



Mémoire de Master

Présenté par :

- Chahboune Yacine
- Benatia Dalila

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Elimination d'un polluant organique par photo-dégradation catalytique en présence de TiO_2 dopé

Soutenu le : 01/07/2019

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom | Département d'affiliation | Qualité |
|----------------------------------|---------------------------|--------------|
| M ^{me} Touati Djahida | Chimie | Présidente |
| M ^{me} Meddouri Melaaz | Chimie | Examinatrice |
| M ^{me} Ait Braham Laila | Chimie | Encadreur |
| M ^{me} Rabhi Souhila | Chimie | Co-encadreur |

2018-2019

Remerciements

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

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

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

*Nous remercions aussi la doctorante Mme RABHI Souhila nous avoir dirigé dans nos
recherches, pour tout son support et les orientations durant toute la réalisation de ce mémoire
par ses conseils qui m'ont appris la patience.*

*Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir examiné et évalué notre modeste
travail.*

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

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

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents : Papa Kamel et ma mère Zahra qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail, car je suis fière d'avoir des tels parents.

A mes chers frères, Chafaa, Hamza, et Samir et sa petite famille.

A mes chères sœurs Sabrina, Nassira, leurs enfants et à les maris de mes sœurs Bilal et Sofiane.

A toute ma famille grande et petite sans exception.

A tous mes amis en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

Le meilleur pour la fin, merci "Zakaria" mon cher mari.

Dalila



Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, c'est grâce à eux que je suis là, et grâce à eux que je serais loin. Vous resterez à tout jamais dans mon cœur.

Mon frère, mes sœurs, tout membres de ma famille. A tous ceux qui m'ont aidé ils se reconnaîtront.

A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail.

Merci à tous !

YACINE ...

Liste des abréviations

BM : Bleu de Méthyle

BV : Bande de valence

C : La vitesse de la lumière

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

c : La concentration des espèces absorbantes

CAG : Charbon actif granulaire

CI : Color index

CAS : Chemical abstract service

COV : Composés organiques volatiles

e⁻ : Electron

E_g : Energie de gap

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

GRL : Rouge Asucryl

h : La constante de Planck

h⁺ : Trou

I : Intensité lumineuse transmise

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

K_1 : Constant de vitesse de premier ordre

K_2 : Constant de vitesse de second ordre

MEB : Le Microscopie Electronique à Balayage

pH : Le potentiel d'hydrogène

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

PIE : Point isoélectrique

POA : Procédés d'oxydation avancés

PVC : Polychlorure de Vinyle

t : Temps

THM : Trihalométhan

T% : Taux d'élimination d'un colorant

TiO_2 : Dioxyde de titane

E° : Potentiel standard

ε : Constante d'extinction molaire

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

Γ : Nombre d'onde.

Liste des figures

Partie I : Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Circulation des polluants entre les trois compartiments de l'environnement | 07 |
| Figure I.2 : Structure chimique d'un colorant azoïque | 09 |
| Figure I.3 : Structure chimique d'un colorant anthraquinonique | 09 |
| Figure I.4 : Structure chimique d'un colorant indigoïde | 10 |
| Figure I.5 : Structure chimique d'un colorant xanthène | 10 |
| Figure I.6 : Structure chimique d'un colorant phthalocyanine | 10 |
| Figure I.7 : Structure chimique d'un colorant nitré et nitrosé | 11 |
| Figure I.8 : Structure chimique d'un colorant triphénylméthane | 11 |
| Figure I.9 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ | 20 |
| Figure I.10: Le principe de la photo catalyse hétérogène | 22 |
| Figure I.11 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre | 25 |

Partie II : Études expérimental

| | |
|--|----|
| Figure II.1: La poudre de Dioxyde de titane | 31 |
| Figure II.2: Structures cristallographiques de différentes phases du TiO_2 : le rutile, la brookite et l'anatase | 32 |
| Figure II.3: Champ d'application du dioxyde de titane | 33 |
| Figure : II.4: Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl (GRL) | 34 |
| Figure II.5 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre | 35 |
| Figure II.6: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (h,k,l) | 37 |

| | |
|---|----|
| Figure II.7: Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide | 38 |
| Figure II.8: Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique..... | 39 |
| Figure II.9: Détermination de la longueur d'onde maximale de colorant(GRL)..... | 40 |
| Figure II.10: Présentation des courbes d'étalonnages..... | 40 |
| Figure II.11 : Spectre IRTF des catalyseurs (Sr-TiO ₂)..... | 42 |
| Figure II. 12: Micrographie MEB de dioxyde de titane (TiO ₂) | 44 |
| Figure II.13: Micrographie MEB de TiO ₂ dopé par Sr | 44 |
| Figure II.14 : Les spectres DRX du TiO ₂ et Sr-TiO ₂ (2%) | 45 |
| Figure II.15 : Effet de dopage du catalyseur sur la photo dégradation du colorant GRL. C ₀ =10 mg /L ,1 heure de calcination à T=850°C..... | 46 |
| Figure II.16 : Effet de la masse du catalyseur sur le taux de dégradation du GRL (C _{0 colorant} =10mg.L ⁻¹ , pH=6) | 49 |
| Figure II.17 : Effet du PH initial sur la photo dégradation du colorant GRL. C ₀ =10 mg /L | 48 |
| Figure II.18: Effet de la concentration initiale en GRL sur la photo-dégradation (pH=6, M _{TiO₂} =0.375g, catalyseur Sr-TiO ₂ 2%) | 50 |
| Figure II.19: Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour le GRL | 51 |
| Figure II.20: Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations de la solution de GRL..... | 52 |
| Figure II.21: Influence des ions nitrates (NO ₃ ⁻) sur la photo-dégradation du GRL par TiO ₂ | 54 |
| Figure II.22: Influence des ions NO ₃ ⁻ sur la constante de cinétique de photo-dégradation du polluant (GRL) par TiO ₂ dopé. | 55 |
| Figure II.23 : variations dans les conditions optimales du spectre de dégradation du colorant GRL en fonction de la durée de l'expérience de photo dégradation | 56 |

Liste des tableaux

Partie I : Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique | 04 |
| Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et intensité auxochromes, classés par croissante ... | 08 |
| Tableau I-3: principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres utilisation..... | 12 |
| Tableau I-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile..... | 15 |
| Tableau I.5: Procédés d'Oxydation Avancés..... | 18 |
| Tableau I.6 : Potentiel standard d'oxydation de certaines espèces oxydantes | 20 |

Partie II : Études expérimental

| | |
|---|----|
| Tableau II.1 : Les principales propriétés physico-chimique de l'adsorbant chimique le dioxyde de titane (TiO ₂)..... | 31 |
| Tableau II.2 : caractéristiques des phases anatase – rutile..... | 33 |
| Tableau II.3: Les caractéristiques de colorant le Rouge Asucryl (GRL) | 34 |
| Tableau II.4: Evolution de la concentration en fonction de l'absorption | 41 |
| Tableau II.5: Représentation les taux de dégradations des différents catalyseurs dopés à t=120min | 47 |
| Tableau II.6 : Constantes de vitesse k ₂ et les coefficients de corrélation (R ²) des droites obtenues pour les différentes concentrations de la solution de GRL..... | 53 |

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Partie I Synthèse Bibliographique

Chapitre I: La pollution de l'eau et méthodes de traitements

I.1. La pollution de l'eau 03

I.2. Les origines de la pollution de l'eau 04

I.2.1. Les déchets biodégradables 04

I.2.2. Les substances nutritives des plantes 05

I.2.3. La chaleur 05

I.2.4. Le dépôt des sédiments 05

I.2.5. Des produits toxiques et dangereux 05

I.2.6. Des polluants radioactifs 06

I.2.7. Produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels 06

I.3. Procédés de dégradation des polluants organiques 06

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Définition 08

II.2. Classification des colorants 08

II.2.1. Classification selon la composition chimique 09

II.2.1.1. Les colorants azoïques 09

II.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques 09

Sommaire

| | |
|--|----|
| II.2.1.3. Les colorants indigoïdes..... | 10 |
| II.2.1.4. Les colorants xanthènes | 10 |
| II.2.1.5. Les phtalocyanines | 10 |
| II.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés | 10 |
| II.2.1.7. Les colorants triphénylméthanes..... | 11 |
| II.2.2. Classification selon l'usage et méthodes d'application..... | 11 |
| II.3. Utilisation et application des colorants | 13 |
| II.4. La toxicité des colorants..... | 13 |
| II.5. Nécessité de traiter les effluents textiles | 13 |
| II.5.1. Les dangers à cours terme | 13 |
| II.5.1.1. Eutrophisation | 13 |
| II.5.1.2. Sous-oxygénation | 14 |
| II.5.1.3. Couleur, turbidité, odeur | 14 |
| II.5.2. Les dangers à long terme..... | 14 |
| II.5.2.1. La persistance | 14 |
| II.5.2.2. Bioaccumulation..... | 14 |
| II.5.2.3. Cancer..... | 15 |
| II.5.2.4. Sous produits de chloration | 15 |
| II.6. Les procédés d'élimination des colorants textiles dans les eaux usées..... | 15 |
| II.6.1. Procédé physique..... | 16 |
| II.6.2. Procédé chimique | 16 |
| II.6.3. Procédé biologique | 17 |

Sommaire

Chapitre III : la photo-catalyse hétérogène et les procédés d'oxydation avancée

| | |
|--|----|
| III.1. Le procédé d'oxydation avancée | 18 |
| III.2. Définition de la photo dégradation | 20 |
| III.2.1. La photo dégradation direct | 20 |
| III.2.2. La photo dégradation indirecte | 21 |
| III.3. La photo-catalyse hétérogène | 21 |
| III.3.1. Le Principe | 21 |
| III.3.2.Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène | 23 |
| III.3.2.1. Influence de la concentration en catalyseur | 23 |
| III.3.2.2. Influence de la concentration du polluant..... | 23 |
| III.3.2.3. Influence du pH..... | 25 |
| III.3.2.4. Influence de la structure cristalline | 26 |
| III.3.2.5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules | 27 |
| III.3.2.6. Influence de la composition ionique | 27 |
| III.3.2.7. Influence de l'oxygène dissous | 27 |
| III.3.2.8. Influence de la température..... | 27 |
| III.4. Les inconvénients et les Avantages de la photo-catalyse | 28 |
| III.4.1. Les Avantages de la photo-catalyse..... | 28 |
| III.4.2.Les inconvénients de la photo-catalyse | 28 |
| Conclusion | 28 |

Sommaire

Partie II : Etude Expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

| | |
|---|----|
| I.1. Matériels et les produits chimiques utilisés..... | 30 |
| I.1.1. matériels utilisées | 30 |
| I.1.2.Les produits chimiques utilisées..... | 30 |
| I.3.Caractérisation du catalyseur..... | 34 |
| I.3.1.Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible..... | 34 |
| I.3.2.Analyse par diffraction des Rayons X (DRX)..... | 36 |
| I.3.3.Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 37 |
| I.3.4.Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) | 38 |
| I.4. Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique..... | 39 |
| I.5.Méthode de synthèse des catalyseurs | 39 |
| I.6.Détermination de λ_{max} | 40 |
| I.7.Courbes d'étalonnages | 40 |
| I.8. Détermination du taux d'élimination..... | 41 |

Chapitre II : Résultats et Discussions

| | |
|---|----|
| II.1. Caractérisation physico-chimique des photo-catalyseurs | 42 |
| II.1.1 : Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier | 42 |
| II.1.2: Analyse par le Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 43 |
| II.1.3: Analyse par la Diffraction des Rayons X (DRX) | 45 |
| II.2: Etude de l'influence de quelques paramètres sur la dégradation du colorant..... | 45 |
| II.2.1: Influence du dopage des catalyseurs | 46 |
| II.2.2: Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de GRL | 47 |
| II.2.3: Influence de la masse du catalyseur Sr-TiO ₂ | 48 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| II.2.4: Influence de la concentration initiale de colorant sur la photo-dégradation en présence de catalyseur TiO_2 | 50 |
| II.2.4.1. Détermination de l'ordre cinétique de la réaction de décoloration du colorant | 51 |
| II.2.5: Influence de la composition ionique de la solution sur la photo-dégradation du colorant..... | 53 |
| II.3. Evaluation de la dégradation de la solution en fonction de la durée d'irradiation | 55 |



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément centrale de tous les processus socioéconomique quelque soit le degré de développement de la société, l'augmentation des activités agro-industriel engendre une pression grandissante sur les réserves d'eau douce de la planète.

Souvent, les substances organiques contenues dans les eaux usées difficilement biodégradable, et le manque ou l'insuffisance de système de traitement mènent à leur accumulation dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique major, tous les pays de monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce pour protéger l'environnement et la santé humaine. Actuellement la protection de l'environnement et de la santé publique exige une attention particulière aux activités industrielles qui représente une source de pollution très importante, en raison des procédés de fabrication et transformation des matières premières en produits finis, ces activités génératrices de pollution courant les domaines suivants : l'agro-alimentaire, la transformation des papiers, les matériaux de construction, cosmétique, produits pharmaceutiques et le textile. [1]

Le choix de la photo-catalyse apparue dans les années 1970, représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution de l'eau, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaire et moins toxique.

Le principe repose sur l'adsorption par un semi-conducteur d'une radiation lumineuse d'énergie supérieur à la bande interdite du semi-conducteur .Cette adsorption engendre l'excitation d'un électron de la bonde de valence vers la bonde de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou <<trou>> dans la bonde de valence, conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis à vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène. Il s'agit d'un procède à large spectre d'application et dont les principaux avantages sont : un faible cout, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation énergie, la réalisation à température ambiante, la grande variété de polluants dégradables et la grande efficacité de minéralisation des polluants [2,3] avec l'utilisation des différents matériaux semi- conducteur comme catalyseurs.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité de Sr-TiO₂ comme catalyseur pour l'élimination d'un colorant textile Rouge Asucryl (GRL) en milieu aqueux par le procédé photo-catalytique on suivant le taux de dégradation du colorant en fonction de quelque paramètres physico-chimique tels que le pH du milieu réactionnel et la concentration du polluant en solution.

Ce travail est composé de deux parties principales :

- La première partie c'est la synthèse bibliographique qui est répartie en trois chapitres :

I. Le premier chapitre donne des généralités sur la pollution de l'eau.

II. Le deuxième chapitre résume la synthèse bibliographique des colorants.

III. Le troisième chapitre décrit les procédés d'oxydation avancée et la photo-catalyse hétérogène.

- La deuxième partie est une présentation du matériel et méthodes et protocoles expérimentaux utilisés ainsi que les résultats de notre travail et leurs discussions.

Le mémoire est achevé par une conclusion générale résumant tous les points et les résultats obtenus.



