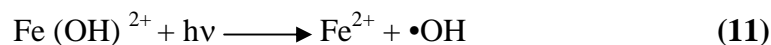
organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électro-fenton utilisant le deuxième type d'électrode est le plus étudié. Il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure ou feutre de carbone selon l'équation (9) [24] :



Dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant de H_2O_2 , une quantité des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} est ajoutée à la solution. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton :



Pour améliorer la performance de cette technique, la solution à traiter est irradiée avec une lumière Ultraviolette de $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm. Certains auteurs attribuent l'absorption de la lumière à un complexe de Fer, lequel conduirait à une production des radicaux hydroxyles selon l'équation (11).



Comme le montre les équations, l'irradiation du réactif de Fenton (procédé photo-Fenton) permet de produire des $\cdot\text{OH}$ supplémentaire d'une part et de catalyser la réaction de Fenton d'autre part, ce qui augmente l'efficacité du procédé [25].

1.7. Photocatalyse hétérogène TiO_2 /UV

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc.... [26]. Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [27].

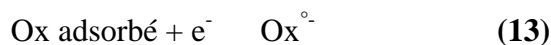
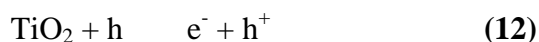
1.7.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [28] :

1. Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits de réaction ;
5. Transfert de produits de la réaction de la couche limite vers la solution.

Les réactions photocatalytiques se produisent lors de l'étape 3 quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (CdS , ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) et un site de réduction d'électron (e^-) sont ainsi générées dans la bande de valence [29].

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du photocatalyseur. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



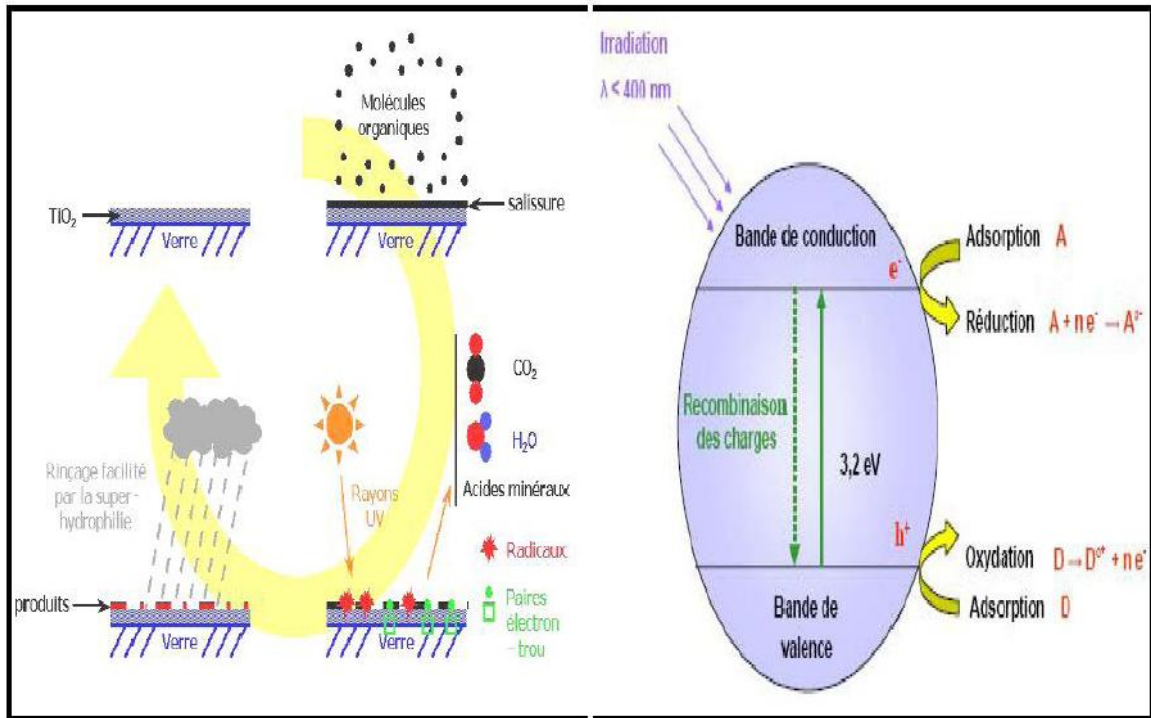


Figure 1: Principe de la photocatalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO₂. [30].

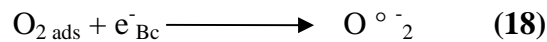
1.7.2. Adsorption et réaction à la surface du catalyseur

L’adsorption des espèces réactives se fait sur des sites d’adsorption à la surface du catalyseur. Suivant les espèces chimiques, les sites d’adsorption potentiels peuvent être ou non les même, donnant lieux à une compétition éventuelle pour l’adsorption. Cela pourra être le cas entre l’eau et un polluant particulier, entre deux polluants.

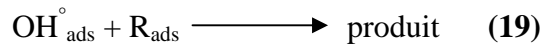
Les réactions de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. Les lacunes h⁺, présentes à l’intérieur de la structure cristallines, peuvent migrer vers sa surface et réagir avec des donneurs d’électrons tel que l’eau, les ions OH[°] et les molécules organiques R suivant les mécanismes (le suffixe en indice ads désigne les espèces adsorbées à la surface du catalyseur) :



Les électrons e^- réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène :



Les radicaux superoxydes peuvent réagir ensuite pour donner des radicaux OH° :



Les radicaux hydroxyles OH° formés vont attaquer les liaisons carbone des molécules organiques adsorbées R_{ads} ce qui aboutira en phase ultime à la formation du dioxyde de Carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé. Cependant d'autres réactions se produisent, amenant à la formation d'intermédiaires réactionnels voire de produits secondaires. Cela se traduit par une minéralisation incomplète du polluant à éliminer [31].

1.7.3. Photocatalyseur TiO_2

Le procédé de photocatalyse en présence de semi-conducteur s'est développé autour de dioxyde de titane qui jusqu'à présent semble représenter le solide photo-actif qui donne les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluant aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse.

D'autres semi-conducteurs ont aussi été testés, en particulier ZnO, CdS qui ont comme avantage d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire par rapport au TiO_2 , mais ils présentent comme inconvénient de se dégrader pendant le processus photocatalytique. Alors que le dioxyde de titane présente une stabilité dans différentes conditions expérimentales.

Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre seul soit déposée sur une couche mince sur différents matériaux (acier, tissu et papier), il faut noter que l'utilisation sous forme de poudre présente un inconvénient dans la filtration [32].

1.7.3.1. Formes cristallines de TiO_2

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes, dont le rutile, l'anatase de structures tétragonale et la brookite de structure orthorhombique. Il faut ajouter que le TiO_2 peut présenter des formes

non stœchiométriques de type TiO_{2-x} . la forme anatase est la forme la plus utilisée, leurs caractéristique sont rassemblées dans le tableau 1 [33].

Table 1 : Caractéristiques de l'anatase et du rutile [33].

Anatase	Rutile
Thermodynamiquement métastable*	Thermodynamiquement stable*
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase.
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^\circ\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré (300 nm)	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase (1000 nm)
Grande surface spécifique (12 m^2/g)	Surface spécifique plus faible que celle de l'anatase (6 m^2/g)
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

*Conditions standard

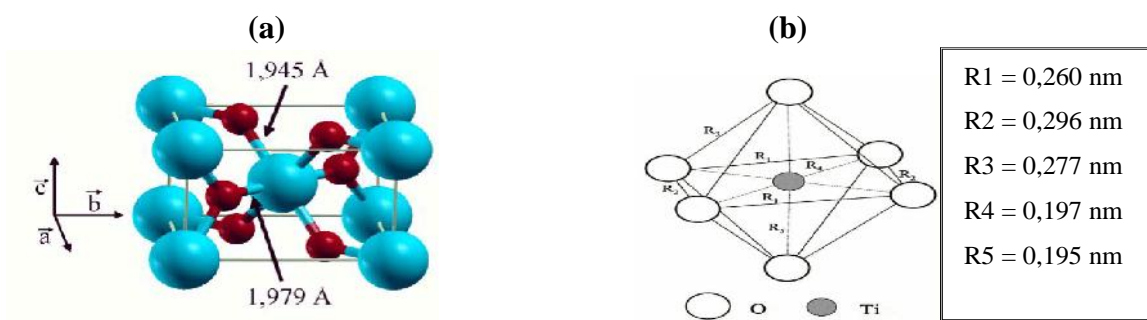


Figure I.3 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)
 (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [34].

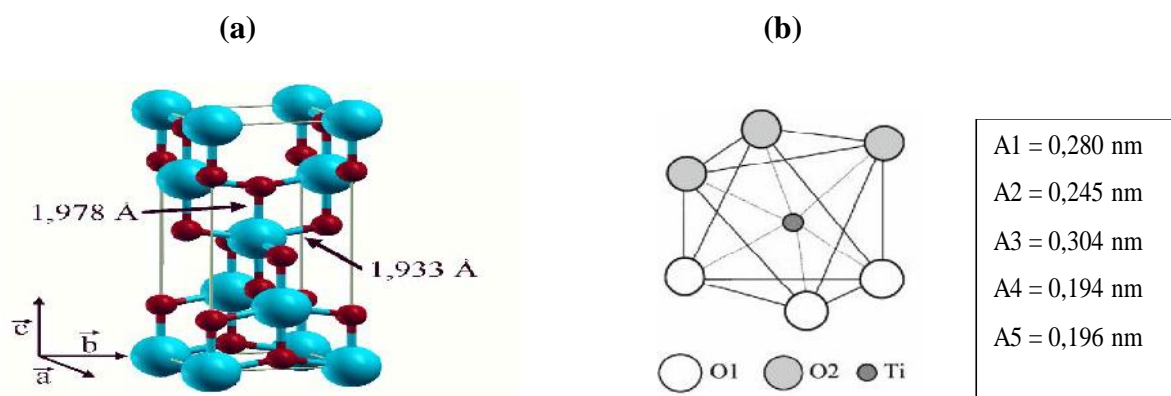


Figure I.2 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 . (Ti en bleu, O en rouge)
 (b) Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [34].

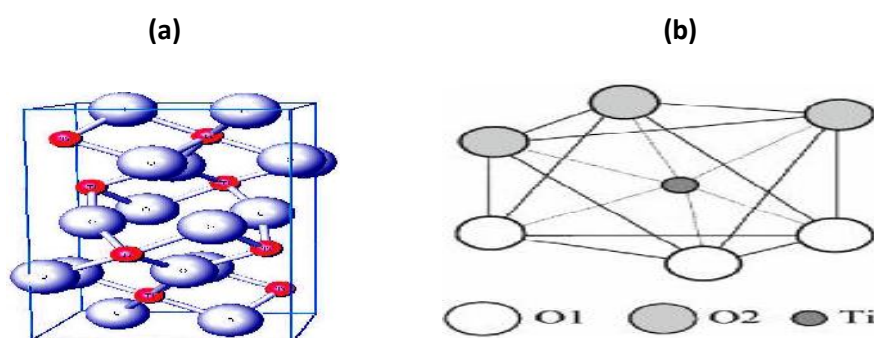


Figure I.4 : (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 . (Ti en rouge, O en bleu)
 (b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite. [34]

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO_2 un cation de Ti^{4+} étant au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène. Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions.

Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances $\text{Ti}-\text{Ti}$ sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances $\text{Ti}-\text{O}$ sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase [35]. L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase [36].

Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont respectivement de 3,2 et 3 eV [37]. La longueur d'onde d'absorption est définie par la relation suivante :

$$\lambda = hc / \Delta E$$

Avec

h : constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-34}$ J.S.photon⁻¹

c : vitesse de la lumière = $2,9979 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

ΔE : énergie (J. photon⁻¹)

λ : longueur d'onde (m)

Le TiO_2 absorbe donc à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm respectivement pour les formes anatase et rutile. (Figure 5).

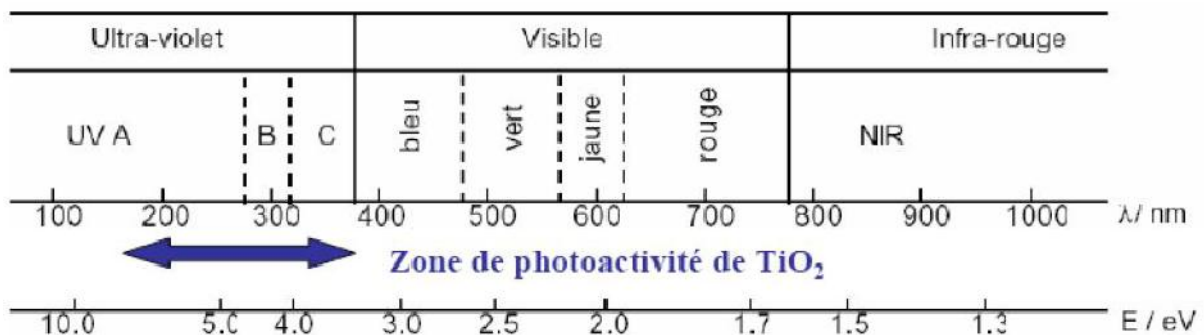
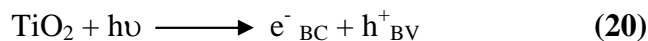


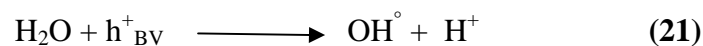
Figure 5 : Spectre de la lumière avec la zone de photoactivité du TiO_2 [37].

1.7.3.2. Mode d'action photocatalytique de TiO₂

Le processus photocatalytiques repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [33] :



Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h⁺). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions (21) et (22).



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (23) participent également à la dégradation des polluants :



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



1.8. Facteurs influençant la photocatalyse

➤ Influence de la concentration initiale en polluant

Pour une faible concentration initiale en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation d'un polluant organique suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que nous allons décrire ultérieurement. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable [38] :

- La réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- La réaction se produit entre un radical à la surface et le polluant en solution.

- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

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 illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur [39] :

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

$$\text{Cas (a)} \quad v = \frac{-dC}{dt} = K_r x = \frac{K_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (25)$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = \frac{-dC}{dt} = K_r x = \frac{K_r K C}{1 + K C} \quad (26)$$

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 $C_s \sim 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$). 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 (25) et (26) et l'on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1+K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{K_r K}{K_s C_s} t \quad (27)$$

$$\text{Cas (b)} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K (C_0 - C) = K_r K t \quad (28)$$

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 :

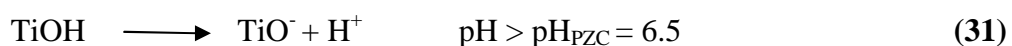
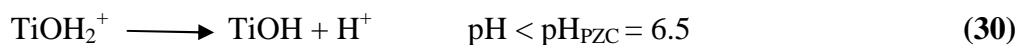
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) - C = k_{app} t \quad (29)$$

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 apparente k_{app} . Pour connaître K_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentration C_0 [40].

➤ Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point à Charge Zéro (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 , il vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres suivants :



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption des polluants [41].

➤ **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 vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques J. mol^{-1}) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 50°C . Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C , pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [42].

➤ **Flux lumineux**

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0.5. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH°). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytiques n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivent les conditions expérimentales du système [43].

➤ **Surface spécifique**

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbée à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytiques), sans changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus

important de molécules adsorbées entourant les paires e^- / h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [40].

➤ **Cristallinité du catalyseur**

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions expérimentales. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile, les deux principales formes cristallines de TiO_2 , est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile ; la vitesse étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considérée comme la forme la plus active. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions. Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés :

- ✓ la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption de O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits ;

- ✓ la taille des particules est un autre paramètre important ;

- ✓ la surface spécifique du catalyseur : elle est inversement proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique n'est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 [40].

➤ **Influence des accepteurs d'électrons**

La présence d'oxygène dans la solution a traitée est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus de dégradation photocatalytique s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre.

Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Dans tous les cas, la différence entre les résultats obtenus en utilisant l'air et l'oxygène pur n'est pas très important. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

D'autres accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène sont utilisés. Ce dernier est l'un des oxydants inorganiques le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation à des polluants en milieux aqueux. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O_2 . De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° qui sont très réactifs.

En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée [44].

Tableau 2: Comparaison des différents procédés d'oxydation avancée [45].

Technique	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O₃ - Dégradation plus lente qu'en présence de radicaux HO° - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans eaux troubles
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H₂O₂ - Régénération du catalyseur limitée
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du Photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres dans le cas du catalyseur en suspension - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée

<p style="text-align: center;">H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse 	<ul style="list-style-type: none"> -Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H₂O₂ faible
<p style="text-align: center;">Electro-Fenton</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des composés aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts - Précipitation de Fe^{III} pour des pH trop élevés

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, principalement en présence de dioxyde de titane, s'est révélée être un moyen efficace d'élimination de micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO₂) par une source UV-Visible.

1.9. Procédés d'immobilisation de TiO₂

Lorsqu'un réacteur conventionnel, employant une poudre TiO₂ mise en suspension, est utilisé, une étape de filtration est indispensable à la fin du procédé lorsqu'il s'agit d'appliquer la photodégradation au niveau industriel. Cela augmente les coûts du processus, ce qui peut contrebalancer les avantages économiques provenant de l'emploi de l'irradiation solaire.

Afin d'éviter la filtration ou la décantation, des réacteurs utilisant du TiO₂ supporté ont été développés

1.9.1. Méthode par dépôt de TiO₂

La méthode la plus simple pour immobiliser le TiO₂ consiste à mettre le support en contact avec une suspension aqueuse de TiO₂ préparé par thermohydrolyse ou par réacteur à flamme puis de le sécher et de le calciner à des températures comprises entre 343 et 873K. Les supports employés sont divers : céramique, monolithes en cordiérite en forme de nids d'abeilles, fibres de verre, fibres optiques, verre, métaux, polymères, etc. Le TiO₂ pulvérulent le plus couramment utilisé dans les études laboratoire est le TiO₂ Degussa P 25 qui possède une bonne activité.

1.9.2. Méthode de sol-gel

Ce procédé consiste à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent habituels des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très soluble dans les solvants habituels. Leur taux d'hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques [46].

2. Synthèse bibliographique

Les procédés TiO_2/UV (milieu hétérogène) sont efficace dans l'élimination d'une classe des colorants, notamment, ceux employés dans l'industrie textile. Il a été constaté par différents auteurs, que divers facteurs comme le pH, la température, la masse de TiO_2 , la concentration initial en colorant ... peuvent influencer l'efficacité de ce système.

* **Mangalampalli V. et al [48]** ont étudié la photodégradation de l'isoproturon sur des zéolithes hybrides TiO_2/HY : lorsque la quantité de TiO_2 augmente, la capacité d'adsorption de la zéolite diminue et cela est due à la forte dispersion de TiO_2 sur la surface de la zéolithe. L'effet synergique de la zéolite et de TiO_2 est responsable sur l'augmentation de la dégradation de l'isoproturon et ses intermédiaires. Ainsi, la zéolite supportée par 10% en TiO_2 a prouvé quelle a une grande efficacité dans la dégradation photocatalytique de l'isoproturon. Une meilleure dégradation de l'isoproturon a été obtenue à pH neutre et à une concentration en catalyseur d'1g/l.

* **Juan Matos et al [49]** se sont intéressés à la photodégradation de bleu de méthylène par TiO_2 supporté sur de charbon et TiO_2 pur, les constantes de vitesse calculées pour la dégradation du bleu de méthylène avec C- TiO_2 sont plus élevées que celle obtenues dans le cas de TiO_2 pur. Ils ont conclu que la photoactivité du charbon- TiO_2 est supérieure à celle du TiO_2 commerciale; cela confirme que le charbon est un bon support pour le TiO_2 .

* **Enéderson Rossetto et al [50]** se sont penchés à l'étude de la photodégradation du bleu de méthylène par une bentonite imprégné sur TiO_2 , les catalyseurs supportés (bentonite/ TiO_2) sont plus actifs que le P 25 seul, et c'est dû probablement à une bonne dispersion des particules de TiO_2 sur les particules minérales argileuses. Ces résultats suggèrent que la dispersion des particules de dioxyde de titane sur la surface du support et l'accessibilité des réactifs pourraient être favorable pour la réaction photocatalytique.

* **Wenjie Zhang et al [51]** ont évalué l'activité photocatalytique des catalyseurs supportés par la dégradation de l'orange de méthyle sous irradiation UV. Les résultats ont montré que la modification de HCl par NaZSM-5 n'a pas changé la morphologie de la surface et la structure de la zéolithe. L'amélioration de la dispersion des particules de TiO_2 a été obtenue après avoir supporté le TiO_2 sur HZSM-5. Aucune liaison entre le TiO_2 et la zéolithe n'a été formée. Le TiO_2 supporté calciné à $400\text{ }^\circ\text{C}$ présente une structure anatase. La capacité d'adsorption et l'activité de dégradation photocatalytique de nano-composite $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$ étaient mieux que celle de TiO_2 seul, accompagné une augmentation de la surface spécifique.

* **Fa-Tang li et al [52]** ont étudié la photodégradation des colorants sur le TiO_2 supporté sur l'Alumine (Al_2O_3) sous irradiation visible. La teneur optimale de TiO_2 dans Al_2O_3 était de 1,5:1, la photodégradation de l'orange de méthylène à était 43,6 fois plus importante que celle de TiO_2 P 25 pur.