Partie I :

Synthèse

Bibliographique

Chapitre I

Introduction :

Au cours du siècle dernier, le développement rapide de l'industrie a conduit à la production de milliers de substances chimiques. En raison de leurs nombreux avantages dans le domaine agricole, la santé publique, le développement technologique, leur utilisation devient intensive et leurs conséquences sur l'environnement ont commencé à être observées [4].

Dans cette partie, nous allons présenter une synthèse bibliographique, contenant trois chapitres :

Le premier c'est des généralités sur la pollution des eaux et leurs origines ; un intérêt a été donné ensuite pour les polluants organiques et les risques qu'ils engendrent sur l'environnement, la santé humaine et les écosystèmes.

Le second ; consacré à une étude sur les colorants textiles et leur impact Environnementale et les techniques utilisées pour leur élimination des eaux, attendu qu'ils sont connus comme des produits réfractaires et qui peuvent devenir toxiques après leur décomposition dans la nature

Le dernier chapitre concerne l'étude de la photo-dégradation et leur avantages et désavantages sur les colorants, ainsi que les différents procédés d'oxydation avancée «POA» qui servent à l'élimination des colorants et des matières toxiques.

Chapitre I : La pollution de l'eau et méthodes de traitements.**I.1. La pollution de l'eau :**

Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée, chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie est retournée à la nature sous forme d'eau usée [5]. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture [6]. Les évaluations effectuées dans ce cadre portent notamment sur :

- La nature et le niveau de la pollution de l'eau douce qui sont étroitement liés au développement socio-économique;
- Les polluants les plus fréquents qui sont l'ensemble des matières organiques contenues dans les eaux usées domestiques, les déchets urbains et les effluents agro-industriels.

La lutte contre cette pollution est d'autant plus difficile car elle est diluée dans l'eau et souvent invisible et que certains toxiques infiltrés dans le sol ne produisent souvent leur effet qu'à long terme et que de nombreux polluants agissent en synergies complexes. Tableau I.1 regroupe les origines et la nature de différentes sources de pollution du milieu aquatique.

Tableau I.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique [7].

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

I.2. Les origines de la pollution de l'eau :

La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même. Par contre, la plupart du temps se sont les actions humaines qui polluent l'eau.

Quelques origines de la pollution de l'eau sont les suivants [8]:

I.2.1. Les déchets biodégradables

Venant principalement des humains et les déchets d'animaux. Lorsque ces déchets coulent dans l'eau ils fourniront de l'énergie (carbone organique) aux bactéries présentes dans l'eau. Le carbone organique est converti en dioxyde de carbone qui peut causer la pollution atmosphérique et les pluies acides. S'il y a beaucoup de matières organiques dans l'eau, les

bactéries qui consomment de l'oxygène se multiplieront rapidement. Ils consommeront tout l'oxygène et détruiront la vie aquatique [8].

I.2.2. Les substances nutritives des plantes :

Comme le phosphate et le nitrate couleront dans l'eau par les déchets, l'écoulement, l'engrais et le bétail. Le phosphate et le nitrate sont aussi trouvés dans les déchets industriels. Même si ces produits chimiques sont naturels, 80% du nitrate et 75% du phosphate présent dans l'eau viennent des gestes humains. Lorsqu'il y a trop d'azote ou de phosphore dans l'eau, les algues commencent à se développer. Lorsque les algues se développent, l'eau peut devenir verte, embrouillée, gluante et avoir une odeur désagréable. Il y aura des mauvaises herbes et des bactéries se développeront [8].

I.2.3. La chaleur :

L'oxygène dissous diminue lorsque la température de l'eau augmente. La pollution thermique peut être déclenché naturellement comme des sources d'eaux chaudes et des étangs peu profond l'été ou par l'homme comme des déversements d'eau qui a été utilisée pour le refroidissement. Les poissons et les plantes demandent une certaine température et un certain taux d'oxygène pour survivre et c'est pour cette raison que la pollution thermique réduit très sérieusement la diversité de la vie aquatique dans l'eau [8].

I.2.4. Le dépôt des sédiments :

Le dépôt de sédiment est une source commune de la pollution de l'eau qui consiste en des matières minérales ou organiques qui sont soit lavés ou transportés par le vent dans des sources d'eau. La pollution par le dépôt de sédiment est difficile à identifier car il provient de source non-précise comme la construction agricole, le bétail, les inondations et les écoulements provenant de la ville. Les dépôts de sédiments causent de grands problèmes comme boucher les systèmes d'eaux municipaux, détruire la vie aquatique et embrouiller l'eau qui peut causer la pollution thermique car lorsqu'elle est embrouillée elle absorbe plus rapidement les radiations solaires [8].

I.2.5. Des produits toxiques et dangereux :

La plupart de ces produits sont fait par l'action de l'homme comme les déversements industriels et les fuites de pétroles, les écoulements provenant des routes pavées et des pesticides, aussi l'utilisation domestique de produits chimiques peut contribuer à la pollution

chimique comme des nettoyeurs ménagers, des teintures, et des solvants sont aussi toxiques. Par exemple, une goutte d'huile de moteur utilisée peut polluer 25 litres d'eau [8].

I.2.6. Des polluants radioactifs :

Provenant des déversements d'eaux usées d'usines, des hôpitaux et des mines d'uranium. Ces polluants peuvent aussi venir d'isotopes naturels comme le radon. Les polluants radioactifs sont très dangereux et peuvent prendre des milliers d'années avant de ne plus être dangereux pour l'environnement [8].

I.2.7. Produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels :

Y compris les médicaments, les lotions et les savons qui sont retrouvés de plus en plus dans les lacs et rivières, ils agissent comme hormone destructeur lorsqu'il est trouvé dans l'eau [8].

I.3. Procédés de dégradation des polluants organiques :

Il s'agit principalement des techniques qui permettent le transfert du polluant d'un milieu à un autre qui peut être en général soit un adsorbant, une membrane,... Ainsi le polluant est concentré puis amené à être incinéré ou bien mis en décharge.

La première technique est de la filtration membranaires notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse, l'adsorption (charbon actif, alumine activée...), la coagulation et floculation.

La deuxième technique est basée sur la biotransformation microbienne des polluants. On note l'utilisation des bactéries, les champignons, la phytoremediation. De plus, cette technique génère des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

La troisième technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydante comme l' O_3 , H_2O_2 , O_2 , OH° ... Ces espèces chimiques sont capable de dégrader jusqu'au stade de la minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des polluants organiques. Divers procédés ont été alors utilisées pour le traitement des polluants organiques tel que l'ozonation, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , l'électro-fenton, les procédés plasma [9].

La figure I.1 présente la Circulation des polluants entre les trois compartiments de l'environnement.

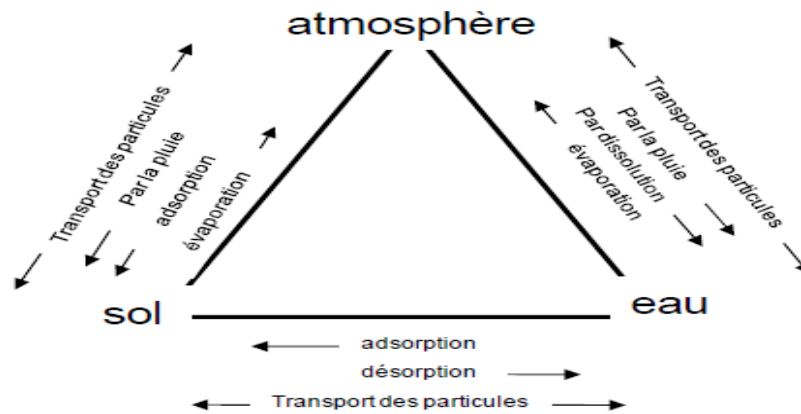


Figure I.1 : Circulation des polluants entre les trois compartiments de l'environnement.

Chapitre II

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1. Définition :

Un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter. En chimie, le groupement d'atomes dont l'adsorption lumineuse cause la couleur s'appelle un **chromophore**. Un colorant soluble se désigne comme teinture, sinon c'est un **pigment**.

- Pigment : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats ;
- Chromophore : responsable de la production de la couleur.

II.2. Classification des colorants :

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des Liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [10]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-2 [11].

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

| groupes chromophores | Groupe auxochromes |
|------------------------------------|--|
| Azo (-N=N-) | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-NO ou -N-OH) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyl (=C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyl (-C=C-) | Hydroxyl (-HO) |
| Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) | Alkoxy (-OR) |
| Sulfure (>C=S) | Groupes donneurs d'électrons |

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

II.2.1. Classification selon la composition chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [11] (tableau I.2).

II.2.1.1. Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe Fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatique liés par un groupe chromophore Azo, figure I.2.

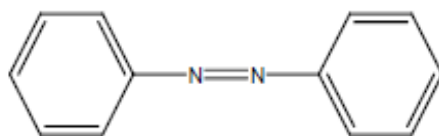


Figure I.2 : Structure chimique d'un colorant azoïque.

II.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine, figure I-3.

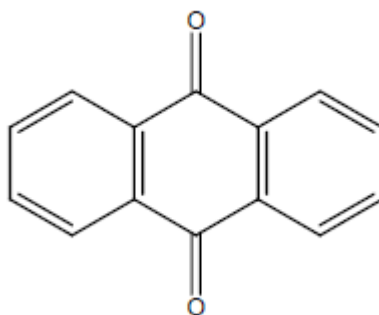


Figure I.3 : Structure chimique d'un colorant anthraquinonique.

II.2.1.3. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise, figure I.4

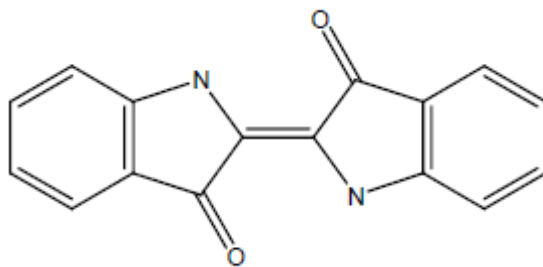


Figure I.4 : Structure chimique d'un colorant indigoïde.

II.2.1.4. Les colorants xanthènes :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie, figure I.5.

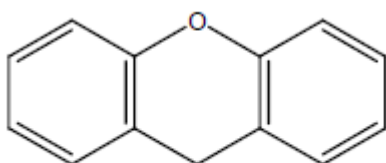


Figure I.5 : Structure chimique d'un colorant xanthène.

II.2.1.5. Les phthalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.), figure I.6.

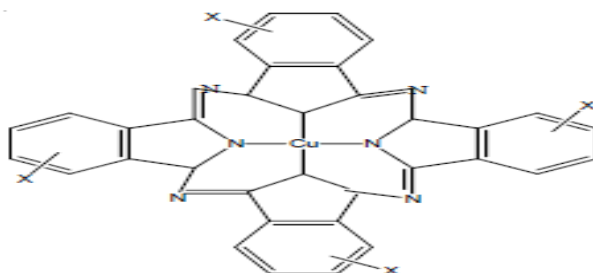


Figure I.6 : Structure chimique d'un colorant phthalocyanine.

II.2.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur

structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés), figure I.7.

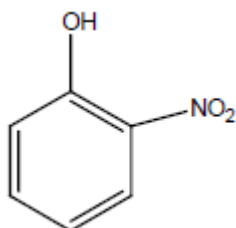


Figure I.7 : Structure chimique d'un colorant nitré et nitrosé.

II.2.1.7. Les colorants triphénylméthanés :

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes, figure I.8.

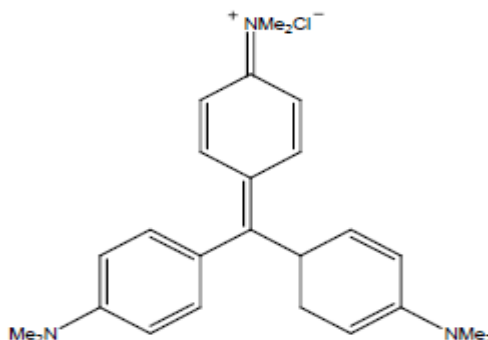


Figure I.8 : Structure chimique d'un colorant triphénylméthane.

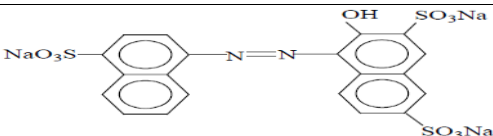
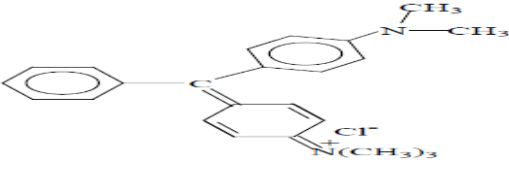
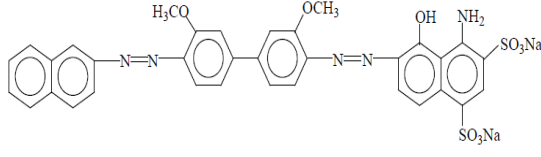

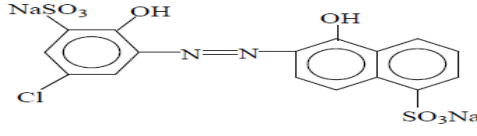
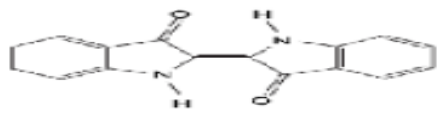
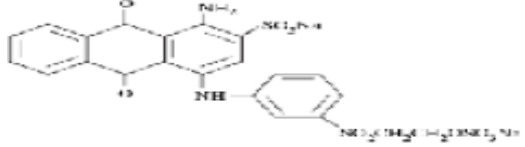
II.2.2. Classification selon l'usage et méthodes d'application :

Appelé aussi la classification tinctorial, elle permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ces domaines d'utilisations et ces propriétés, Ainsi il renseigné sur sa solubilités, son affinité pour tel fibres ou matériaux, la nature de sa fixation, etc. la confidentialité de la composition chimique peut être préservé. Elle comprend trois éléments :

- Le nom génétique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Colour Index.

Du point de vue tinctorial les colorants peuvent se ranger en deux catégories : solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau. [12,13]; les principales classe d'application sont résumé dans le tableau I.3.

Tableau I-3: principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres utilisation [14,15].

| Classe tinctoriale | Affinité pour les fibres et autre utilisations | Nature chimique | Exemples |
|---------------------|---|--|--|
| Colorant acides | Nylon, la laine, la soie le papier et le cuir. | Azoïques, anthraquinone triphénylméthanes, nitro et Nitroso |  |
| Colorants basique | Papiers, acétylique polyester, encre. | Diphenylmethanes, triarylmethanes cyanines, azoïques, xanthenes, oxazines et anthraquinone |  |
| Colorants direct | Coton, nylon, la viscose, le lin, le cuir, la soie et les fibres polyamides. | azoïques, stilbéniques, Oxazines ou phtalocyanines. |  |
| Colorants dispersés | le polyester, fibres cellulaires (acétate et triacétate) les fibres de polyamides et d'acrylique. | Azoïques, anthraquinoniques, nitro et naphthoquinone. |  |
| Colorants mordant | Fibres polyamide, laine. | Azoïques et anthraquinoniques |  |
| Colorants cuve | Fibres cellulosiques | Anthraquinoniques et indigoïdes |  |
| Colorants réactifs | Fibres cellulosiques coton, lin, laine, soie et certains polyamides | Azoïques anthraquinoniques, phtalocyanines oxazines. |  |

II.3. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [10] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles

II.4. La toxicité des colorants :

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [16].

II.5. Nécessité de traiter les effluents textiles :

Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

II.5.1. Les dangers à court terme :

II.5.1.1. Eutrophisation :

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

II.5.1.2. Sous-oxygénation :

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [17] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

II.5.1.3. Couleur, turbidité, odeur :

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [18], ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.5.2. Les dangers à long terme :

II.5.2.1. La persistance :

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [19]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

II.5.2.2. Bioaccumulation :

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

II.5.2.3. Cancer :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [18]. Leur effet cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [20], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [21].

II.5.2.4. Sous-produits de chloration :

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [21]. Pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L⁻¹. Ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [22].

II.6. Les procédés d'élimination des colorants textiles dans les eaux usées :

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le **tableau I-4** résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile [23].

Tableau I-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile

| Classe de Colorant | Fibre utilisée | Degré de fixation(%) | Pertes dans l'effluent (%) |
|--------------------|----------------|----------------------|----------------------------|
| Acide | Polyamide | 80 - 95 | 5 - 20 |
| Basique | Acrylique | 95 -100 | 0 -5 |
| De cuve | Cellulose | 80-95 | 5 -20 |
| Direct | Cellulose | 70-95 | 5 -30 |
| Dispersé | Synthétique | 90 – 100 | 0 – 10 |
| Réactif | Cellulose | 50 – 90 | 10 – 50 |
| Soufre | Cellulose | 60 – 90 | 10 – 40 |
| Métallifère | Laine | 90 – 98 | 2 – 10 |

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation,

floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutées dans les sections qui :

II.6.1. Procédé physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

II.6.2. Procédé chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

- Cl₂ : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;

- O₂ : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi ;

- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques ;

- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée

II.6.3. Procédé biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Chapitre III

Chapitre III : La photo-catalyse hétérogène et les procédés d'oxydation avancée.

Introduction :

Dans cette partie, nous allons regroupant le principe et les facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène, et les procédés d'oxydation avancée.

La photo-catalyse est également utilisée pour le traitement des eaux et a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement est aussi utilisée pour le traitement du cancer la production et la synthèse de composés organiques [24].

III.1. Le procédé d'oxydation avancée :

Les POA sont un groupe de procédés physicochimiques utilisés pour le traitement d'effluents gazeux et aqueux, car ils produisent des transformations profondes dans la structure chimique des polluants organiques. Les POA peuvent transformer aussi des polluants toxiques qui contiennent des ions métalliques ou peuvent être utilisés pour la récupération de métaux nobles. Les procédés d'oxydation avancés permettent même la désinfection, à travers la destruction de bactéries et de virus. Ils peuvent être utilisés seuls ou combinés (entre-deux ou avec des méthodes conventionnelles) pour traiter des effluents gazeux ou aqueux.

Les POA sont des procédés conduisant à la génération transitoire d'espèces ayant un grand pouvoir oxydant, principalement des radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Ce radical, qui est très efficace pour l'oxydation de polluants organiques, peut être produit par des méthodes photochimiques ou non photochimiques. Certains POA, comme la photo-catalyse hétérogène, la radiolyse et d'autres techniques avancées utilisent des réducteurs chimiques qui permettent de transformer des polluants toxiques très stables et peu sensibles à l'oxydation (ions métalliques ou composés halogène [25]. Le tableau I.5 : rassemble les différents POA, groupés selon l'utilisation ou pas d'une irradiation.

Le tableau I.5 : Procédés d'Oxydation Avancés [26].

| Procédés non photochimiques | Procédés photochimiques |
|---|--|
| Ozonation en présence de H_2O_2 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) | UV / H_2O_2 |
| Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) | UV / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ |
| Oxydation Electrochimique | Photo-Fenton |
| Radiolyse γ | Photo-catalyse hétérogène |
| Ultrason | Photolyse de l'eau |
| Electro-Fenton | Sonophotocatalyse |

D'autres technologies peuvent être aussi incluses dans les POA, comme par exemple : le traitement utilisant des barrières perméables réactives de fer métallique (Fe de valence zéro) et l'oxydation en présence de K_2FeO_4 (Fe(IV)). Les avantages des procédés avancés d'oxydations sont les suivants [25] :

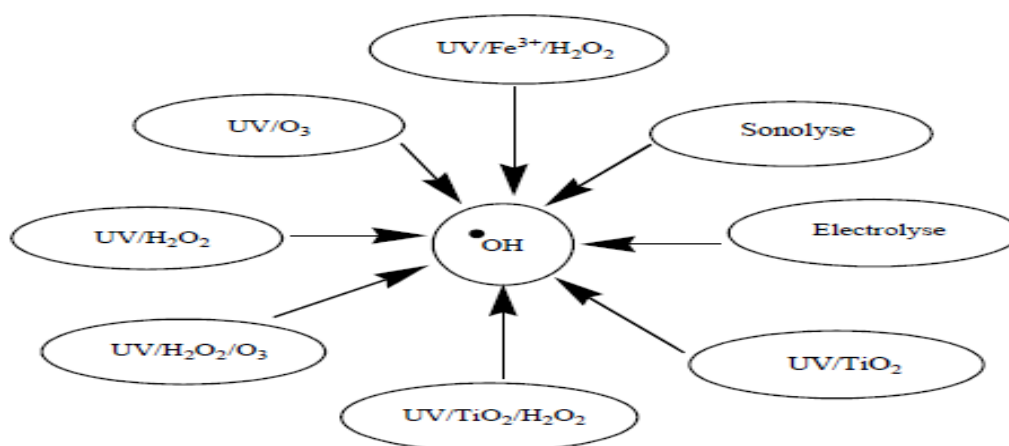
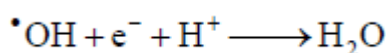
- Ils peuvent changer l'état d'un polluant, comme dans le cas de traitement avec le charbon actif, où le polluant est adsorbé et n'est plus dans l'effluent.
- En général, il est possible d'atteindre une minéralisation totale du polluant, contrairement aux technologies conventionnelles (principalement biologiques), qui n'arrivent pas à oxyder complètement la matière organique (sans utiliser de puissants oxydants).
- Ils ne produisent pas des boues qui requièrent un traitement additionnel.
- Ils sont très utiles pour diminuer la concentration des composés produits par l'application de prétraitements tels que la désinfection.
- Dans beaucoup de cas, ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes (par exemple, l'incinération)
- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets sur la santé.

L'efficacité de ces techniques est due au fait que les POA possèdent une plus grande efficacité thermodynamique et une grande vitesse d'oxydation grâce à la participation d'espèces radicalaires, principalement le radical $HO\bullet$. Cette espèce possède la capacité d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et de réagir entre 10^6 à 10^{12} fois plus vite que des oxydants alternatifs comme le O_3 . Le tableau I.6 montre qu'après le fluor, le $HO\bullet$ est l'oxydant le plus puissant. Le **tableau I.6** représente le Potentiel standard d'oxydation de certaines espèces oxydantes.

Tableau I.6 : Potentiel standard d'oxydation de certaines espèces oxydantes [27].

| Oxydants | E° (V)/ENH a 25 °C |
|---|--------------------|
| Fluorure (F ₂ /HF) | 3.03 |
| Radical Hydroxyle (·OH) | 2.80 |
| Oxygène Atomique (O ₂) | 2.42 |
| Ozone (O ₃) | 2.07 |
| Peroxyde d'Hydrogénéé(H ₂ O ₂) | 1.78 |
| Radical Perhydroxyle (HO ₂ ·) | 1.70 |
| Permanganate (MnO ₄ ⁻ /MnO ₂) | 1.68 |
| Dioxyde de Chlore (Cl ₂) | 1.57 |
| acide hypochloreux | 1.49 |
| Chlore(Cl) | 1.36 |
| Brome (Br ₂) | 1.09 |
| Iode (I ₂) | 0.54 |

Le radical hydroxyle (·OH) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydoréduction de E° = 2,8 V/ENH.

**Figure I.9 :** Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles ·OH.

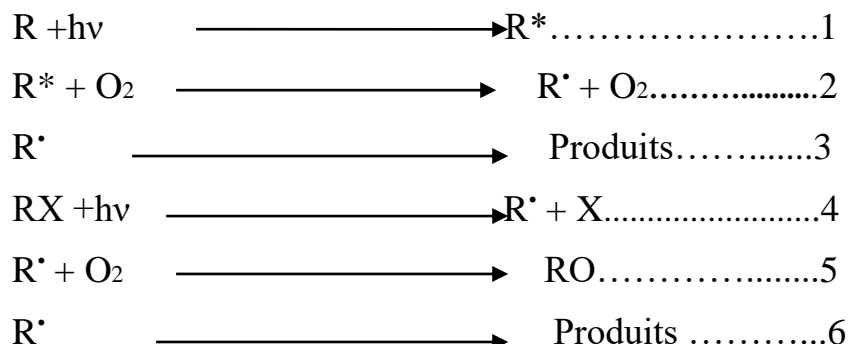
III.2. Définition de la photo dégradation [28]:

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

III.2.1. La photo dégradation direct :

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

chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. Le mécanisme de la dégradation se fait selon les étapes suivantes :



Les réactions de (1) à (6) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées (R^*) (réaction 1), soit dissociées (réaction 4). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié [29]. En présence d' O_2 , la molécule excitée va produire selon sa nature un radical R^\bullet (réaction 2) ou RO_2 . (Réaction 5). Ce sont des espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photo-produits (réactions 3 et 6) qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

III.2.2. La photo dégradation indirecte :

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

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

III.3. La photo-catalyse hétérogène :

III.3.1. le Principe :

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) [24].

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet

[Eq.2-4]. Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 [Eq.5-7].

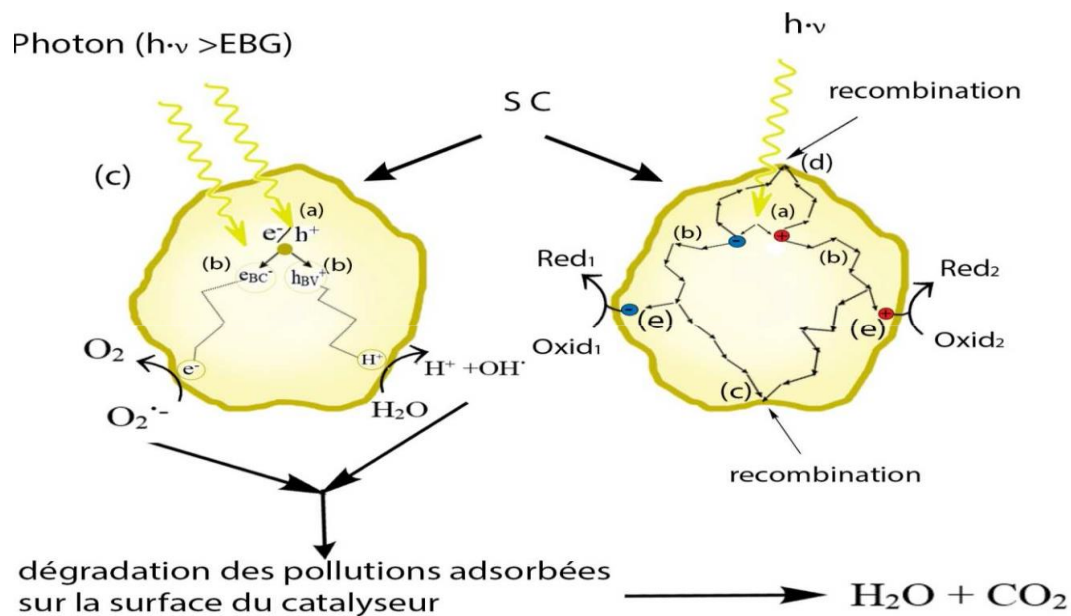
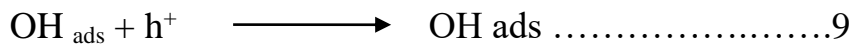
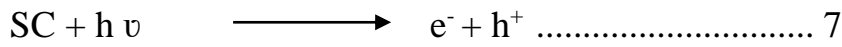


Figure I.10 : Le principe de la photo catalyse hétérogène [24].

- (a) absorption des photons et formation d'une paire (e^-/h^+),
- (b) migration de la paire (e^-/h^+) dans le catalyseur,
- (c) recombinaison de la paire (e^-/h^+) en surface de la particule,
- (d) recombinaison de la paire (e^-/h^+) dans le bulk de la particule,
- (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.

III.3.2. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène sont [24] :

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH.
- Influence de la concentration en catalyseur.
- Le flux lumineux.
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température.

III.3.2.1. Influence de la concentration en catalyseur :

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur³⁺ [30] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂.

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photo-catalytique de la réaction.

III.3.2.2. Influence de la concentration du polluant :(modèle de Langmuir-Hinshelwood)

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photo-catalytique [30]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [24]. Il a été employé pour décrire des réactions liquide-solide. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.

- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photo-catalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur.

$$v = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k\frac{Q_e}{Q_{max}} \dots\dots\dots 14$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{k.Q_{max}.C_e}{1+k.C_e} \dots\dots\dots 15$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{k.C_e}{1+k.C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \dots\dots\dots 16$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{k.K.C_e}{1+K.C_e} \dots\dots\dots 17$$

V : vitesse de la réaction (mol/L/min).