* **Mama Lafjah et al [53]** ont trouvé que la conversion de méthanol sur des photocatalyseurs TiO_2 /zéolithe Béta préparés par méthode sol-gel utilisant comme précurseur le tétra isopropoxyde de titane (TIPT). Les résultats obtenus montrent que le TiO_2 est mieux dispersé sur la surface de la zéolithe et que l'ajout de la zéolithe a permet de maintenir la phase anatase de TiO_2 stable même pour des grandes teneurs en TiO_2 . La conversion de méthanol sur le TiO_2 /zéolithe Béta a été trouvé mieux que le TiO_2 seul. La conversion du méthanol était optimale pour une teneur de TiO_2 de 40% et pour des températures de calcination $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$.

* **Shimizu et coll [54]** ont utilisé l'argile (saponite, mica, et montmorillonite) comme support de TiO_2 . Le matériau finale possède une surface spécifique comprise entre 300 et $400\text{ m}^2/\text{g}$ suivant l'argile de départ.

* **Hsien et coll [55]** ont utilisé des zéolithes (NaY et Na mordenite). La surface spécifique des matériaux obtenue est comprise entre 200 et 800 m²/g suivant la quantité de TiO₂ ajouté. Les auteurs observent un déplacement de la bande GAP de 3,0 à 3,3 eV suivant la quantité de TiO₂ à la surface de la zéolithe. Ces composés ont permis la dégradation du benzène et du phénol.

Pour les deux exemples cités ci-dessus, l'activité photocatalytique des composés est inférieure à l'activité photocatalytique de TiO₂ P 25 initial. Toutefois, l'élimination du polluant est plus rapide pour le catalyseur supporté du fait de l'adsorption de celui-ci à la surface du support. D'autres auteurs ont travaillé sur l'utilisation de zéolithe, de monolithiques et d'hydroxyapatites comme support de TiO₂.

* **Wang et al [56]** ont étudié l'influence du pH initial sur la photodégradation du colorant cationique violet basique 10 à une concentration initiale de 50 ppm sur de TiO₂ P 25 supporté sur la zéolithe. Ils ont retrouvé une meilleure dégradation en milieu basique. D'après ces auteurs, ces résultats peuvent être liés à la forte adsorption en milieu alcalin en raison de l'effet attractif existant entre le photocatalyseur chargé négativement et le colorant cationique chargé positivement.

* **Ling et al [57]** ont suivi l'influence de la température sur la dégradation du bleu de méthylène et du phénol avec de TiO₂ supporté sur du verre, en faisant varier la température de 30° à 50 °C. Ils ont conclu que le processus photocatalytique n'est pas affecté par la température.

Références Bibliographiques

- [1] Vaidya. A. A and Datye.K. V , Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibres. *Colourage* 14 (1982), 3-10.
- [2] R.F. Dantas, S. Contreras, C. Sans, S. Esplugas, « Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation », *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 790–794.
- [3] Spadaro.J.T, L. Isabelle, Renganathan.V, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1389-1393.
- [4] D. Memento « technique de l'eau, technique et documentation », tome 1, P : 5, 24,25, (1989).
- [5] N. Oubagha, « décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques », thèse de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi ousou, (2011).
- [6] A. Houas, H. Lachheb, MG- Esibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M Herrmann, « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water », *Appl.Catal, B: Environ.* 31, (2001) 145-157.
- [7] S. A. Figueiredo, J.M. Loureiro, R.A. Boaventura, « Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies », *Water Research* 39, (2005) 4142–4152.
- [8] K.T.Chung, G. E. Fulk and A. W. Andrews, « Mutagenicity testing of some commonly used dyes», *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 4 (1981) 641-648.
- [9] J. Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement des effluents aqueux industriel », thèse doctorat, Université de Toulouse, (2007).

- [10] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté », thèse doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, (2008).
- [11] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, « Water treatment membrane processes », McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [12] E. Lefebvre et B. Legube, « Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques », *Wat. Res.*, 24, (1990) 591-606.
- [13] 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.
- [14] E. Riboni, M. Robert, « Les méthodes de désinfection de l'eau », Note Technique, (2001).
- [15] P. Patnaik, « A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances », 2 Ed., New York: Wiley, (1999), 835-865.
- [16] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, « Photochemical Processes for Water Treatment », *Chem. Rev.*, 93, (1993), 671-698.
- [17] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola et R. Marotta, « Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today* 53 (1999), 51-59.
- [18] W. W. Eckenfelder, Davis L. Ford, A. Engle, *Industrial Water Quality*, fourth Edition, McGraw-Hill, 2008, p: 525, 577, 582, 586, 590, 596, 598.
- [19] H. J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, « hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids », 65 (1987) 899-910.
- [20] S.H. Lin, C.C. Lo, *Wat. Res.* « fenton process for treatment of desizing wastewater », 31 (1997) 2050-2056.
- [21] R. Sauleda, E. Brillas, *Appl. Catal. B:* « Environ. Mineralization of aniline and 4-

- chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} C and UVA light », 29 (2001) 135-145.
- [22] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, *Ind. Eng. Chem. Res.* « Kinetics of the Transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate Constants and model predictions», 41 (2002) 4225-4232.
- [23] S.F. Kang, C.H. Liao, H.P. Hung, *J. hazard. Mat.* « Comparison of different oxidation Methods for recalcitrance removal of landfill leachate », 65 (1999) 317-333.
- [24] G. Zhang, F. Yang, M. Gao, X. Fang, L. Liu, *Electrochimica Acta*, « Oxidative Degradation of azo dye by hydrogen peroxide electrogenerated in situ on anthraquinoemonosulphonate/polypyrrole composite cathode with heterogeneous $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst », 53 (2002) 5155-5161.
- [25] Y. Zuo, Y. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.*, « Fenton process for treatment of desizing Wastewater », 26 (1992) 1014-1021.
- [26] C. Karunakaran, P.J. Anilkumar, « Photoproduction of iodine with nanoparticulate Semiconductors and insulators», *Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007) 153-158.
- [27] F. Sunada, A. Heller, « Effects of Water, Salt Water, and Silicone Overcoating of the TiO_2 Photocatalyst on the Rates and Products of Photocatalytic Oxidation of Liquid 3-Octanol and 3-Octanone», *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286.
- [28] J.M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis state of the art and present application », *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [29] R. Huchon, « Activité photocatalytique du catalyseur déposés sur différents support (MEDIAS) application a la conception d'un photoréacteur pilote », thèse de doctorat, université de Marne –la-vallée, France, (2004).

- [30] S. Lacombe, C. Rincon, D. Robert, « La photocatalyse pour l'élimination des polluants », *L'actualité chimique*, 308-309 (2007) 2-16.
- [31] G. Charles, « Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques », thèse de doctorat, Ecole Doctorale RP2E, Nancy, (2011).
- [32] Y. Bassekhouad, D. Robert, J.V. Weber, « synthesis of photocatalyse TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions », *Journal of photochem. Photobiol, A: Chem* 157 (2003) 47-53.
- [33] C. Sarantopoulos « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase (CVI) sur supports microfibreux », Thèse de doctorat, Toulouse, France, (2007).
- [34] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2001), 26, 1279.
- [35] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, « Electronic structure of anatase TiO₂ oxide », *J. Appl. Phys.*, 75, 6, 1994, 2945-2951.
- [36] N.S Lewis, M.L Rosenbluth, « Photocatalysis Fundamentals and Applications », Wiley Interscience: New York, (1998), p. 99.
- [37] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, « Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping », *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, (2001), 561-563.
- [38] F. Bosc, « synthèse et caractérisation couche minces et membranes photocatalytiques et méso-structurées à base de TiO₂ anatase », Thèse de doctorat, Montpellier II, France, (2004).
- [39] Y. Zhang, J. Wan, « A novel approach of preparing TiO₂ films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange », *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 750-754.
- [40] R. A. Damodar, S. J. You, « Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of reactive Black », *Separation and Purification Technology* 71(2010) 44- 49.

- [41] M. Haque, M.Muneer, «Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide», *J. Environ. Management*, 69(2003) 169-176.
- [42] D. F. Ollis, « Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy », Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [43] E. Zawlotzki Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton »*, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [44] J. Blanco, Salato, « Solar photocatalysis: application to the treatment of pesticides in water, Water recycling and Resource recovery in Industry », *Analysis, technologies and implementation*, (2002), p 623-627.
- [45] A. Danion « Développement d'un réacteur à base de fibre optique photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau » thèse de doctorat, Toulouse (2007).
- [46] M.V. Phanikrishna S, Kannekanti L, Valluri D, Machiraju S, « Solar photocatalytic mineralization of isoproturon over TiO₂/HY composite systems», *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92(2008)332 – 342 .
- [47] M. Juan, G. Andreina, Li Zhao, MM. Titirici, « Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light», *Applied Catalysis A: General* 390(2010) 175–182.
- [48] E. Rossetto, D.I. Petkowicz, HZ. João, D Santos, B.C. Sibeles, Pergher, G. Fábio, Penha. « Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue», *Applied Clay Science* 48 (2010) 602–606.
- [49] W.Zhang, K. Wang, Y. Yu, He. Hongbo, « TiO₂/HZSM-5 nano-composite photocatalyst: HCl treatment of NaZSM-5 promotes photocatalytic degradation of methyl orange», *Chemical Engineering Journal* 163(2010) 62–67.

- [50] Fa-tang Li, Ye Zhao, Ying-juan Hao, Xiao-jing Wang, Rui-hong Liu, Di-shun Zhao, Dai-mei Chen, « N-doped P25 TiO₂–amorphous Al₂O₃ composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity», *Journal of Hazardous Materials* 239– 240 (2012) 118– 127.
- [51] M. Lafjah, F. Djafri, A. Bengueddach, N. Keller, V. Keller, « Beta Zeolite supported sol–gel TiO₂ materials for gas phase photocatalytic applications», *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1218 – 1225.
- [52] K.I.Shimizu, F. shimat, kodamat, H. yoshida, Y. Kitayama, « selective oxidation of liquid hydrocarbon over photoirradiated TiO₂ pillaned calays», *Applied catalysis A: General*, 225(2002) 185- 191.
- [53] H.Y Hsien, F. Chang, Y.H Chen, « Chungs, photodégradation of aromatic pollutant in water over TiO₂ supported on molecular sieves», *applied catalysis B: Enveronmental*. 31, (2001).241- 249.
- [54] C-C Wang, C-K Lee, M-D Lyu , L-C Juang, « photocatalytic degradation of C.I. Basic violet 10 using TiO₂ catalyts supported by Y Zeolite: An investigation of the effects of operational parameters» . *Dyes and Pigments* 76 (2008) 817- 824.
- [55] C. M. Ling, A. R. Mohamed, S. Bhatia, « performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene bleu dye present in water steam », *chemosphere* 57 (2004) 547-554.