θ : Taux de recouvrement de la surface de catalyseur par le substrat

K : constante cinétique de dégradation (mol/L/min)

K : constante d'adsorption de substrat (L/mmol)

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L)

Pour des faibles concentrations en polluants, $K C_e$ devient négligeable devant 1 ($K C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, La réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation 18

$$V = k'Ce = kKCe \dots\dots\dots 18$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K Ce \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro. [30,31]

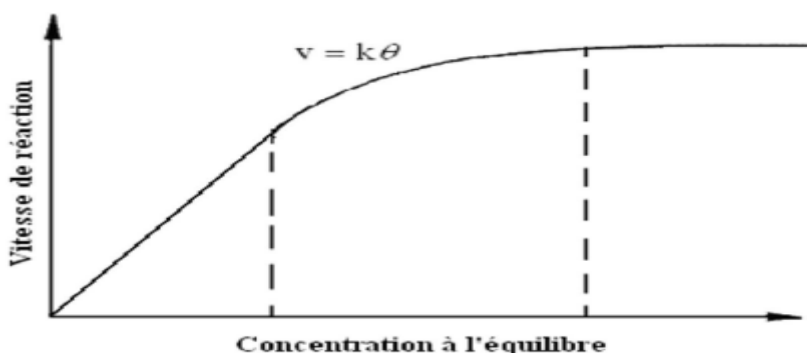


Figure I.11 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre. [30]

III.3.2.3. Influence du pH :

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle ne s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25 ce $pHPZC$ est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement ($TiOH^{2+}$) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du $pHPZC$, TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé. Ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH.



Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisé et l'efficacité photo-catalytique fortement diminuée. Ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photo-catalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène

(BM), etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Contrairement, la charge négative d'OG a empêché son adsorption à pH élevé l'ont montré une meilleure oxydation photo-catalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photo-catalytique de divers composé azotés, des acides aminés et aussi des bactéries. [32]

III.3.2.4. Influence de la structure cristalline :

Le rendement photo-catalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile, et Brookite. La Brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photo-catalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photo-catalytique de l'anatase et du rutile ont montré Que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [33] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

L'anatase est considéré comme la forme la plus photo active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photo-catalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo adsorber l'oxygène sous forme O^{2-} et O^- ; (ii) de la photo désorption de L'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) [34].

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de P-25, donne une photo activité plus importante que chaque forme utilisée seule [35] la combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photo générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [36].

III.3.2.5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules :

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e/h+) [24].

L'activité photo-catalytique des deux nanostructures a été examinée par la dégradation du méthyle orange en utilisant la lumière UV ($\lambda = 253,7$ nm), et les résultats ont montré que nano feuillets ZnO sont plus efficaces sur la dégradation de la MO que les nanotubes, en raison de leur grande surface. Ces résultats indiquent que nano feuillets ZnO peuvent être un bon choix pour le traitement des eaux usées organiques dans l'avenir [37].

III.3.2.6. Influence de la composition ionique :

L'efficacité du traitement photo-catalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} liés aux particules du catalyseur ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [37]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux OH^\bullet et forment des radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\bullet -}$) moins actifs.

III.3.2.7. Influence de l'oxygène dissous :

La dégradation photo-catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :

Polluants organiques + O_2 CO_2 + H_2O + acides minérale

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O^{2-} . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [24].

III.3.2.8. Influence de la température :

Le système photo-catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photos réaction sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui

est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80 C°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [24].

III.4. Les inconvénients et les Avantages de la photo-catalyse :

III.4.1. Les Avantages de la photo-catalyse [24] :

La photo-catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

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

III.4.2. Les inconvénients de la photo-catalyse :

- Limitation par transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo-catalytique.

Le procédé photo-catalyse hétérogène se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique. L'efficacité de cette technique dépend des différents paramètres tel que la concentration en polluants, la concentration en catalyseur, l'intensité du flux lumineux

Conclusion :

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérogènes.

Au cours de ce travail, nous nous sommes surtout intéressés à l'adsorption de composés organiques sur TiO_2 dopé car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photo-catalytique. Afin de mieux comprendre les étapes suivantes, il apparaît intéressant de faire quelques rappels concernant la nature et la structure des oxydes semi-conducteurs dont fait partie TiO_2 , qui est le catalyseur privilégié des réactions photo-catalytiques.



Partie II :

Etude

Expérimentale

Chapitre I

Chapitre I : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous exposons les produits chimiques et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées pour la réalisation de ce mémoire.

I.1. Matériels et les produits chimiques utilisés :

I.1.1. Matériels utilisés :

PH mètre :

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

Conductimètre : La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA HI2315.

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

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

Four : Le traitement thermique de la poudre de TiO_2 est effectué dans un four de marque Vecstar Ltd, muni d'un système de contrôle de température. L'échantillon a été introduit dans le four, mis dans un creuset en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et un palier de 1h à la température finale de 850°C .

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

I.1.2. Les produits chimiques utilisés :

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36.5 à 38% et de densité 1.19 et de masse molaire 36.5g/mol.
- Hydroxyde de Sodium (NaOH), de pureté 98 à 100.5% et de masse molaire 40g/mol.
- Nitrate de Strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), de pureté 99.5% et de masse molaire 211.63g/mol.

- Carbonate de Sodium anhydre(NaCO_3), de pureté 99% et de masse molaire 105.99g/mol.
- Oxyde de Titane (TiO_2), de pureté 99% et de masse molaire 79.87g/mol.
- Nitrate de Calcium (CaN_2O_6), de pureté 99 à 103%, de masse molaire 236.15g/mol.

Adsorbant (TiO_2) :

Le dioxyde de titane est de couleur blanche est composé d'oxygène de titane il existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est -à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi les formes cristallines naturelles du TiO_2 , on distingue l'anatase et le rutile. Les caractéristiques physico-chimiques de cet adsorbant(TiO_2) sont résumées dans ce tableau (II-1) [38].

Tableau (II-1) : Les principales propriétés physico-chimique de l'adsorbant chimique le dioxyde de titane (TiO_2).

| | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Formule chimique | TiO_2 |
| Masse molaire | 79.866g/mol |
| Densité | 4.23g/cm ³ |
| Point de fusion | 1843 °C |
| Structure cristalline | 80% anatase ; 20% rutile |
| Surface spécifique | 50 m ² /g |
| Taille moyenne des particules | 32 nm |

La figure (II.1) présente une image de la poudre de TiO_2 :



Figure II.1 : La poudre de Dioxyde de titane.

Les formes cristallines de TiO₂ :

TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite.

Du point de vue thermodynamique, dans les conditions standard, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane. La stabilité respective des phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Seuls le rutile et l'anatase ont une activité photo-catalytique. Dans le rutile, les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques avec une longueur moyenne des liaisons Ti-O de 1.969 Å dans le rutile et 1.93 Å dans l'anatase [39,40].

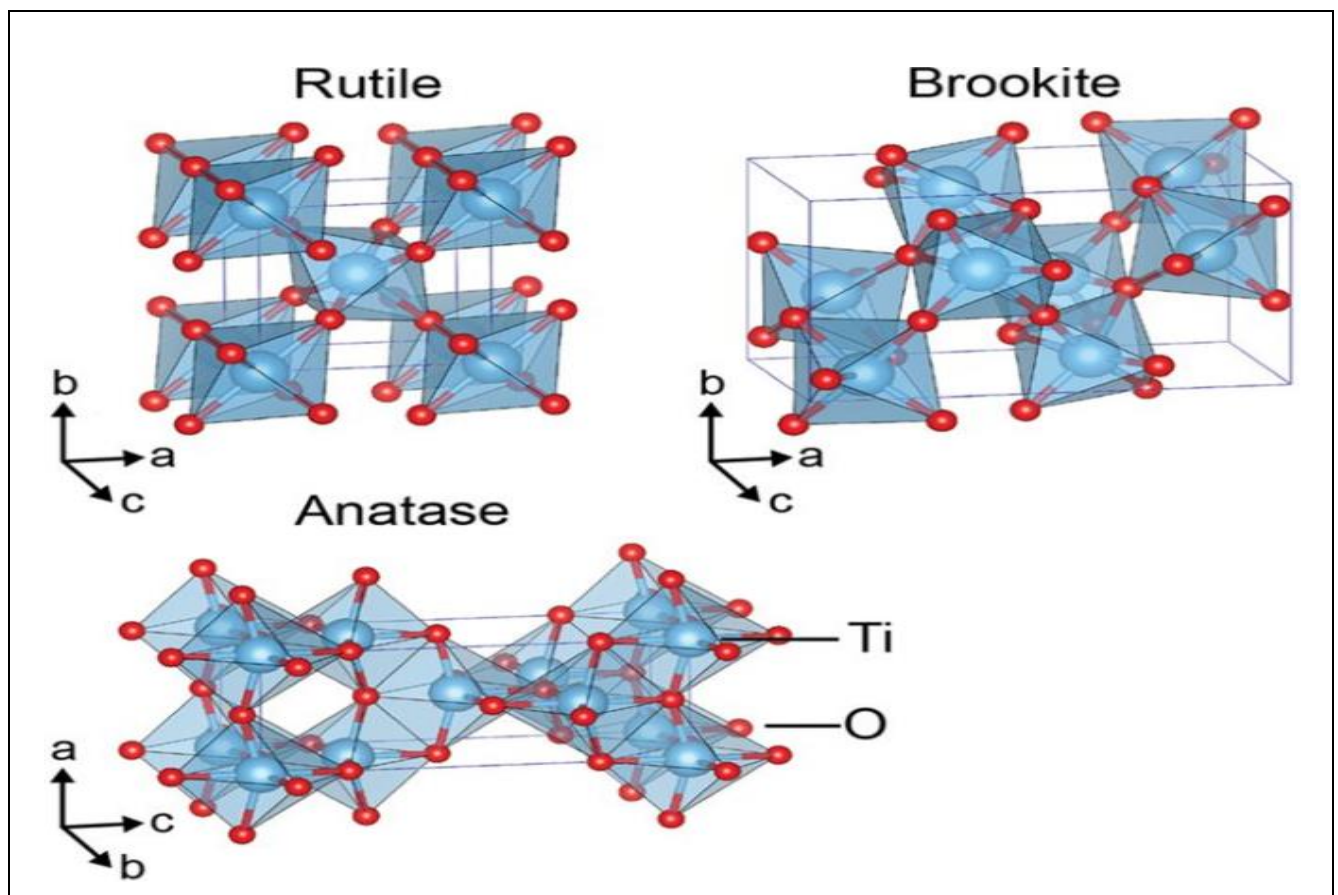


Figure II.2: Structures cristallographiques de différentes phases du TiO₂ : le rutile, la brookite et l'anatase [41].

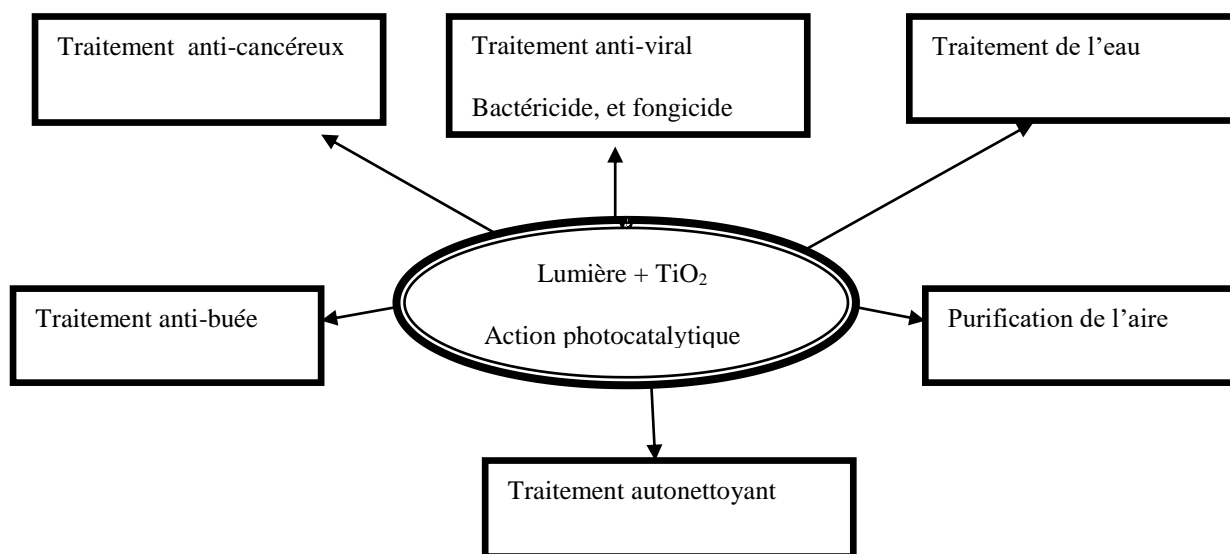
Tableau II.2: caractéristiques des phases anatase – rutile [42].

| Anatase | Rutile |
|---|---|
| Métastable thermodynamiquement | Stable thermodynamiquement |
| Elaboré à base température | Elaboré à haute température |
| Grande vitesse de nucléation | T>600°C, transformation de l'anatase a la rutile. |
| Nano-structuré | Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase |
| Grande surface spécifique | surface spécifique plus faible |
| Porteurs de charge plus mobiles | Porteurs de charge moins mobiles |
| Largeur de la bande interdite, $E_g=3.2 \text{ eV}$ | $E_g=3.0 \text{ eV}$ |
| Photoconductivité élevée | Photoconductivité faible |
| Plus actif en photo-catalyse | Moins actif en photo-catalyse |

En photo-catalyse, le Dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus actif pour la dégradation des polluants, car il présente de nombreux avantages :

- Il est stable, peu onéreux, non toxique.
- Un catalyseur le plus efficace.
- Il favorise la photo dégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante.
- L'utilisation additive n'est pas nécessaire.
- Il utilise une partie de la lumière solaire.

Les différentes applications de la poudre de dioxyde du titane sont schématisées dans la figure II.3.

**Figure II.3:** Champ d'application du dioxyde de titane.

Adsorbat : Le Rouge Asucryl GRL appartient à la famille des colorants textiles basiques. Il nous été fourni par l'Entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex/Alcovale) d'Akbou (Bejaia) Les principales propriétés de ce colorant sont présentés dans le tableau (II-3) et sa structure chimique est présentée par la figure II.4 :

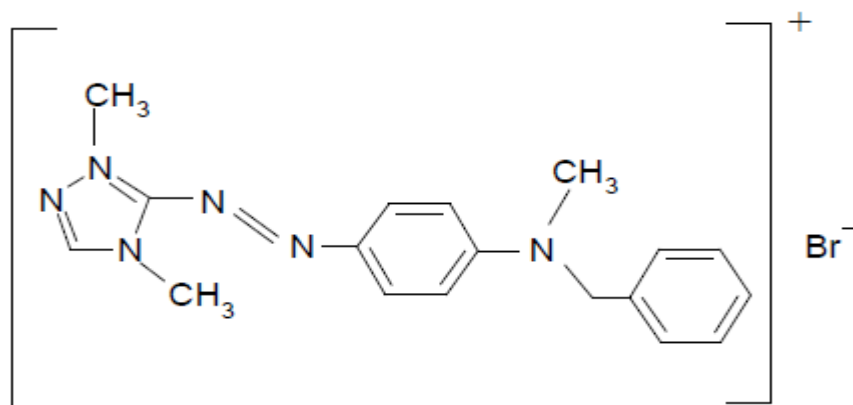


Figure : II.4 : Structure chimique du colorant textile Rouge Asucryl GRL.

Tableau II.3 : Les caractéristiques de colorant le Rouge Asucryl (GRL) [43].

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

CI : Color Index, CAS : Chemical Abstract Service.

I.3.Caractérisation du catalyseur :

Les échantillons préparés, ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et le Spectrophotométrie UV-Visible.

I.3.1.Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible : [44]

Définition

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. C'est une technique mettant en jeu les

photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm).

La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

L'intérêt de la spectrophotométrie en chimie peut être de caractériser une espèce chimique, de déterminer la concentration d'une espèce en solution ou de suivre la cinétique d'apparition ou de dégradation d'une espèce quelconque [45].

Techniques expérimentales :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV visible.

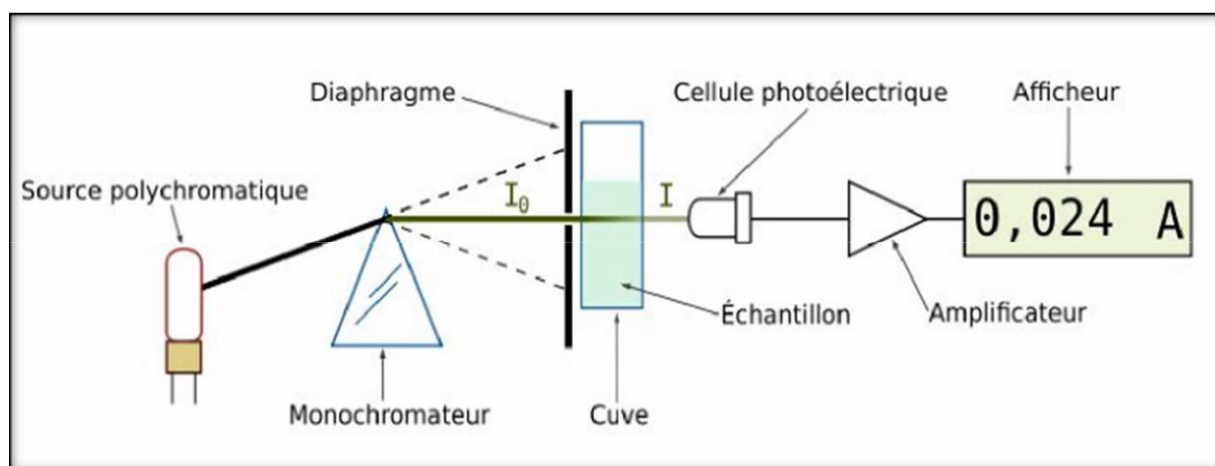


Figure II.5 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

Les absorbances étudiées ne doivent dépendre que de la solution à analyser : il faut donc éliminer toutes les autres causes d'absorption à savoir, celles liées à la cuve et au solvant.

En pratique, on procède à un réglage de zéro à l'aide d'une cuve contenant uniquement le solvant : cette solution s'appelle le blanc. Le blanc doit être fait à chaque fois que la longueur d'onde d'étude est changée et de préférence avant chaque mesure.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible, on obtient la relation suivante [46]:

$$A = -\log T = \epsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots 1$$

T est la transmittance définie par la relation

$$T = (I/I_0) \dots \dots \dots 2$$

Avec :

A : absorbance (A)

I/I₀ = **T** est la transmission ;

% T est la transmittance ;

I₀ : intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si **C** est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé durant notre travail est un appareil de marque UV mini-1240 SHIMADZU. Les cuves utilisées sont en verre de 1cm de diamètre. Nos mesures ont été faites sur des solutions préparées à partir d'une solution mère de 100mg/l du Rouge Asucryl GRL. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de 400-800 nm, nous ont permis d'obtenir différents spectres.

I.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) : [47]

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) c'est-à-dire, des matériaux ayant un arrangement périodique et ordonné. Les atomes sont donc organisés en plans réticulaires plus ou moins denses, désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du matériau. Avec un rayonnement de longueur d'onde diffractés par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant intense que le plan est dense, c'est-à-dire riche en atomes.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle Θ dit angle de Bragg tel que :

$$\sin \Theta = (n \cdot \lambda) / (2 \cdot d_{h,k,l}) \dots \dots \dots 3$$

Ou encore :

$$2d_{h,k,l} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \dots \dots \dots 4$$

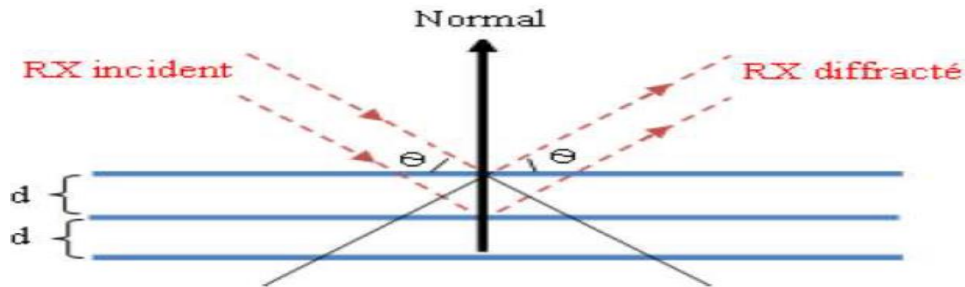


Figure II.6 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (h,k,l)

I.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR): [48]

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager son optimisation, en vue d'application, est la technique spectroscopie FTIR, une méthode éprouvée simple. Fiable et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurale, et les caractéristiques optiques des matériaux.

La spectroscopie IR à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde (λ) conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

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

$$I/I_0 = f(\Gamma) \dots \dots \dots 5$$

Avec : **I** : intensité absorbée.

I₀ : intensité initiale.

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

Les groupements fonctionnels qui constituent la photo catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres IRTF des différents

échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR, sur une gamme de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution égale à 8. Les analyses ont été faites sur des échantillons en poudre, préparés après traitement thermique et après broyage, nous avons utilisé l'IRTF afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons, particulièrement les groupements OH.

I.3.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) : [49]

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observation morphologique tout en distinguant des détails de l'ordre du centième du nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Lorsqu'un faisceau d'électron bombarde un échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés. C'est ces derniers qui serviront à reconstruire l'image de la surface observée grâce aux détecteurs.

Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie de dispersion d'énergie est une méthode qui permet d'accéder à la composition chimique du matériau étudié. Cette analyse qui utilise des électrons rétrodiffusés est moins précise que l'analyse élémentaire cependant elle a l'avantage d'être très rapide.

La caractérisation morphologique et microstructurale des dépôts de TiO_2 a été réalisée grâce à un microscope électronique à balayage de type QUNTA 200 SEI. L'épaisseur des films de TiO_2 déposée a été mesurée sur des coupes transversales prélevées à partir de plaques préparées. L'estimation de la répartition des particules de TiO_2 a été réalisée par observation de la surface des films.

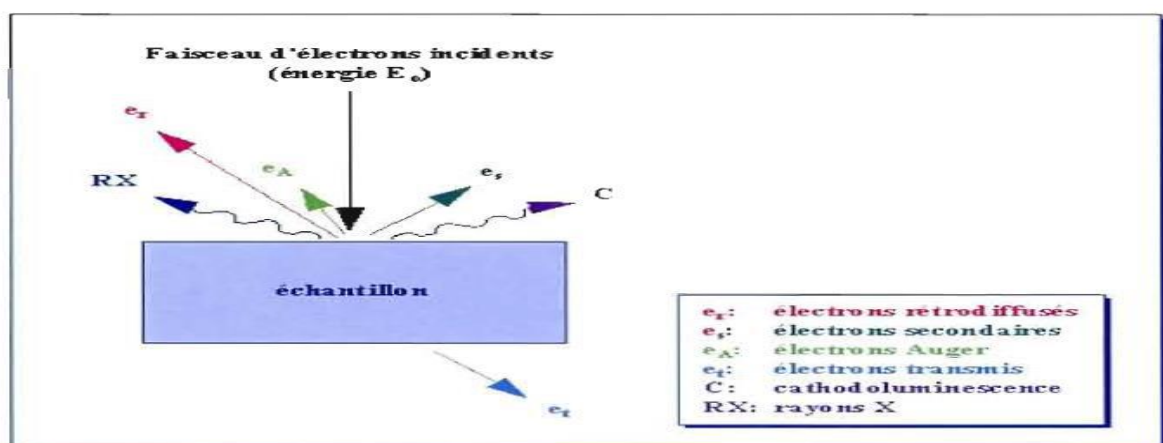


Figure II.7: Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [50].

I.4. Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique :

Le dispositif utilisé pour le traitement photo-catalytique est une cellule cubique à doubles parois en PVC. Il se compose d'un agitateur magnétique, d'une lampe UV émettant à deux longueurs d'onde séparément de 254 nm et 365 nm et d'un ventilateur. Le système est mis dans une chambre sombre, les parois de la cellule sont couvertes avec du papier aluminium pour éviter l'effet de la lumière naturelle.



Figure II.8 : Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique.

I.5.Méthode de synthèse des catalyseurs :

Une série d'échantillons a été préparée dans cette partie qui consiste à doper de TiO_2 par le Sr à cet effet nous avons préparé six catalyseurs Sr- TiO_2 en variant les pourcentages atomiques de Strontium (0%,1% ,2%,3%,4%,5%). Le Nitrate de Strontium (SrNO_3) est choisis comme source de Strontium et le dioxyde de titane commercial comme source de TiO_2 . On mélange le dioxyde de titane avec Carbonate de sodium (Na_2CO_3) puis en ajoute de différentes masses de strontium (0g, 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.4g, 0.5g). Les catalyseurs synthétisés sont les suivants :

- Catalyseur N°1(0%) : 10g TiO_2 + 0.0g Sr + 5g NaCO_3 .
- Catalyseur N°2(1%) : 9.9g TiO_2 + 0.1g Sr + 5g NaCO_3 .
- Catalyseur N°3(2%) : 9.2g TiO_2 + 0.2g Sr + 5g NaCO_3 .
- Catalyseur N°4(3%) : 9.7g TiO_2 + 0.3g Sr + 5g NaCO_3 .
- Catalyseur N°5(4%) : 9.6g TiO_2 + 0.4g Sr + 5g NaCO_3 .
- Catalyseur N°6(5%) : 9.5g TiO_2 + 0.5g Sr + 5g NaCO_3 .

Les mélanges obtenus sont ensuite calcinés à la température de 850°C/min avec une montée en température de 5°C/min pour une durée d'une heure.

I.6.Détermination de λ_{\max} :

La mesure de la longueur d'onde maximale a été obtenue par un balayage automatique sur spectrophotométrie UV-Visible entre 400-800nm, avec une concentration de 10mg/L en colorant (GRL). Le résultat est dans la figure II.9.

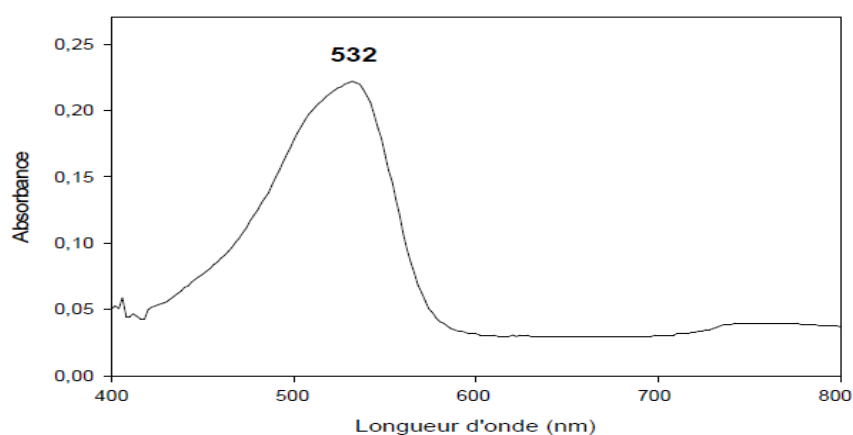


Figure II.9 : Détermination de la longueur d'onde maximale de colorant(GRL).

I.7.Courbes d étalonnages :

Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de dégradation, le polluant (GRL) est dissous dans 500mL de l'eau distillé pour une masse de 0.5g et On la laisse sous agitation pendant quelques heures. Chaque étalonnages de la figure II.10 par l'UV avec la longueur d'onde $\lambda_{\max}=532\text{nm}$.

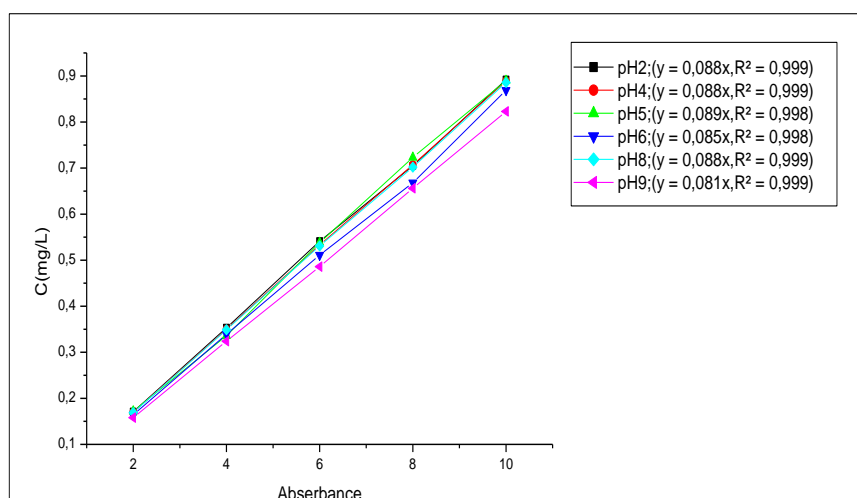


Figure II.10 : Présentation des courbes d étalonnages.

Tableau II.4 : Evolution de la concentration en fonction de l'absorption.

| C (mg/l) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs à (pH=2) | 0.171 | 0.353 | 0.541 | 0.705 | 0.892 |
| Abs à (pH=4) | 0.170 | 0.350 | 0.532 | 0.707 | 0.889 |
| Abs à (pH=5) | 0.172 | 0.336 | 0.538 | 0.723 | 0.889 |
| Abs à (pH=6) | 0.168 | 0.339 | 0.511 | 0.668 | 0.869 |
| Abs à (pH=8) | 0.169 | 0.349 | 0.531 | 0.702 | 0.886 |
| Abs à (pH=9) | 0.158 | 0.324 | 0.486 | 0.647 | 0.823 |

I.8. Détermination du taux d'élimination :

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

$$\text{Taux}\% = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \dots\dots\dots 6$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de la solution en colorant.