2.1. Préparation des catalyseurs hybrides

➤ TiO_2/HY

Le photocatalyseur TiO_2/HY est synthétisé en utilisant la méthode sol-gel avec un précurseur de dioxyde de titane. La méthode de synthèse est décrite selon les étapes suivantes :

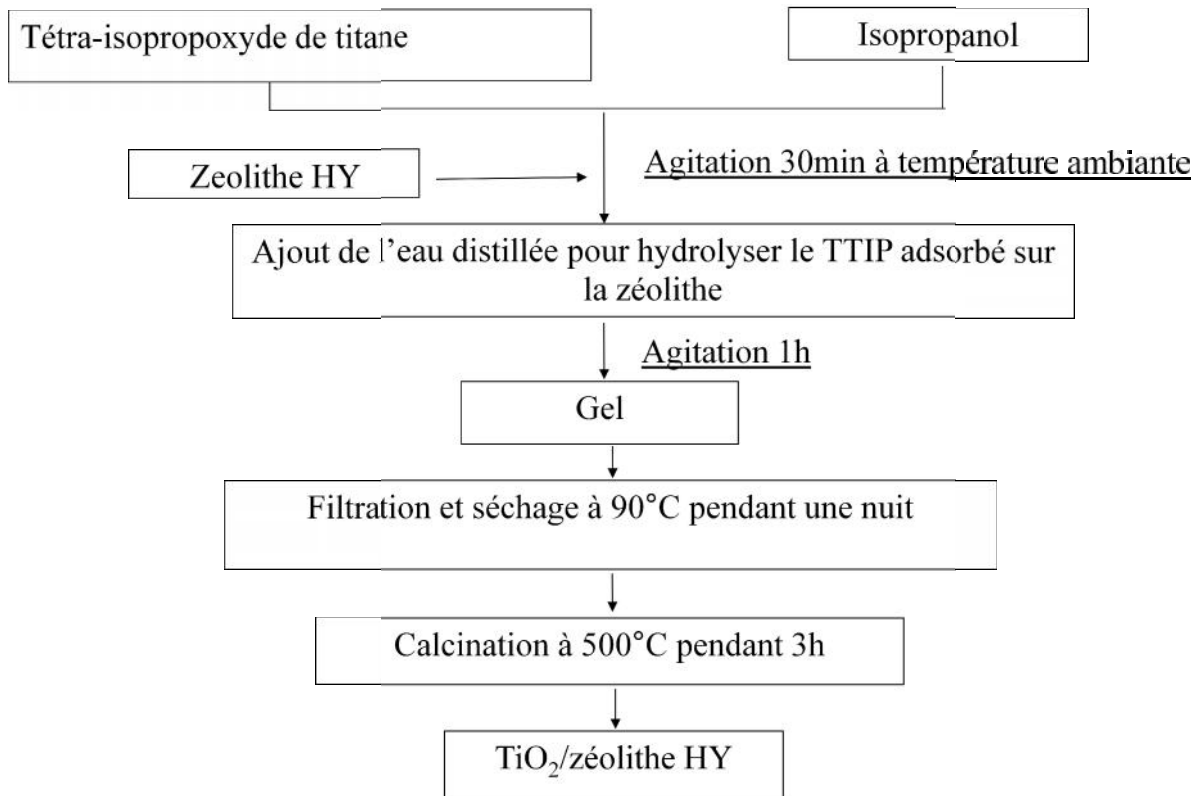


Figure 6 : Synthèse de TiO_2/HY

➤ TiO_2/ZnO

Le TiO_2/ZnO est obtenu par un mélange mécanique (1/1).

2.2. Choix du support

Le support utilisé dans cette étude est le verre ordinaire du fait de la compatibilité existant entre la silice et le dioxyde de titane. La configuration est celle de simples plaques planes de dimensions (410* 70 mm) s'adaptant dans le dispositif expérimental.

2.2.1. Préparation du dépôt de catalyseur

Pour préparer et fixer les différents photocatalyseurs nous avons procédé de la manière suivante :

- Dissolution 1g de photocatalyseur dans 100 ml d'eau distillé ;
- Mettre la solution de photocatalyseur sur un agitateur pendant quelque minute ;
- Lavage à l'eau savonneuse des plaques afin d'éliminer toute impureté ;
- Traitement des plaques avec une solution d'acide fluorhydrique. Cette étape permet de développer une certaine rugosité sur la surface pour une meilleur fixation du catalyseur ;
- Traitement des plaques avec une solution de soude pour développer un certain nombre de groupement OH[°] ;
- Dépôt du catalyseur en étalent la solution photocatalyseur sur la surface de la plaque ;
- Séchage de la plaque a température ambiante durant 1h
- Séchage de la plaque dans une étuve pour une durée désirée ;
- Calcination de la plaque à 400°C pendant 3heures.

Le dépôt de photocatalyseur sur les plaques en verre est représenté sur cette figure :



Figure 7 : Immobilisation de TiO₂ sur des plaques en verre.

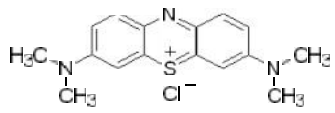
2.3. Matériels utilisés

- **Balance analytique** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision $\pm 0,001$ mg.
- **pH-mètre** : HANNA Ph211, affichage numérique avec électrode au calomel ;
- **Plaques chauffantes à agitation magnétique** : IKA WERKE ;
- **Etuve** : BINDER ;
- **Four** : VECSTARLTD.

2.3.1. Polluant étudié

Le polluant étudié est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène ou Chlorure de Méthylthioninium. La solution est préparée en dissolvant la quantité requise de ce colorant dans l'eau distillée. Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans ce tableau.

Tableau 3 : Caractéristiques et structure chimique du colorant textile.

Nom commercial	Méthylène Bleu
Nom	Bleu de Méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Poids moléculaire (g /mole)	$319,852 \pm 0,022$
T° fusion	décomposition à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$
Solubilité	50 g l^{-1} eau à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 g l^{-1} éthanol à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
Structure moléculaire	

2.3.2. Photocatalyseurs

Lors de cette étude, nous avons utilisé comme photocatalyseur le dioxyde de titane (TiO_2) sous le nom commercial (P 25) fabriqué par la société DEGUSSA, mélange ZnO/TiO_2 et TiO_2 supporté sur la zéolithe HY disposés sur un support en verre.

➤ **Dioxyde de Titane**

Tableau 4 : Caractéristiques du dioxyde de titane.

Nom	Dioxyde de titane (TiO_2 (P 25))
Formule chimique	TiO_2
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	79,87
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,8
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
Taille des particules (nm)	21
pH en solution aqueuse	3-4
Porosité	Non poreux
Composition	90% anatase et 10% rutile

➤ Oxyde de Zinc

Tableau 4 : Caractéristiques d'oxyde de zinc.

Nom	Oxyde de Zinc
Formule chimique	ZnO
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	81.38
Masse volumique (g. cm ⁻³)	5.6
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
pH en solution aqueuse	8- 9

➤ **HY :** La zéolithe commercialisée par zéolithe international

Zéolithes	HFAU-720
Si/Al	30
Diamètre d'ouverture des pores (Å°)	7.4
Type de zéolithe	Large pores
Type de réseau	3-D

2.4. Démarche expérimentale

A partir d'une solution mère de concentration 1g/L en polluant, nous avons préparé un litre de solution de concentration initiale en colorant. La solution préparée est en suite versée dans le réservoir à double enveloppe de l'installation, la plaque supportant le photocatalyseur est introduit dans le réacteur photochimique ; on met en marche l'agitation et la pompe afin de faire circuler la solution en circuit fermé entre le réacteur et le réservoir.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption du colorant en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus au moins importante de la concentration en colorant. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration et donc démarrer l'irradiation après 60 mn une fois l'équilibre d'adsorption soit atteint.

La deuxième partie de l'expérience est consacrée à la photodégradation ; après les 60mn de la phase d'adsorption la lampe est allumée, le suivi de la cinétique de photodégradation catalytique du colorant BM se fait pour une durée de 3h. Pendant ce temps, des prélèvements sont effectués à des temps de réaction précis à l'aide d'une pipette. Les échantillons de la solution traitée sont analysés par spectrophotométrie UV/ Visible afin de déterminer leur concentration.

2.5. Description de l'installation

L'installation est constituée d'un réacteur photochimique fonctionnant en circuit fermé, d'une source lumineuse (lampe UV 15W), d'un réservoir à double enveloppe contenant le mélange réactionnel oxygéné en permanence, d'un bain thermostaté et d'une pompe assurant la circulation du fluide. Les principaux éléments sont représentés sur la figure 8.

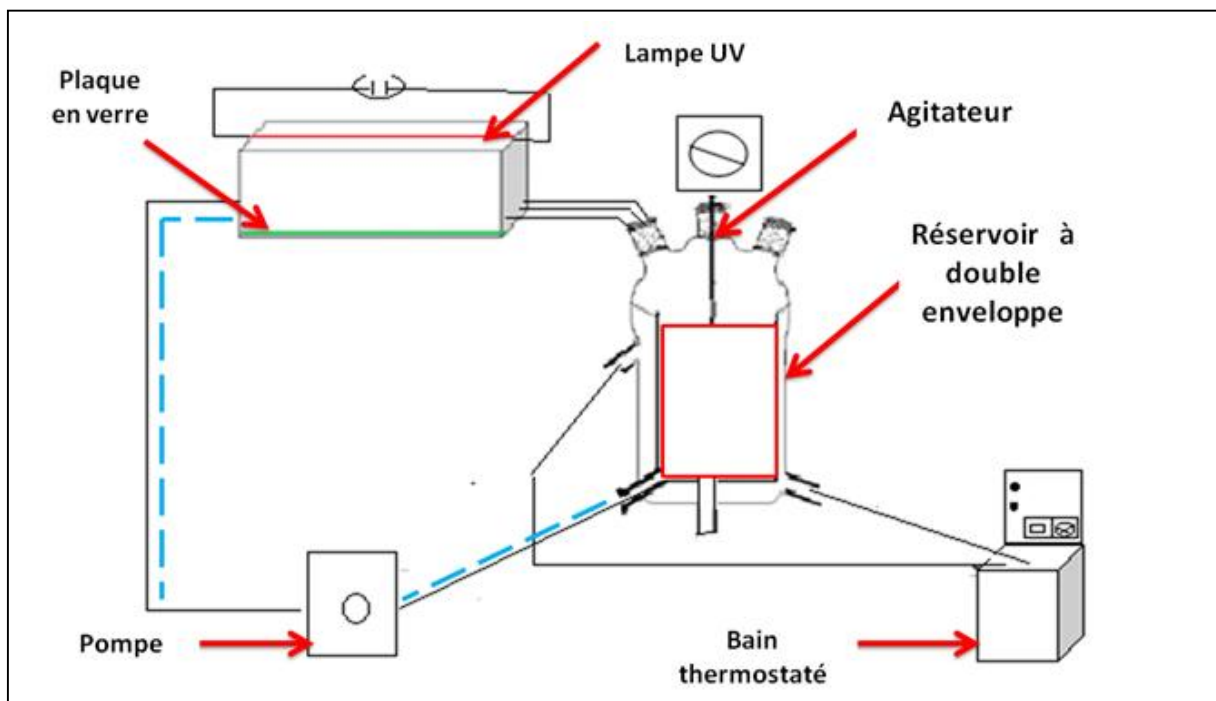


Figure 8 : dispositif expérimental.