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

Chapitre II

Chapitre II : Résultats et Discussions

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la cinétique de l'adsorption du colorant GRL, l'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus de dégradation du Rouge Asucryl sur le dioxyde de titane (TiO_2) est mis en évidence.

La cinétique du processus est étudiée et modélisée au moyen de deux modèles empiriques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre).

II.1. Caractérisation physico-chimique des photo-catalyseurs :

Afin de suivre l'étude de la réaction de photo-dégradation du Rouge Asucryl par les catalyseurs (TiO_2/Sr), nous avons préalablement synthétisé et caractérisé ces catalyseurs par plusieurs techniques à savoir : La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, la diffraction des rayons X et le microscopique électronique à balayage (MEB).

II.1.1 : Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été effectuée par mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent nos catalyseurs ainsi que les groupements greffés après leur modification.

Les spectres infrarouges des différents catalyseurs dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, sont représentés sur la figure II.11 :

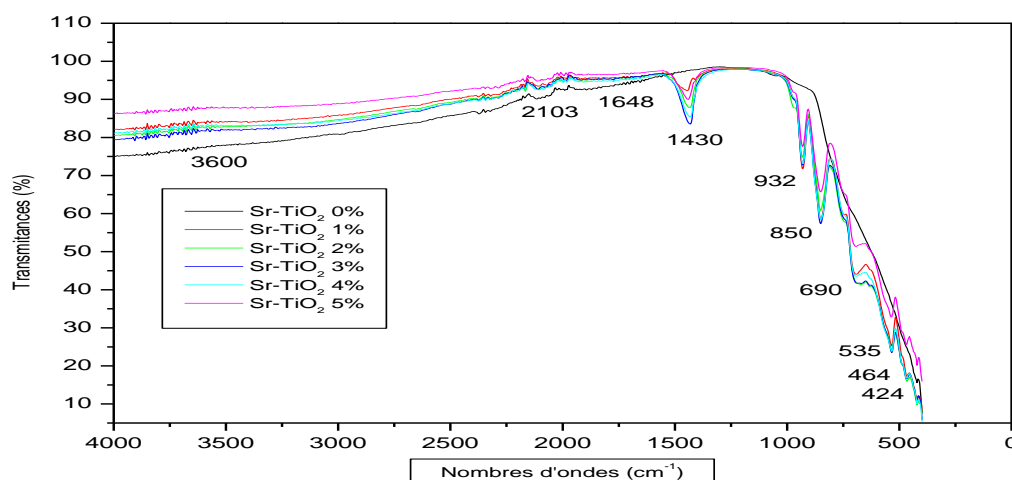


Figure II.11 : Spectre IRIF des catalyseurs (Sr-TiO_2).

Cette figure montre que les cinq photo-catalyseurs dopés présentent des spectres similaires alors que dans le cas de TiO_2 calciné, on remarque l'absence de plusieurs pics. Cependant, certains pics distinguent le photo-catalyseur non dopé (calciné) de ceux dopés avec $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

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

Le faible pic aux alentours 532 cm^{-1} confirme la phase rutile du TiO_2 dans le cas des poudres TiO_2 dopées, par contre, l'absence de ce pic dans le TiO_2 calciné indique qu'il ne contient pas du rutile.

Le pic à 932 cm^{-1} est attribué aux modes de vibration de la liaison Ti-O dans le dioxyde de titane [51].

Le pic aux alentours de 1440 cm^{-1} correspond à Ti-O-Ti.

Le pic large de $2600\text{ à }3600\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'étirement de la liaison dans les groupes hydroxyles (O-H) [52] reliés au titane (Ti-O-H) [53] ainsi que la vibration de déformation des molécules d'eau [54]. Cette bande est moins large dans TiO_2 calciné indiquant une bonne élimination d'eau.

La bande aux environ 1648 cm^{-1} correspond aux vibrations de la liaison O-H des différents groupements hydroxyles.

II.1.2 : Analyse par le Macroscopique Electronique à Balayage (MEB) :

La morphologie de la surface des échantillons de TiO_2 et Sr-TiO_2 a été observée par un microscope électronique à balayage de type (FEG-SEM).

A/- Propriétés morphologiques et structurales de dioxyde de titane (TiO_2) calciné :

L'observation par microscopie électronique à balayage de dioxyde de titane (TiO_2) est présentée sur la figure II.12. Elle montre des grains mono dispersés de taille de l'ordre de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ et de forme homogène. Ces grains ont une surface paraît poreuse c'est-à-dire création des pores ou trous dans l'échantillon).

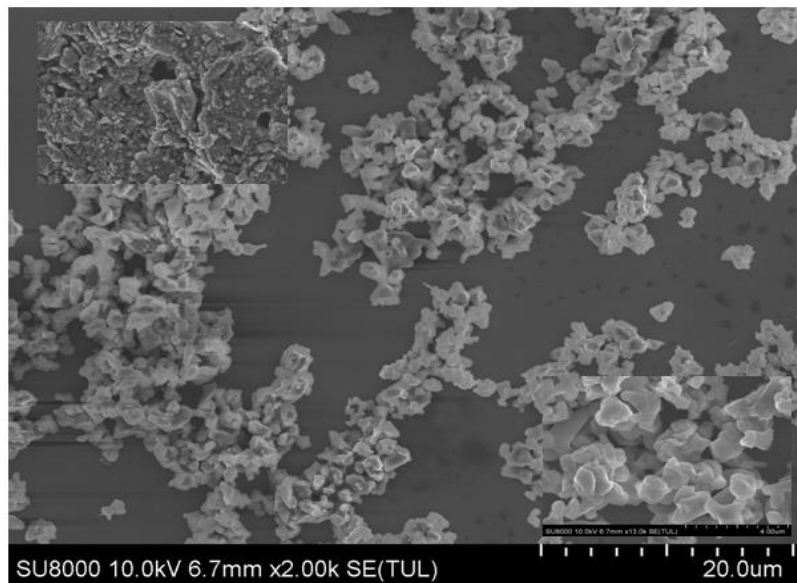


Figure II. 12 : Micrographie MEB de dioxyde de titane (TiO₂).

B/-Propriétés morphologiques et structurales de catalyseur Sr/TiO₂ :

L'observation en microscopie électronique à balayage du catalyseur Sr/TiO₂ montre une morphologie déférente avec TiO₂ purs. La surface de l'échantillon dopé est relativement compacte avec une faible porosité comparant à l'échantillon de TiO₂ non dopé. En général, la taille moyenne des particules diminue avec l'augmentation de la quantité de strontium incorporé dans le réseau cristallin de TiO₂ (une modification sur la surface de dioxyde de titane).

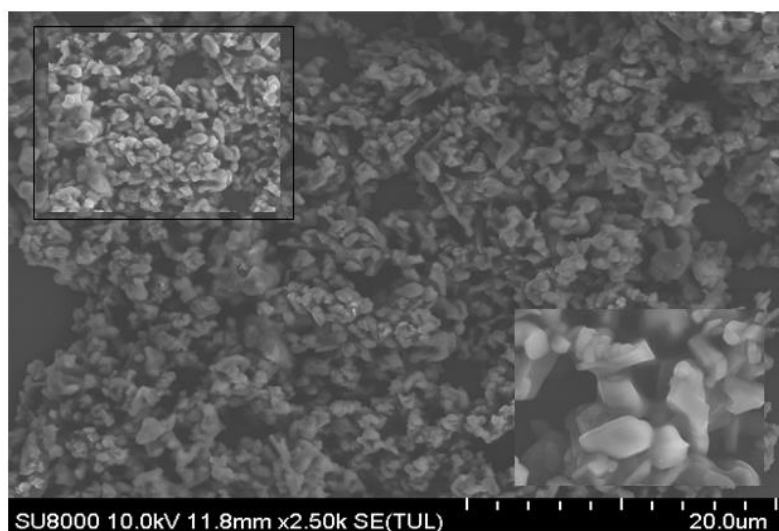


Figure II.13 : Micrographie MEB de TiO₂ dopé par Sr.

II.1.3 : Analyse par la Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes des rayons X relatifs aux Sr-TiO₂ (2%) et TiO₂ sont présentés sur la figure II.14.

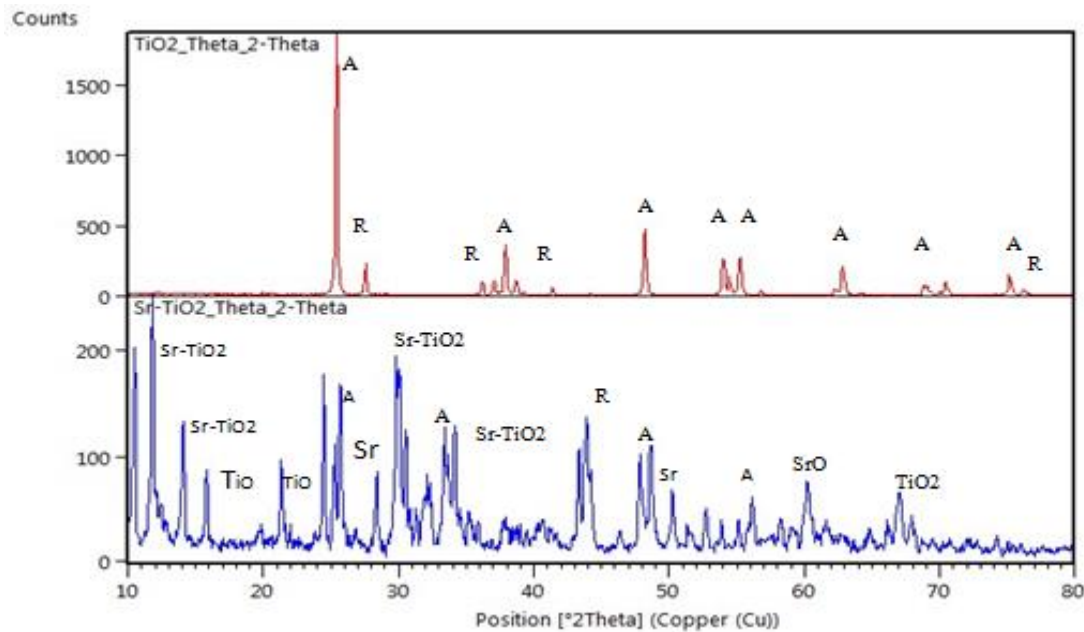


Figure II.14 : Les spectres DRX du TiO₂ et Sr-TiO₂ (2%).

D'après les deux diffractogrammes des rayons X, on constate que la phase anatase est la phase prédominante que la phase rutile dans tous les échantillons et la phase brookite est nulle. On peut remarquer que les ions strontium pourraient être incorporés dans le réseau de titane en substituant des ions de titane pour former des liaisons Sr-O-Ti ou pourraient être situés sur des sites interstitiels. On remarque aussi que les pics de diffraction de la phase anatase sont larges, indiquant que les tailles des cristallites de TiO₂ sont petites et qui sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

II.2 : Etude de l'influence de quelques paramètres sur la dégradation du colorant :

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus de dégradation, nous avons fait varier successivement la teneur et la masse du catalyseur dopé, le pH initial de la solution, la concentration initial du colorant et enfin la composition ionique de la solution. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur

d'onde $\lambda = 532$ nm qui correspond à la longueur d'onde maximale du colorant, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm.

II.2.1 : Influence du dopage des catalyseurs :

Le dopage TiO_2 -Sr à différents pourcentages en masses de Sr 0% ,1%, 2%,3%,4%et 5% pour la dégradation de colorants GRL dans l'eau à une concentration de 10 mg/L a mis en évidence que le dopage augmente la minéralisation du colorant. La Figure II.15 montre l'effet de la teneur en Sr sur l'activité photo-catalytique des différents catalyseurs sous irradiation UV.

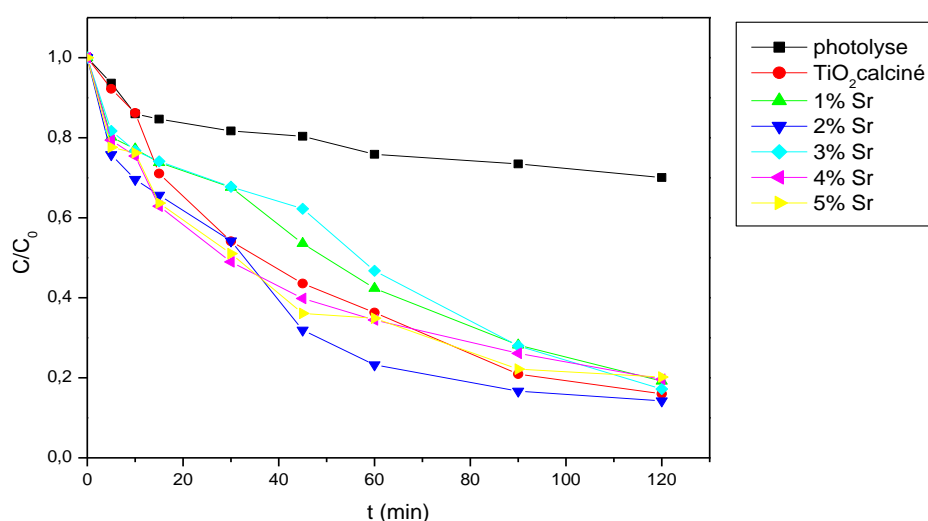


Figure II.15 : Effet de dopage du catalyseur sur la photo dégradation du colorant GRL.

$C_0=10$ mg /L ,1 heure de calcination à $T=850^\circ\text{C}$.

Les résultats ont révélé que l'utilisation de Nitrate de Strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ comme un support dans le système TiO_2 -Sr augmente le taux de dégradation du GRL.

L'insertion de Sr et sa bonne dispersion sur la surface de TiO_2 augmente sa capacité d'adsorption, ce qui montre une meilleure activité. Cette dernière est générée par la présence d'un nombre de la molécule de colorant GRL élevé autour des particules du TiO_2 et par conséquent une interaction plus forte avec les espaces actifs.

Par ailleurs l'existence du champ électrostatique dans le strontium peut séparer efficacement les électrons et les trous générés au cours de la photo excitation du catalyseur, ce qui conduit aussi à une photo dégradation plus efficace. [55]

Les résultats ont révélé également que la vitesse de dégradation augmente avec la teneur en Sr jusqu'à 2% Sr-TiO₂ et toute nouvelle augmentation de la teneur en dopant, exerce un effet négatif sur l'activité de la photo-catalyse.

Tableau II.5 : Représentation les taux de dégradations des différents catalyseurs dopés à t=120min.

| Catalyseurs | Taux % (à 120 min) |
|---|--------------------|
| Catalyseur N°01 (0% Sr-TiO ₂) | 83.9978034 |
| Catalyseur N°02 (1% Sr-TiO ₂) | 80.8127403 |
| Catalyseur N°03 (2% Sr-TiO ₂) | 85.7550960 |
| Catalyseur N°04 (3% Sr-TiO ₂) | 82.7896760 |
| Catalyseur N°05 (4% Sr-TiO ₂) | 80.3734212 |
| Catalyseur N°06 (5% Sr-TiO ₂) | 79.8242724 |

Les résultats regroupés dans **tableau II-5** montre que le taux de dégradation est maximal pour un dopage de 2% en Sr avec une valeur égale à 85.76%.

Donc la teneur optimale de TiO₂ à 2% Sr-TiO₂ a été choisie comme catalyseur pour la suite de notre étude.

II.2.2 : Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de GRL :

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du Rouge Asucryl (GRL), des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 2 à 9 pour une concentration initiale de colorant de 10 mg/L.

L'interprétation de l'effet du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photo-catalytique est très complexe en raison de ses multiples rôles. Tout d'abord, l'efficacité est lié aux propriétés basique et acide de la surface du TiO₂, Les réactions de surface du photo-catalytique se présentent comme suit :



L'adsorption des molécules d'eau sur les sites du TiO₂ est suivie par la formation de l'hydroxyde de titane (Ti-OH).

Nous avons constaté que le taux de photo-dégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du pH. La meilleure dégradation (81,31 %) a été obtenue avec un pH = 6 (figure II.17) et comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface du catalyseur est plus importante en milieu acide à cause des forces d'attraction entre la surface du catalyseur et le colorant et par conséquent la minéralisation est meilleure.

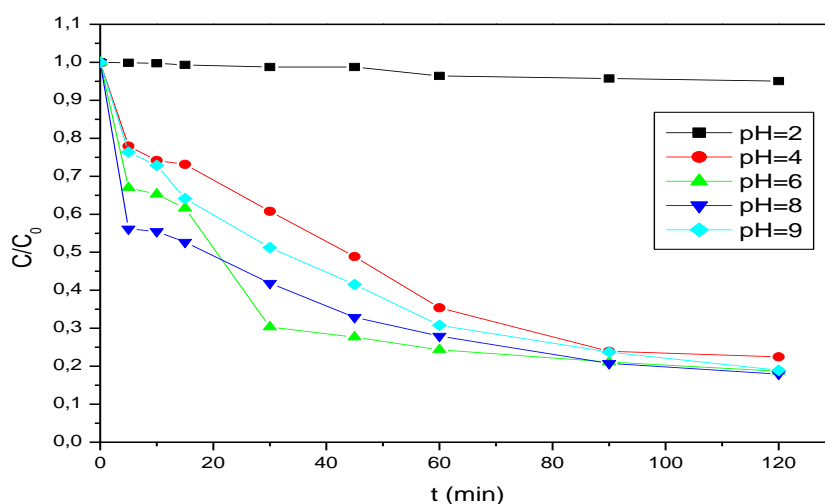
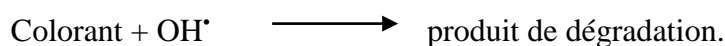


Figure II.17 : Effet du pH initial sur la photo dégradation du colorant GRL. $C_0=10$ mg /L.

La plus grande efficacité de dégradation du colorant obtenu à pH =6 est attribuée aux interactions électrostatiques attractives entre la surface du catalyseur négatif et de colorant cationique [58].



II.2.3 : Influence de la masse du catalyseur Sr-TiO₂ :

Dans les processus photo-catalytiques, la masse de Sr-TiO₂ utilisée est un paramètre important pouvant effectuer le taux de dégradation des polluants.

La masse optimale en TiO₂ (Degussa-P25) rapportée dans la littérature est de l'ordre 0.1 à 5 g.L⁻¹, selon la nature du polluant et de la géométrie du photo-réacteur utilisé.

Des quantités de TiO_2 allant de 0.125 à 0.750g, ont été utilisées pour une concentration de polluant de 10mg.L^{-1} , à pH 6. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.16.

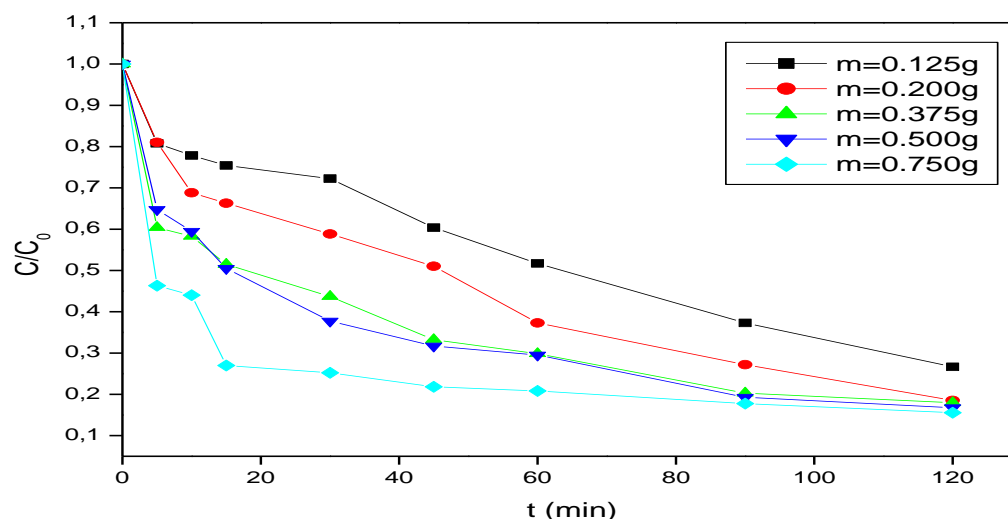


Figure II.16 : Effet de la masse du catalyseur sur le taux de dégradation du GRL

(C_0 colorant= 10mg.L^{-1} , pH=6).

Les courbes de la figure (II.16) représentent l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps pour différente masse en TiO_2 . Ces dernières montrent que le taux de dégradation du colorant augmente par l'augmentation de la masse du catalyseur, ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, conduisant ainsi à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. Par ailleurs, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale. [56] peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur, d'où la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons et le taux de dégradation diminue [57].

Pour la suite des essais de photo-dégradation du Rouge Asucryl, une masse de la suspension de 0.375g sera utilisée.

II.2.4 : Influence de la concentration initiale de colorant sur la photo-dégradation en présence de catalyseur TiO_2 :

Il est connu en photo-catalyse que la dégradation des polluants est fortement influencée par la concentration initiale de la solution traitée.

L'effet de la concentration initial du GRL sur l'efficacité de dégradation photo-catalytique a été étudié pour des concentrations suivantes : 20 mg/L ; 40 mg/L et 60 mg/L. Les résultats obtenus sont présentées dans la figure II.18.

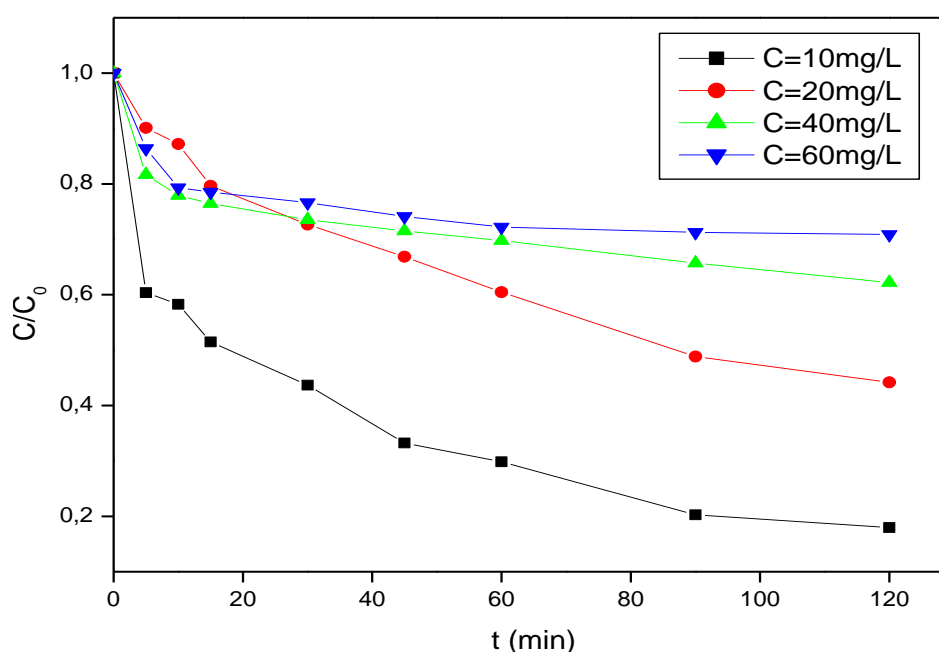


Figure II.18: Effet de la concentration initiale en GRL sur la photo-dégradation (pH=6, $m_{\text{TiO}_2}=0.375\text{g}$, catalyseur Sr- TiO_2 2%).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation de GRL diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette observation conduit à deux effets :

- Quand la concentration en colorant augmente, la quantité de colorant adsorbé sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer l'activité photo-catalytique (l'accessibilité des photons au catalyseur devient plus difficile).

- A des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires h^+/e^- [59,60].

La photo-catalyse avec TiO_2 est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants à faible concentration en solution aqueuse.

II.2.5. Détermination de l'ordre cinétique de la réaction de décoloration du colorant :

Différents modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique de dégradation. Dans cette étude nous avons utilisé deux modèles, le modèle du premier ordre et le modèle du deuxième ordre.

A/- Modèle cinétique du premier ordre (équation de Langmuir-Hhinshlwood) :

Pour examiner le mécanisme de dégradation nous avons déterminé les constantes de vitesse K_1 , ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) des droite obtenues en traçant $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, pour les différentes concentrations à $T = 25^\circ C$ qui sont représentés sur les figures II.19.

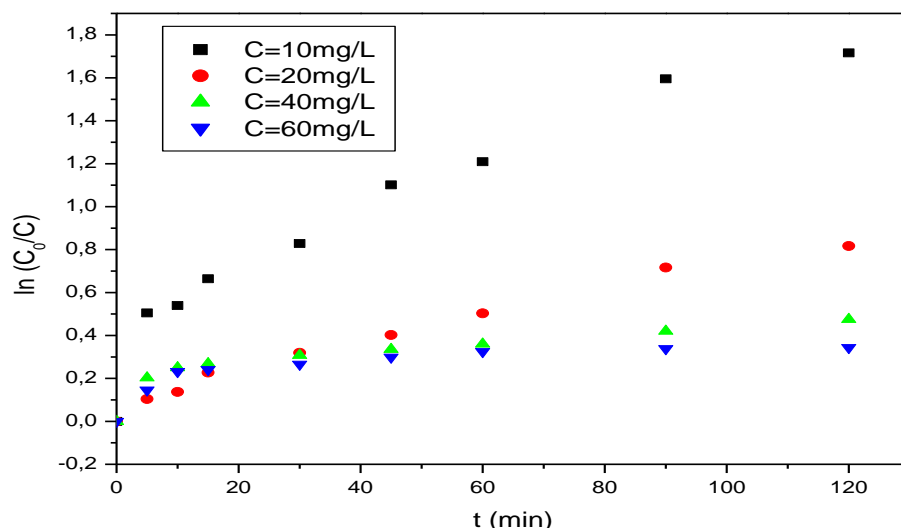


Figure II.19 : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour le GRL.

A partir de cette figure on remarque que la linéarisation des résultats expérimentaux de dégradation du colorant sur le Sr- TiO_2 par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ne représente pas une très bonne linéarité.

Ces résultats permettent de conclure que la cinétique de dégradation de Rouge Asucryl n'est pas de premier ordre.

B/-Modèle cinétique du pseudo second ordre :

La cinétique de dégradation du colorant (GRL) peut être décrite par le modèle second ordre selon l'équation (5) :

$$(1/C - 1/C_0) = k_2 \times t \dots \dots \dots 7$$

Les variations de $(1/C - 1/C_0)$ en fonction du temps ($t = \text{min}$) de dégradation sont données sur la Figure II.20.

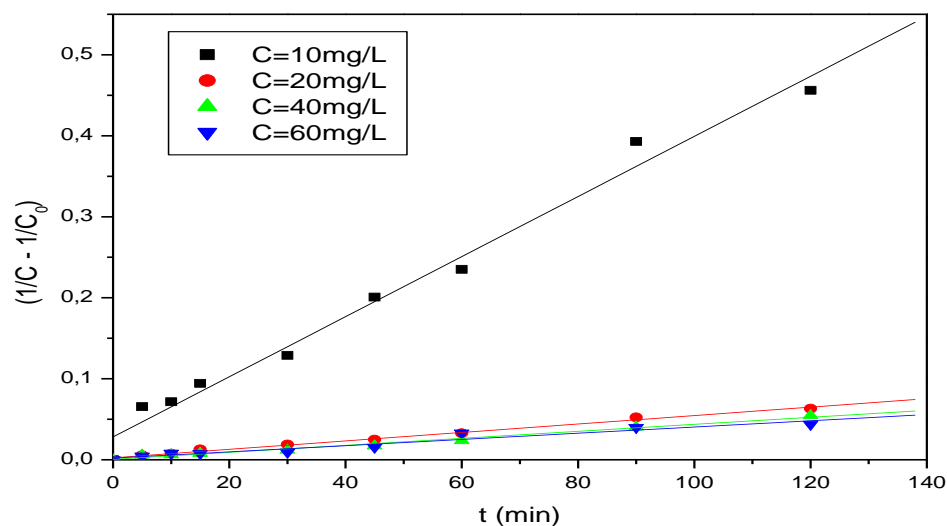


Figure II.20 : Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations de la solution de GRL.

Les valeurs de la constante de vitesse K_2 , ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) des droites obtenues sont regroupées dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Constantes de vitesse k_2 et les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues pour les différentes concentrations de la solution de GRL.

| C_0 (mg/L) | K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | R^2 |
|--------------|--|---------|
| 10 | 3.71000×10^{-3} | 0.99233 |
| 20 | 5.21296×10^{-4} | 0.99629 |
| 40 | 4.32818×10^{-4} | 0.99309 |
| 60 | 3.84107×10^{-4} | 0.96880 |

Les coefficients de corrélations calculées sont très proches de 1. On peut considérer alors que le modèle de second ordre est vérifié pour tout le domaine de concentrations.

La cinétique de photo-dégradation est de second ordre, indique ainsi que la diffusion du polluant vers la surface du catalyseur est le facteur limitant la réaction de photo-dégradation.

En conclusion, on constate que le catalyseur TiO₂ préparé par la méthode de dopage a montré une très bonne activité photo-catalytique vis-à-vis du GRL qui est connu pour être un composé difficilement biodégradable.