2.6. Méthodes d'analyses

2.6.1. Spectrophotométrie UV-visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type Spectro Scan 50 à la longueur d'onde maximale de bleu de méthylène ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$) en utilisant des cuves en plastique de 1cm de trajet optique contenant la solution à analyser.

L'absorbance A d'une solution est défini 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.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Où :

ϵ : Coefficient d'extinction du chromophore ;

C : Concentration de la solution ;

l : Trajet optique.

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 665 nm en fonction des concentrations en colorant prises entre 0 et 25 mg/L.

2.6.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure des photocatalyseurs a été caractérisée par diffraction des rayons X, qui est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type 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 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont confirmés par la microscopie électronique à balayage.

2.6.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les groupements fonctionnels qui constituent les photocatalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinity, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage et mélangés avec une poudre de bromure de potassium (KBr).

2.6.4. Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)

La structure des adsorbants peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et le diamètre de ses pores. La détermination de ces caractéristiques repose sur les courbes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues à 77 K.

Le calcul de la surface spécifique se fait par l'exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. La quantité de gaz permettant de couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire exprimée par V_m dans l'équation de BET, permet d'accéder à la surface de l'adsorbant.

En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0}$$

Avec :

P : Pression de l'azote à l'équilibre (mm Hg) ;

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mm Hg) ;

V_m : Volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm^3/g) ;

V_{ads} : Volume du gaz adsorbé sous pression P ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide ;

La surface spécifique $S_{\text{BET}} = V_m \cdot N \cdot \sigma$

Avec :

N : Nombre d'Avogadro ;

σ : Surface occupée par une molécule de gaz.

V_m est déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant P/V_{ads} ($P_0 - P$) en fonction de P/P_0 .

Avant de présenter les résultats de la photodégradation du colorant en l'occurrence le bleu de méthylène, nous présenterons les résultats de la caractérisation des différents systèmes photocatalytiques utilisés.

3.1. Caractérisation des photocatalyseurs

3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus pour les photocatalyseurs sont représentés sur les figures ci-dessous

➤ ZnO/ TiO₂

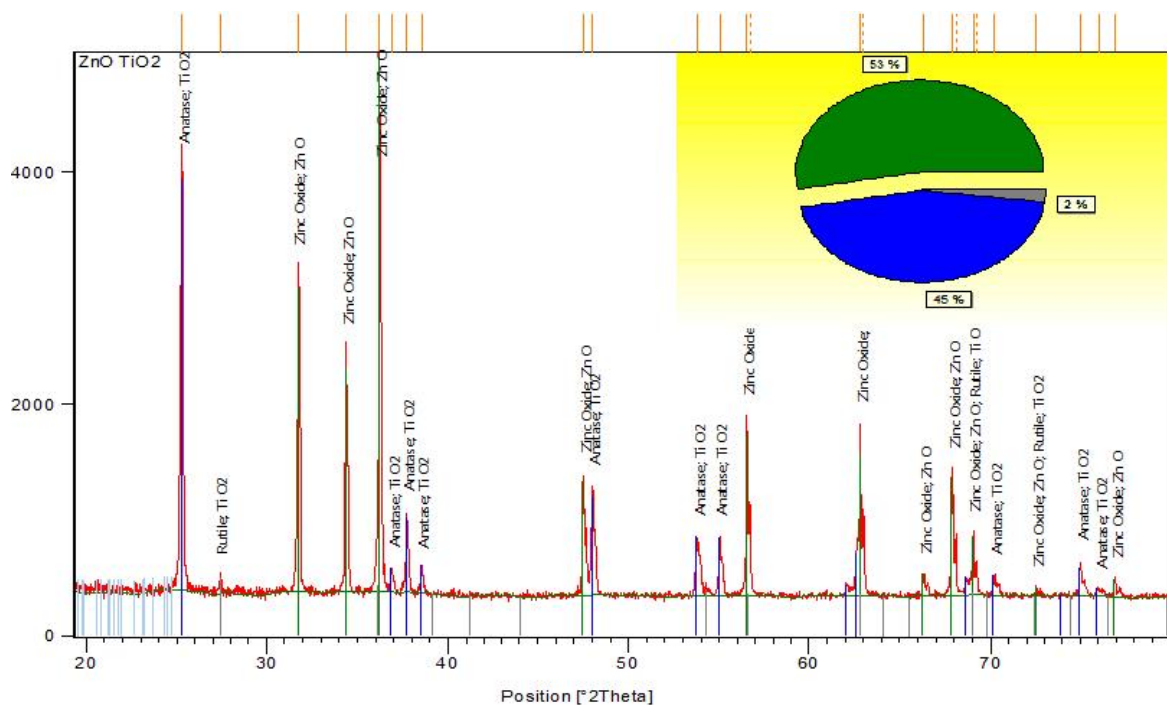


Figure 9 : Diffractogrammes de différents solides catalytiques.

Les pics situés respectivement à 25.4°, 38° et à 48.5° correspondent à la forme anatase de TiO₂ et ceux situés respectivement à 27.5°, 36° et à 54.2° correspondent à la forme rutile de TiO₂. Par analogie avec un spectre de référence établie par S. Sakthival et al [3], nous pouvons confirmer qu'il s'agit de la structure de TiO₂ et qu'aucune autre phase n'est détectée. Les pics de l'oxyde de zinc se situe respectivement à 31.6°, 34.3°, 36.1°, 47.3°, 56.7°, 63° et à 68°. Les pics de diffraction X de titane dans le photocatalyseur hybride TiO₂/ZnO est identique à ceux de titane brut, cela indique que l'introduction du ZnO n'a pas affecté la phase cristalline du dioxyde de titane.

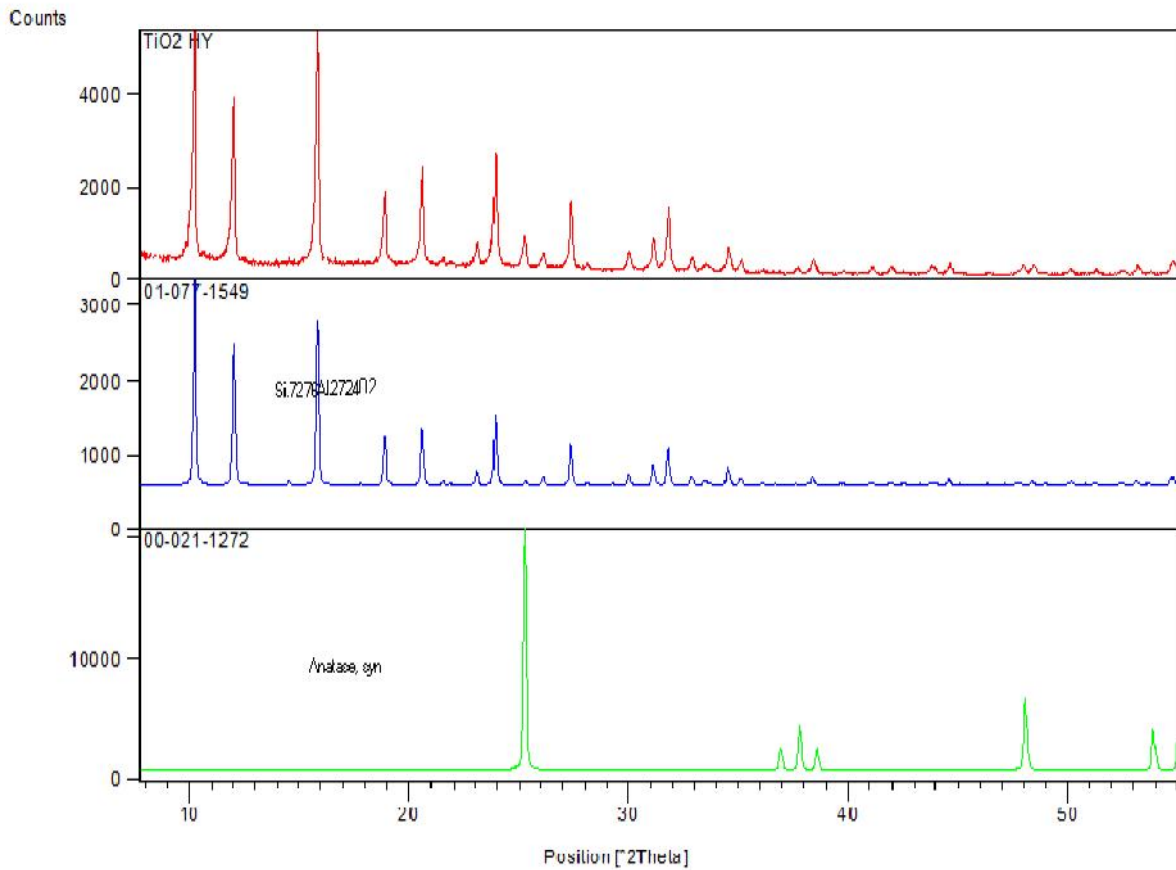
➤ TiO_2/HY 

Figure 10 : Spectre de diffractions des rayons X de TiO_2 supporté sur la zéolithe HY.

Les pics caractéristiques de la zéolithe HY se situent respectivement à 10.2° , 12° , 15.8° et à 24° , les pics caractéristiques de la phase anatase de TiO_2 se situent respectivement à 25.4° , 48.3° et à 54.9° mais aucun pic significatif de la phase rutile n'est observé. Donc les données de la DRX confirment la présence de TiO_2 dans les catalyseurs préparés et montrent que cela n'a pas affecté la structure cristallographique principale de la zéolithe.

3.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les spectres d'analyse infrarouge obtenus pour les différents photocatalyseurs dans la gamme 3000-4000 cm^{-1} sont représentés sur la figure (11).

Le spectre IR de photocatalyseur (TiO_2/HY) présente :

- Des bandes situées entre 3000 et 3800 cm^{-1} , contiennent une bande très large due aux vibrations d'élongations de la liaison O-H des différents groupements hydroxyles. Un autre pic est observé aux environs de 1627 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformations de la liaison O-H.
- Une bande à 1060 cm^{-1} caractéristique des groupements Si(Al)O dans le tétraèdre Si(Al)O de la zéolithe indiquant que la structure des zéolithes n'est pas détruite.
- 450-900 cm^{-1} : bandes de vibration des groupements T-O, T-O-T et O-T-O dans les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 de la zéolithe.
- Des bandes à 450 et 560 cm^{-1} caractéristique de la phase anatase de TiO_2 .
- L'absence d'une bande dans la région 950-960 cm^{-1} caractéristique des groupements Ti-O-Si suggère qu'aucune interaction chimique n'a eu lieu entre TiO_2 et la zéolithe, par conséquent les particules de TiO_2 dispersent soit sur la surface de la zéolithe, soit encapsulé dans les cavités des zéolithes (le remplacement des sites Si avec Ti pendant la préparation n'a pas eu lieu).

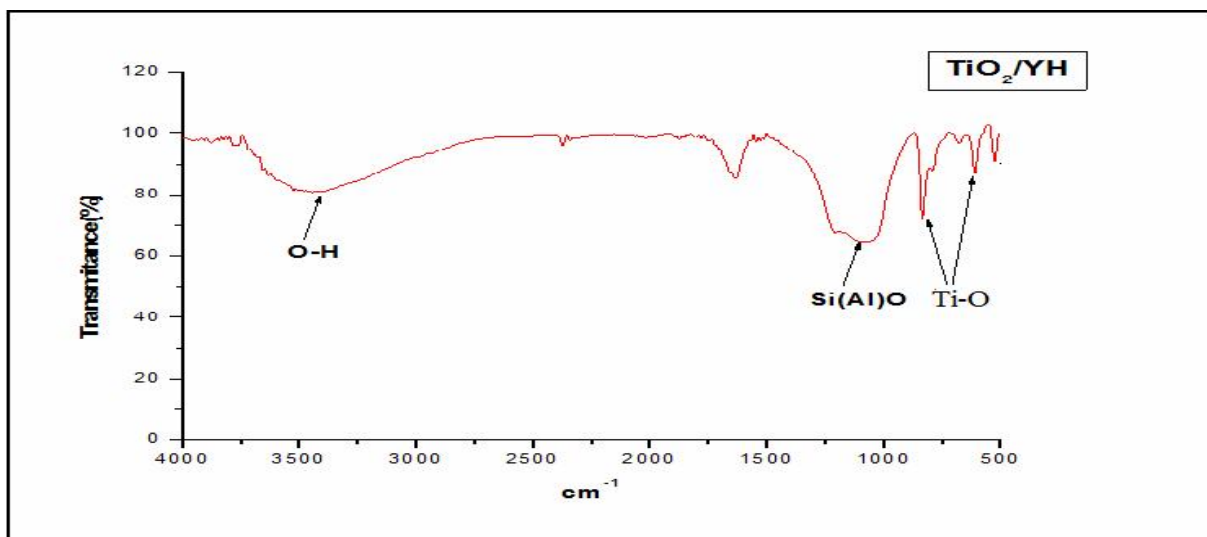


Figure 11 : Spectre IR de TiO_2 supporté sur la zéolithe HY.

3.1.3. Surface et volume poreux

Les caractéristiques physico-chimiques des photocatalyseurs à savoir : les volumes microporeux, poreux, les surfaces BET et les surfaces externes sont résumées dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques des différents photocatalyseurs

	FAU30	TiO ₂	TiO ₂ /HY
S _{BET} (m ² /g)	779	50	618
S _{EXT} (m ² /g)	88	32	54
V _P (cm ³ /g)	0,5	0,25	0,39
V _m (cm ³ /g)	0,33	0,0088	0,27

Ces résultats montrent que la surface spécifique et les volumes poreux des photocatalyseurs hybrides (TiO₂/zéolithe) par rapport à ceux de la zéolithe seule diminuent avec l'introduction de TiO₂, cette diminution résulte du fait que le TiO₂ a été dispersé sur la surface de la zéolithe et les pores de la zéolithe ont été partiellement bloqués avec TiO₂. Cette diminution peut être aussi due à l'agrégation des particules de TiO₂ sur la surface de zéolithe, ceci réduit considérablement l'adsorption d'azote et par conséquent une diminution de la surface spécifique est observée.

3.2. Effet des paramètres expérimentaux

3.2.1. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale sur le taux de dégradation du colorant étudié (bleu de méthylène), nous avons réalisé cinq expériences avec des concentrations initiales en BM comprises entre 5 et 25 mg/L. Les résultats obtenus (Figure 12) montrent que le taux de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [1,2]. Cette évolution peut être attribuée à la formation de plusieurs couches de colorant adsorbées sur la surface du photocatalyseur rendent ainsi les sites de TiO₂ inaccessibles aux photons, de cette augmentation peut également l'absorption de la

lumière par les molécules du colorant et par conséquent le nombre de photons arrivant sur la surface du TiO₂ diminue.

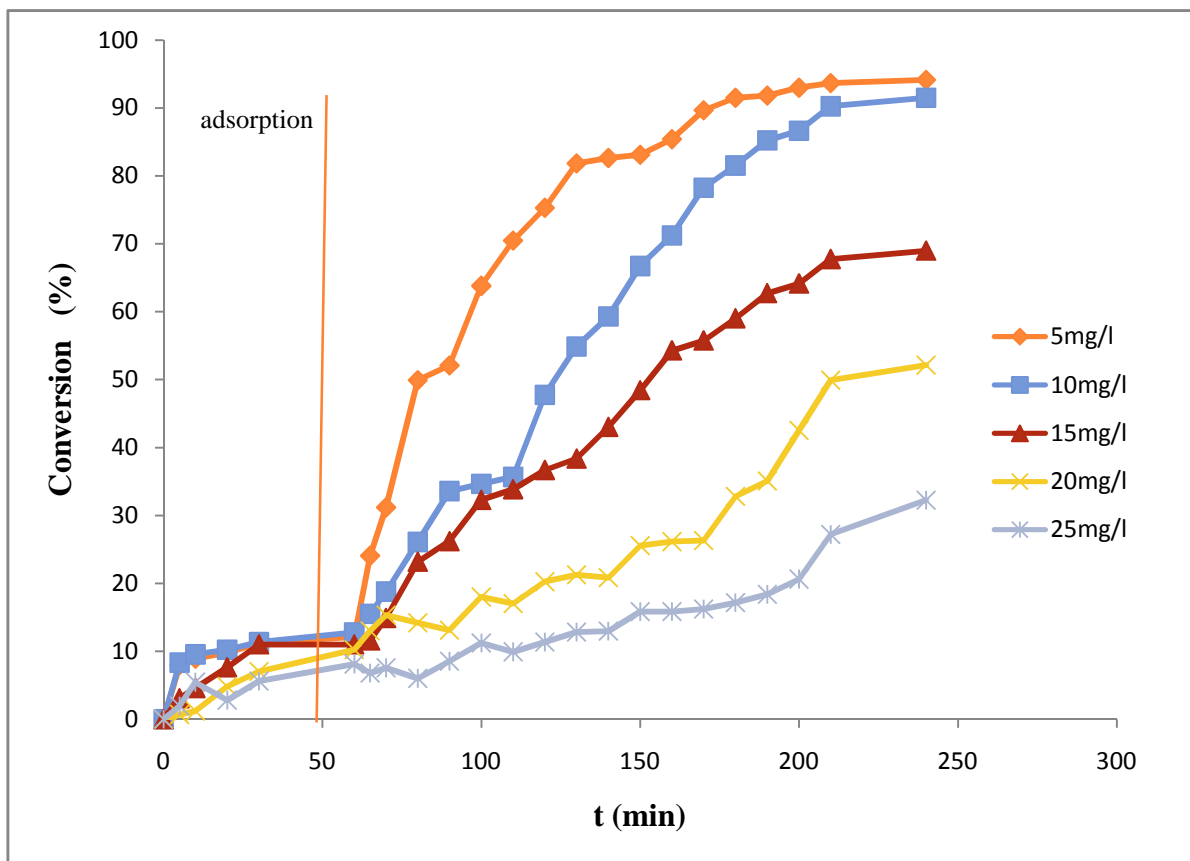


Figure 12 : Effet de la concentration initiale sur le taux de la photodégradation du BM

Tableau 7 : Pourcentage de dégradation de bleu de méthylène

Concentration	5mg/l	10mg/l	15mg/l	20mg/l	25mg/l
% de dégradation	95%	91%	70%	53%	35%

3.2.2. Effet de la masse de TiO_2

Dans les processus photocatalytiques, la masse du photocatalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation.

Une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité de Photocatalyseur (0.3 à 1.5 g/l).

Les courbes de la figure (13) représentent le taux de dégradation en fonction du temps pour différentes concentrations en TiO_2 . Ces dernières montrent que le taux de dégradation du colorant augment avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 , jusqu'à une certaine concentration en TiO_2 (1g/l) puis elle demeure constant. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur augmente le nombre de sites actifs, ce qui conduit à une production importante des radicaux hydroxyles (OH°). Par de faite les molécules du BM adsorbées augmentent.

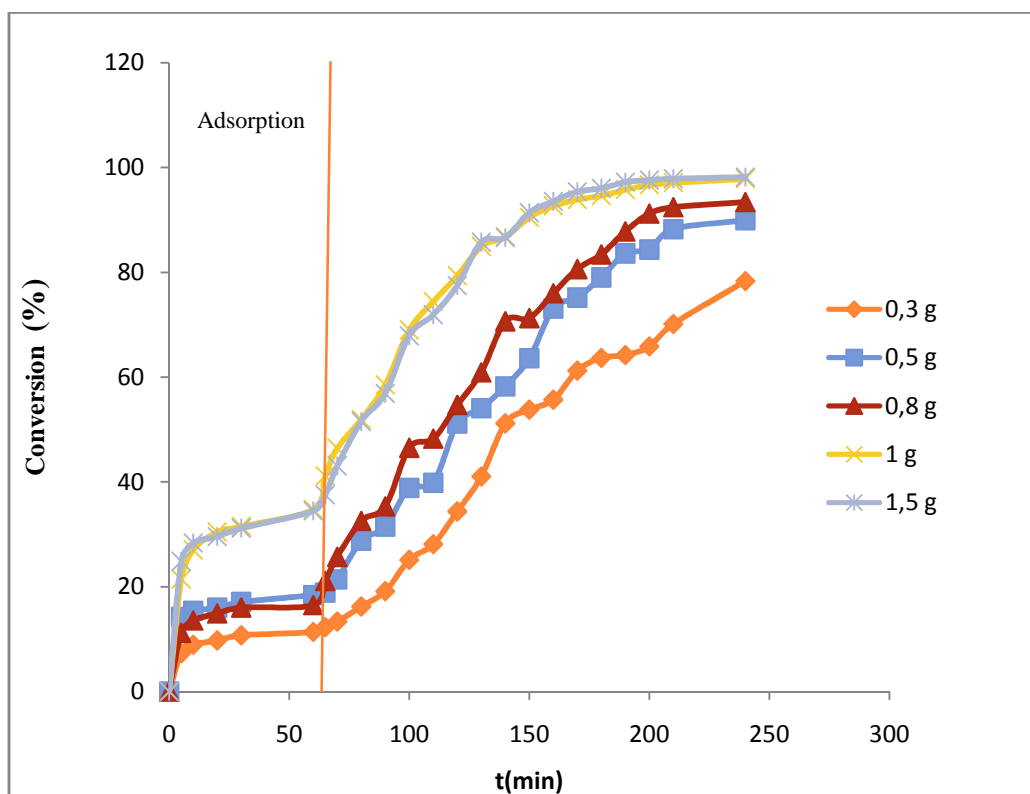


Figure 13 : Effet de la masse du photocatalyseur sur le taux de photodégradation du BM.

3.2.3. Effet du pH sur la photodégradation du colorant

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 2 à 11 pour une concentration initiale en colorant de 10mg/l. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1N) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

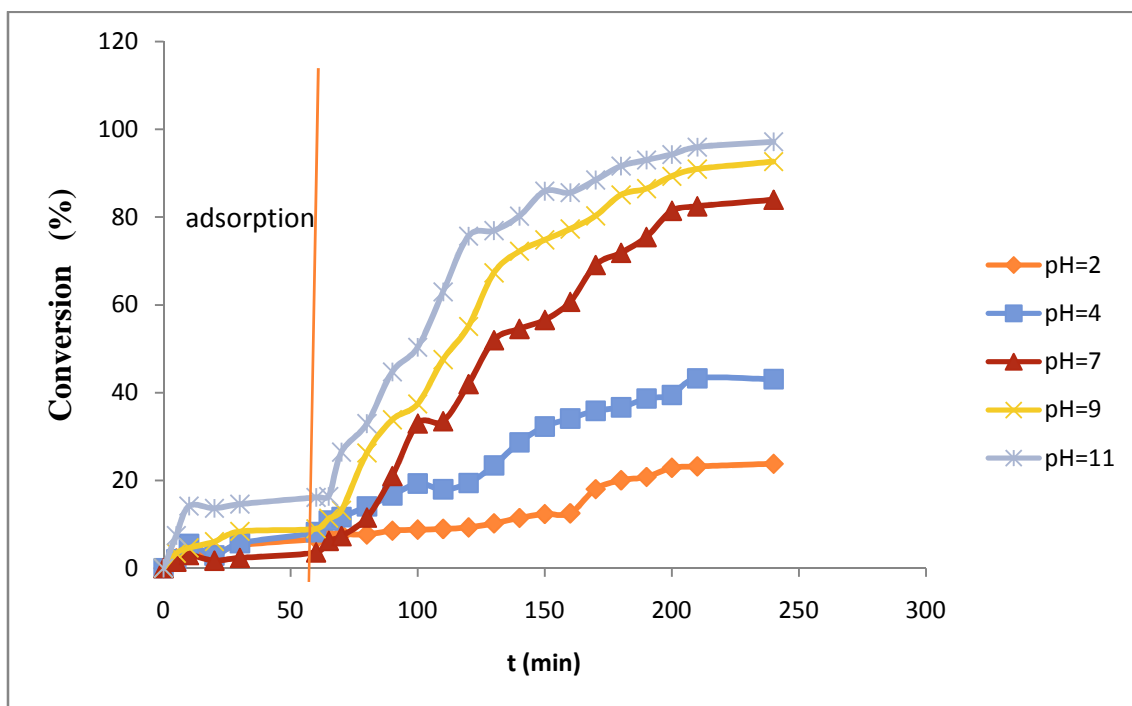


Figure 14 : Effet du pH initial sur le taux de photodégradation du BM.

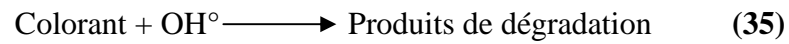
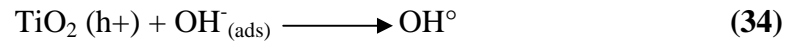
De cette figure, on constate que le taux de dégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du pH. La meilleure dégradation (98%) a été obtenue avec un pH de 11.

Comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface de photocatalyseur est moins importante en milieu acide à cause des forces de répulsion entre la surface de catalyseur et le colorant.



La plus grande efficacité de dégradation du colorant obtenue à pH alcalin (pH=11) est attribuée aux interactions électrostatiques attractives entre la surface du catalyseur négatif et le groupement positif du colorant cationique, ce qui conduit à une forte adsorption de ce dernier sur le catalyseur. La présence de grandes quantités d'ions OH^- sur la surface du

catalyseur ainsi que dans le milieu réactionnel favorise la formation des radicaux OH° , qui est largement connue comme étant la principale espèce oxydante responsable du processus de dégradation.



3.2.4. Effet de la température

L'influence de la température sur le taux de photodégradation du BM sur le photocatalyseur TiO_2 a été étudiée. Pour cela des expériences ont été réalisées à cinq températures différentes (5, 15, 25, 35 et 45°C). Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure (15).

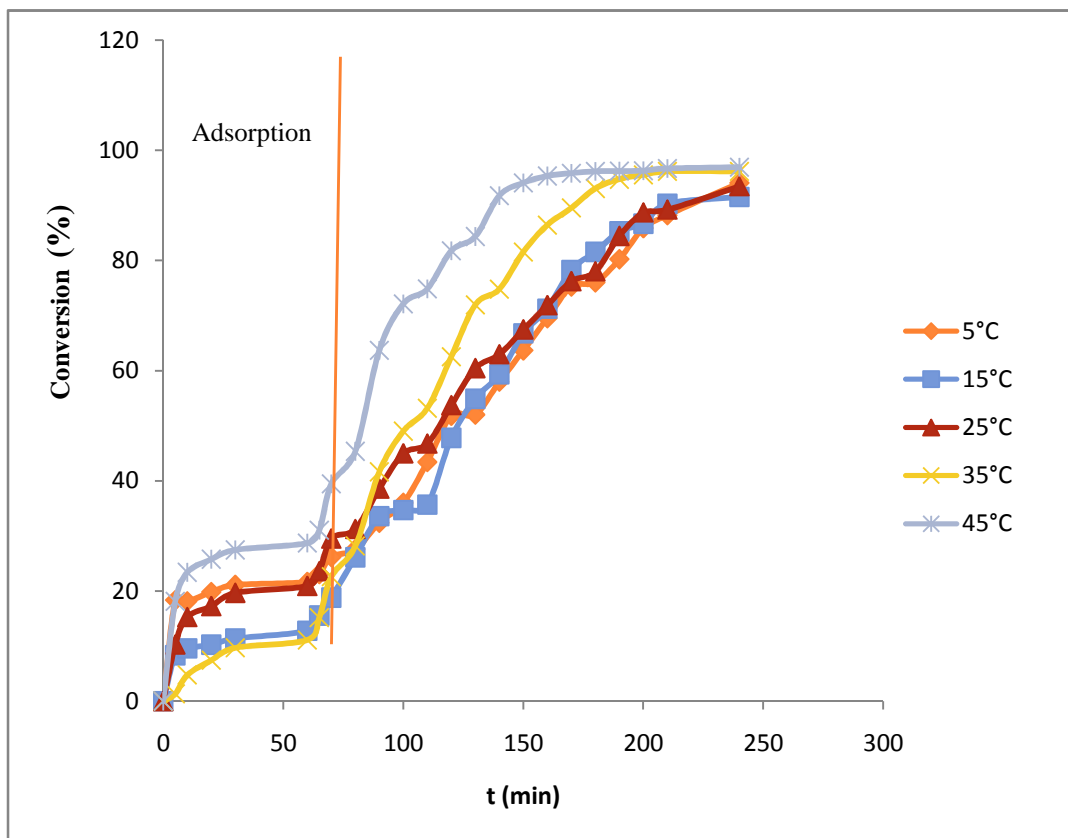


Figure 15 : Influence de la température sur le taux de photodégradation du BM.

D'après cette figure, on constate que la température n'a aucun effet sur la dégradation du bleu de méthylène. Le processus d'oxydation photocatalytique n'a pas exigé le chauffage car il est initié par l'activation photonique.

Conclusion

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales dont le $\text{pH} = 11$, $T = 25^\circ\text{C}$ et la masse de $\text{TiO}_2 = 1\text{g}$.

3.3. Effet de l'ajout de ZnO sur TiO_2 lors de la dégradation du BM

Dans cette étude, nous avons réalisé un mélange mécanique ZnO et TiO_2 avec une proportion 1/1, afin d'évaluer la contribution de ZnO sur les propriétés photocatalytiques de TiO_2 lors de la dégradation BM. A cet effet, une expérience a été réalisée dans les conditions optimales.

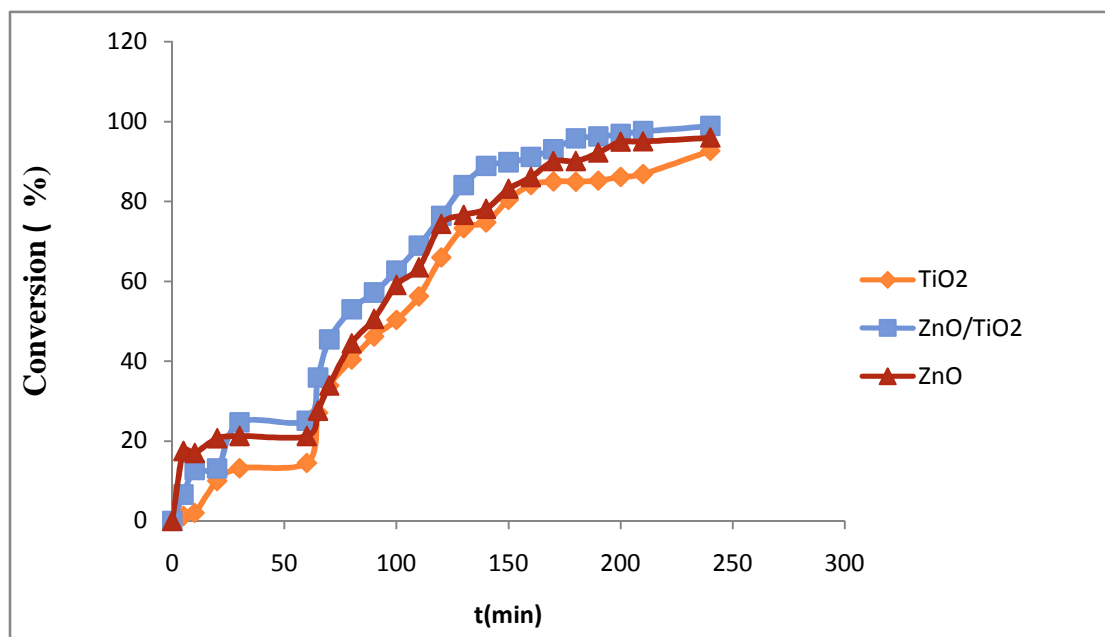


Figure 16: Influence de ZnO/ TiO_2 sur le taux de photodégradation du BM.

D'après la figure 16, on ne constate que l'évolution de taux de dégradation de BM en présence de ZnO/ TiO_2 est nettement meilleur en présence de TiO_2 ou ZnO seul. Ceci peut être expliqué par le fait que l'ajout d'une charge adéquate en ZnO augmente le taux de production des paires électrons / trous ce qui améliore le taux de dégradation. Toutefois l'ajout

d'une dose élevée en ZnO ou en TiO₂ diminue la pénétration de la lumière et par conséquent, réduit la vitesse de dégradation [3].

Par ailleurs, on constate que ZnO présente une meilleure activité photocatalytique par rapport au TiO₂, étant donné que la bande interdite de ZnO (3.17 eV) est plus importante que celle de TiO₂ (3.2 eV), par ce fait ZnO absorbe une quantité lumineuse plus importante donc il produit plus de radicaux OH° que le TiO₂.

3.4. Influence du support HY sur la photodégradation du BM

Dans cette partie, nous avons testé le TiO₂ supporté sur les zéolithes HY. Une série d'expériences a été réalisée dans les conditions optimales.

La figure 17 présente l'évolution de taux de dégradation de BM en présence de TiO₂ et TiO₂ / HY comme catalyseurs afin de comparer leurs performances.

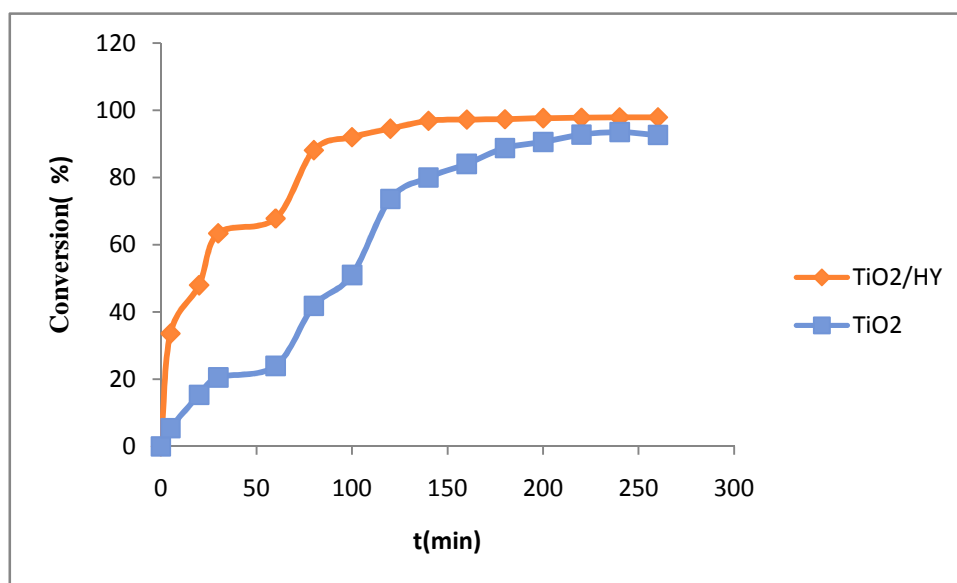


Figure 17 : Influence de TiO₂/ HY sur le taux de photodégradation du BM.

D'après cette figure on remarque que l'utilisation de TiO₂ seul sous la lumière UV a donné au bout de 240min un taux de dégradation en BM de 92%, par contre lors de l'utilisation TiO₂/ HY on a obtenu une dégradation de 98% au bout de 140 mn. La raison est que l'immobilisation du TiO₂ sur la zéolithe augmente sa capacité d'adsorption ce qui amène à une forte concentration en molécule de colorant autour des particules de TiO₂. D'autres parts la bonne dispersion de TiO₂ sur la surface de la zéolithe augmente les sites actifs autour

des molécules adsorbées, ce qui augmente l'interaction avec les espèces actives photo-produites et la dégradation devient plus rapide [4].

3.5. 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 :

$$v = \frac{-dC}{dt} = k_{app} C \quad (36)$$

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) ;

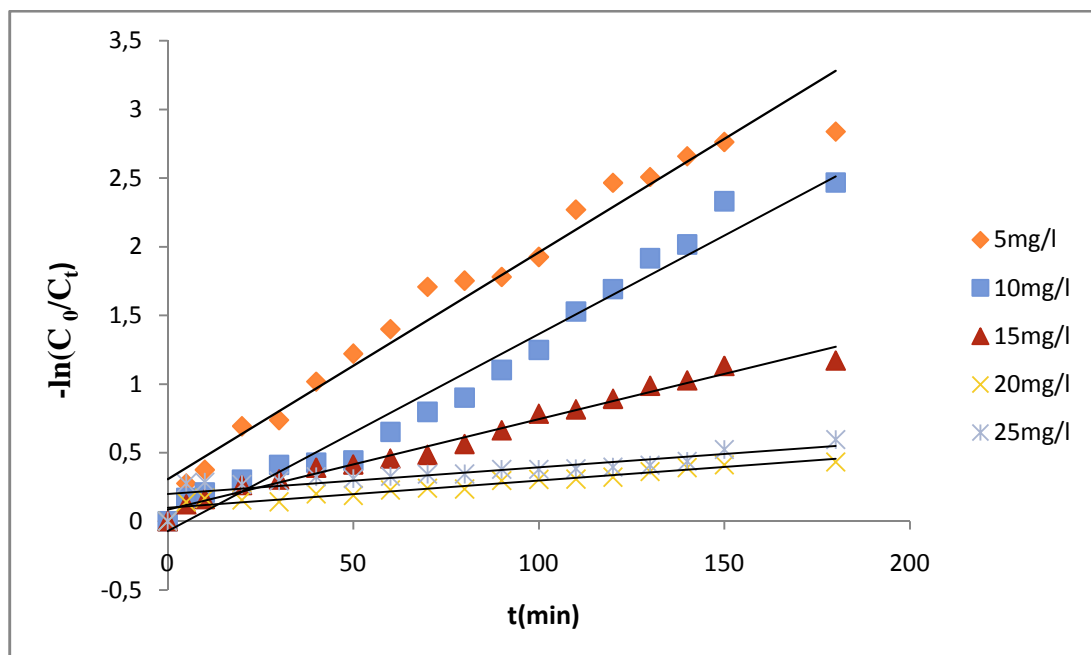
L'intégration de cette équation avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ conduit à l'équation suivante :

$$v = -\ln \frac{C}{C_0} = k_{app} t \quad (37)$$

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



Figures 18: Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM

Pour comprendre la cinétique de la réaction du colorant choisi, le modèle de premier ordre (équation 37) est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. La figure 18 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 premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de (figure 18) sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.

C_0 (mg/l)	K_{app} (min^{-1})	R^2
5	0,0165	0,9664
10	0,0143	0,9721
15	0,0066	0,9854
20	0,002	0,992
25	0,0019	0,9505

Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales (Tableau 8) 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.

Références bibliographiques

- [1] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, « Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂», *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (2003) 65–82.
- [2] L.Fangfei, J.Yinshan, « Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the Photocatalytic activity of TiO₂ », *Applied Surface Science* 252 (2005) 1410–1416.
- [3] S. Moradi, P. Aberoomand-Azar, S. Raeis-Farshid, « The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite », *Journal of Saudi Chemical Society* (2012).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination d'un colorant en phase aqueuse par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance du procédé photocatalytique. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties : la première a été consacrée à l'évaluation de l'effet des paramètres opératoires (concentration initiale du colorant, température, pH, concentration du catalyseur) sur la photodegradation du bleu de méthylène par le TiO₂ seul. La deuxième partie a été consacrée à la réalisation des tests avec un système ZnO-TiO₂ et TiO₂/zéolithes.

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

- La dégradation photocatalytique d'un colorant est corrélée à son adsorption sur le catalyseur ;
- Les meilleurs rendements de dégradation sont obtenus en présence de faibles concentrations en bleu de méthylène puisque le rendement passe de 94% à 32 % lorsque la concentration de la solution varie de 5 à 25 mg/L. L'utilisation du procédé photocatalytique en présence de TiO₂ est donc une méthode adaptée à la dégradation de polluants organiques présents en faibles concentrations dans les solutions aqueuses ;
- Le pH alcalin permet une meilleure dégradation dans notre colorant (97% pour un pH de 11) ;
- Le taux de dégradation du bleu de méthylène (BM) croît avec l'augmentation de la concentration en TiO₂ jusqu'à une valeur de 1g/L. le surdosage en TiO₂ n'améliore pas l'élimination du colorant. L'activité du photocatalyseur semble être limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules ;
- la cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, a montré que la vitesse de dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante.

- le catalyseur supporté sur la zéolithe présente une activité photocatalytique plus intéressante. La zéolithe augmente le pouvoir d'adsorption de TiO_2 et par conséquent l'activité catalytique.

Perspectives

Ce travail pourrait poursuivre dans plusieurs directions :

- Tester d'autres semi-conducteurs et des photocatalyseurs hybrides afin de comparer leurs taux de dégradation avec ceux obtenus avec le TiO_2 P 25 ;
- Tester des photocatalyseurs dopés permettant de réaliser la dégradation des polluants dans le visible afin de lever la contrainte liée au rayonnement UV ;
- Tester d'autres molécules de colorants récalcitrants ainsi que des mélanges ;
- Etudier la photodégradation des polluants issus des effluents industriels ;
- Etude d'un couplage photocatalyse –biologie pour la dégradation de ces polluants

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Cette revue bibliographique a pour but de donner quelque généralité et de donner un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet traité. Dans un premier temps, une présentation du contexte de l'étude, les différents procédés pour dégrader les molécules organiques. Enfin, une synthèse bibliographique est menée sur la dégradation des polluants organiques par des catalyseurs à base de TiO_2 .

Chapitre 2 : Partie expérimentale

Ce chapitre englobe la méthode de préparation des catalyseurs ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées pour déterminer leurs propriétés physicochimiques. La description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques sera aussi présentée.

Chapitre 3: Dégradation du Bleu de Méthylène

L'objectif de cette partie est d'étudier la réaction de photodégradation du bleu de méthylène. Ce chapitre est structuré en deux parties. La première sera consacrée à une étude de photodégradation du bleu de méthylène par le TiO_2 seul afin d'évaluer l'effet des différents paramètres opératoires (température, pH, Concentration initiale du colorant,) sur la réaction. Dans la deuxième partie, des tests photocatalytiques seront réalisés avec un système de deux semi-conducteurs ZnO-TiO_2 préparés par mélange mécanique avec rapport massique $\text{ZnO/TiO}_2 = 1$ afin de déterminer l'effet de ZnO . Le second système de type $\text{TiO}_2/\text{zéolithe}$ sera utilisé pour évaluer l'effet du support.

Résumé

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Parmi les procédés d'élimination de ces polluants, la photocatalyse d'oxydation à température ambiante représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques.

Notre étude porte sur la dégradation du bleu de méthylène (BM) par différents photocatalyseurs à savoir : TiO_2 , ZnO , $\text{TiO}_2/\text{zéolithe}$ et TiO_2/ZnO .

Les photocatalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques : DRX, IRTF, BET... L'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du polluant, le pH, la température et la dose de TiO_2 sur la dégradation photocatalytique du BM a été étudiée.

L'évaluation du taux de photodégradation a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les résultats obtenus montrent que les photocatalyseurs présentent une bonne dégradation de colorant et que le meilleur taux de dégradation est obtenu avec un milieu basique (pH=11), une teneur de TiO_2 de 1g et à température ambiante ($T=25^\circ\text{C}$)

L'application du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood montre que la dégradation de bleu de méthylène suit parfaitement une cinétique de premier ordre.

Mots clés: Dégradation photocatalytique, TiO_2 supporté, zéolithes, UV, colorants