L'étude de l'effet des différents paramètres sur la photo-dégradation de GRL par le catalyseur TiO₂ a révélé que ce dernier présente un taux de photo-dégradation optimale à pH=6, une masse de catalyseur de 0.375g, une concentration initiale de polluant de 10mg/L vont être réalisées de 25°C. Par conséquent, toutes les expériences qui suivent cette étude vont être réalisées dans ces conditions.

II.2.6 : Influence de la composition ionique de la solution sur la photo-dégradation de colorant :

Certaines espèces présentes dans l'eau naturelle (telles que les ions chlorures, sulfates, nitrates, carbonates, phosphates, sodium, calcium, magnésium, etc....), mais également présentes dans les eaux industrielles, ont une action sur la cinétique de photo-catalyse. C'est pourquoi, il est important de parfaitement connaître leurs effets pour pouvoir modéliser des réactions de dégradation photochimique [61].

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'influence des ions nitrates (NO₃⁻) sur la cinétique de dégradation de Rouge Asucryl, ainsi que les ions nitrates sont fortement adsorbés à la surface du TiO₂ et réduisant la cinétique de photo-dégradation.

Quatre concentrations ont été étudiés : $[\text{NO}_3^-] = 0 \text{ mg/L}$, $[\text{NO}_3^-] = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{NO}_3^-] = 80 \text{ mg/L}$ et $[\text{NO}_3^-] = 120 \text{ mg/L}$ avec une masse de catalyseur de 0.375 g , $\text{pH} = 6$ et une concentration initiale de la solution en GRL de 10 mg/L . La figure II.21. Ci-dessous représente l'influence des ions NO_3^- sur la photo-dégradation de GRL par TiO_2 .

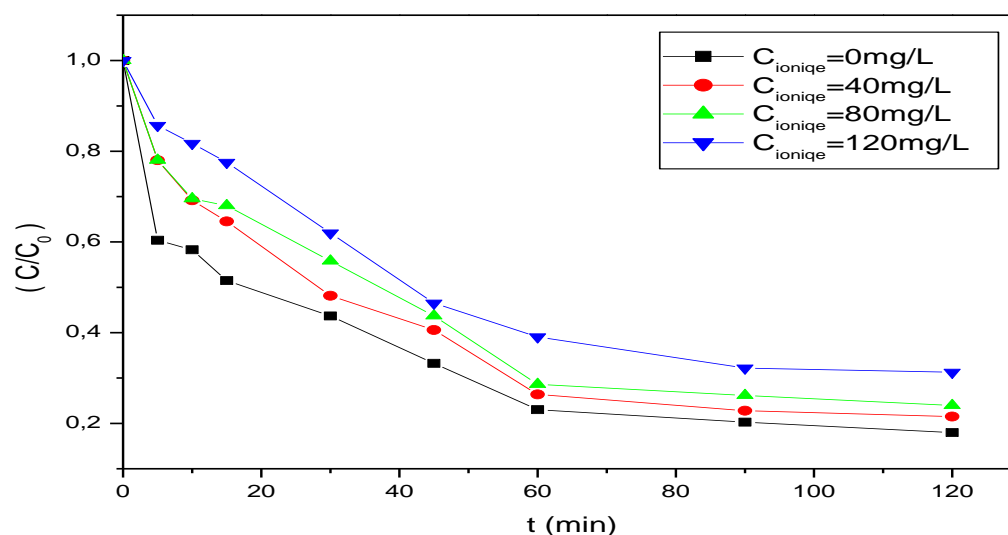


Figure II.21 : Influence des ions nitrates (NO_3^-) sur la photo-dégradation du GRL par TiO_2 .

On peut remarquer que la cinétique de photo-dégradation du polluant est ralentie quand la concentration en ions nitrates augmente, et cela est dû à l'effet d'écran des ions nitrates adsorbés à la surface du catalyseur empêchant ainsi le polluant de se rapprocher du catalyseur.

Comme nous l'avons vu précédemment, la cinétique de dégradation du polluant (GRL) peuvent être modélisée suivant une équation de second ordre :

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = k_2 \times t \dots \dots \dots 8$$

On détermine ainsi les différentes constantes de cinétique de dégradation du polluant (GRL) en fonction de la concentration en ions nitrates en solution Figure II.22 :

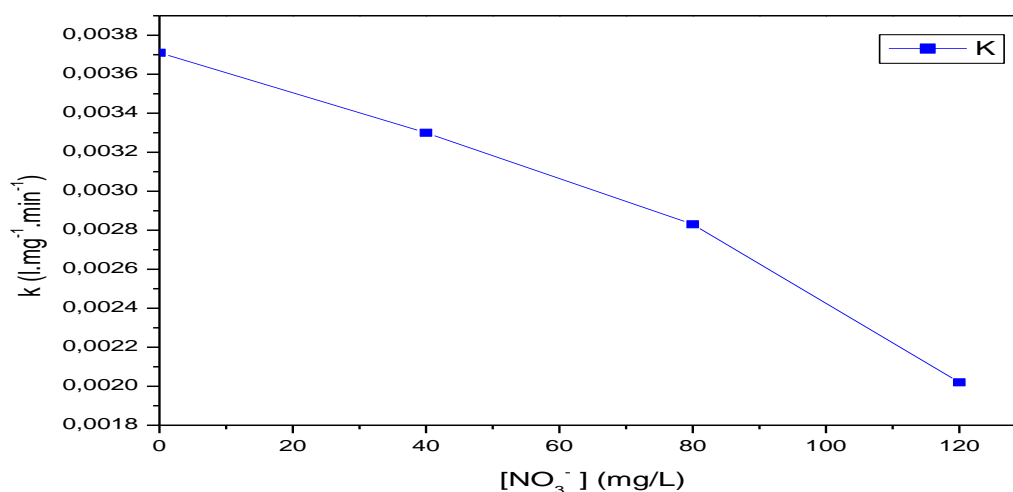


Figure II.22 : Influence des ions NO₃⁻ sur la constante de cinétique de photo-dégradation du polluant (GRL) par TiO₂ dopé.

On remarque que la présence d'ions nitrate a un effet néfaste sur la cinétique de dégradation du polluant (GRL).

En conclusion, la présence d'espèces ioniques, telles que les ions nitrates, limite la cinétique de photo-dégradation d'espèces organiques adsorbables à la surface du catalyseur. Les espèces ioniques forment un écran limitant les interactions entre le polluant à dégrader et le catalyseur.

II.3. Evaluation de la dégradation de la solution en fonction de la durée d'irradiation :

Ces spectres présentent la variation de l'adsorption en fonction de la durée de la photo-dégradation de notre colorant rouge Asucryl (Figure II.23) qui soumise aux conditions opératoire optimale (pH=6, C_{catalyseur}=0.375g, C=10 mg/L) d'après 6 heures d'irradiation UV en présence de TiO₂ dopée.

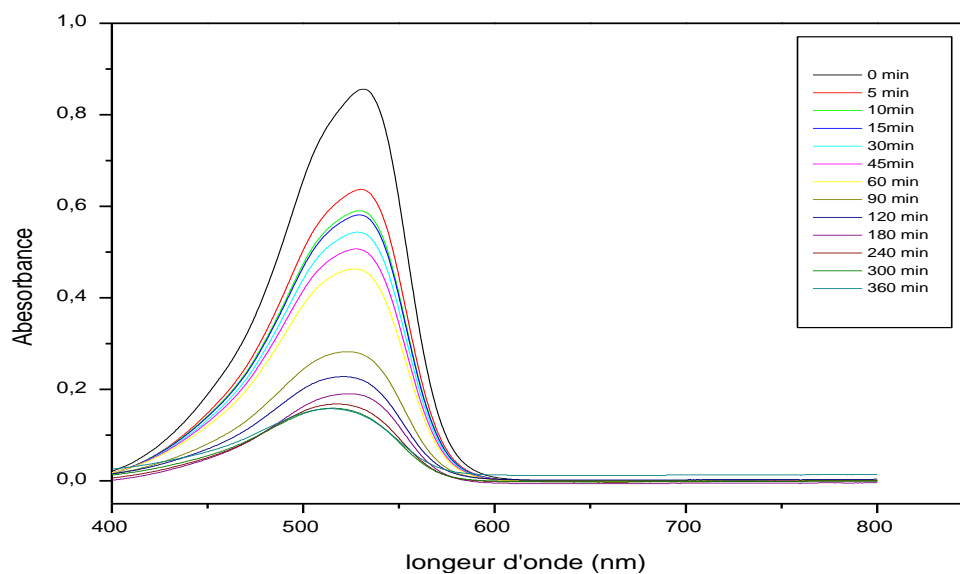


Figure II.23 : variations dans les conditions optimales du spectre de dégradation du colorant GRL en fonction de la durée de l'expérience de photo dégradation.

La diminution des pics d'adsorption à une longueur d'onde 532 nm indique que une décoloration rapide de la solution .cette baisse pendant l'irradiation exprime la perte de la conjugaison, en particulier le clivage à proximité de la liaison azoïque de la molécule organique .les liaisons azoïques (-N=N-) et carbone -azote (-CN-) représentent les sites les plus actifs qui réagissent avec les oxydants fortes (OH^\bullet , h^+) du catalyseur.



Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif d'étudier l'activité photo-catalytique de dioxyde de titane dopé à différentes teneur en strontium pour la minéralisation d'un colorant basique rouge asucryl (GRL).

L'optimisation de différents facteurs ont été réalisés à savoir l'effet de dopage par le strontium, l'influence du pH initial du milieu, la masse du catalyseur, la variation de la concentration du colorant et en fin l'influence de la force ionique.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'efficacité de la photo catalyse en présence de TiO_2 dopé par Sr

- ✓ L'analyse minéralogique de la poudre de TiO_2 montre des pics importants relatifs à l'anatase et de faibles pics relatifs au rutile.
- ✓ Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la forme anatase et rutile et autres fonctions chimiques ont été détectés par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- ✓ La variation du pH initial de la solution a montré que à un $\text{pH} = 6$ donne un taux de dégradation de 85.76% pour un temps de 120 min et cela est expliqué par le fait que le GRL a une charge négative et le catalyseur est chargé positivement ce qui donne une bonne attraction entre le colorant et la surface du catalyseur ce qui conduit à une meilleure minéralisation par les hydroxyles (OH^\cdot).
- ✓ Le taux de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. A partir de la masse $m=0.375$ g le taux de dégradation reste constant au-delà de cette valeurs.
- ✓ L'effet de la concentration initiale en polluant sur la dégradation a été étudié en choisissant quatre concentrations (10, 20, 40 et 60mg/L) et on fixant le $\text{pH}=6$ la masse optimal du catalyseur. Cette étude nous a permis de conclure que les faibles concentrations (10 mg/L) donnent de meilleurs taux d'élimination.
- ✓ La cinétique de dégradation photo-catalytique du colorant Rouge Asucryl, a montré que la vitesse de dégradation de dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre N^2 .

- ✓ La photo dégradation du GRL par Sr- TiO_2 est très intéressante car elle donne des résultats encourageants.
- ✓ Après cette étude, nous pouvons juger que Sr- TiO_2 est un catalyseur efficace surtout à faible couts et qui possède une grande capacité pour éliminer GRL à partir des solutions aqueuses.

La photo-catalyse est une technologie de décomposition, elle détruit les composés polluants et elle les transforme en composés minéraux tels que le CO_2 et H_2O .



Références

Bibliographique

Références Bibliographiques

- [1] **Defosse R.**, Colorants et pigments, Techniques d'ingénieur A 3233 P: 2-3.
- [2] **Forgacs E., Cserhatia T., Orosb G.**, Removal of synthetic dyes from waste waters: a review. Environment International, vol.30, p.93.953-971, 2004
- [3] **Chebli D.**, Thèse de doctorat, traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Université de Sétif, 2012.
- [4] **FEPS**, Fondation de l'eau potable sure [www.safwater.org].
- [5] **Gupta D.B.**, The importance of water resources for urban socioeconomic development. In international conference on water and the Environment: Development Issues for the 21 st Century, 1992.
- [6] **PNUE**, Pollution des eaux douces : Bibliothèque de l'environnement PNUE/GEMS, 1991.
- [7] **Zaimeche S.**, Thèse de doctorat, Contribution à l'étude de l'action d'agents polluants sur des végétaux bio indicateurs, Université de Constantine, 2014-2015.
- [8] **Hunchon R.**, Activité phoyocatalytique de catalyseurs déposée sur différents supports (médiats) application à la conception d'une photo réacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I, 2006. Français.
- [9] **Trif B.**, Thèse de doctorat, traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissante. Chimie analytique .Université pierre et Marie Curie-Paris 6, 2012. Français.
- [10] **Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L.**, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.

- [11] **Guivarch E.**, Thèse de doctorat, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [12] **Navarro Garcia D.S., Navarro M., Camara M.A., Barba A.**, Cinétique d'adsorption du chlorfenvinphos et du méthidathion sur bentonite et kaolinite. Pathologies végétales: Agronomie, Elsevier/INRA, 6, 473-477, 1999.
- [13] **Singh B.K., Rawat N.S.**, Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash, J. chem. Technol. Biotechnol., 61 1, 57-65; 2001
- [14] **Hunguer K.**, Industrial Dyes : Chemistry properties Applications. Ed. Wiley-VC. Cabridge. pp.1-6, 2003.
- [15] **CrepyM.**, Dermatoses professionnelles aux colorants. Doc Méd trav.100.565-576, 2004.
- [16] **Bendou S.**, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara, Boumerdes.
- [17] **Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G.**, The biotechnology approach to color removal from textile effluent, JSDC, 114, 38-41, 1998.
- [18] **Ganesh R.**, Fate of azo dye in sludges, Th.: Chim.: Virginia polytechnic institute and state university : p:193,1992.
- [19] **Pagga U., Brown D.**, The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, 15, 4 479-491, 1986.
- [20] **Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H.**, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azocompounds » Mutation Research, 465, 11-26, 2000.
- [21] **Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H.**, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green, Mutation research, 506-507, 55-63, 2002.
- [22] **Santé Canada**, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov, 1999.
- [23] **Easton J.R.**, The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor. Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21, 1995.

- [24] **Helali S.**, Application de la photo-catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [25] **José Gregorio Biomorgi Muzattiz**, Thèse de doctorat. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire. Université Toulouse III - Paul Sabatier 2010.
- [26] **CERI**, Center for Environmental Research Information-Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004, USA, 1999.
- [27] **CALGON**, Calgon Carbon Corporation. The AOT Handbook 1 (1) Ontario, 1996.
- [28] **EL Azzouzi M.**, Persistance, mobilité et photo-dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ; Thèse de doctorat d'état ; Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, 1999.
- [29] **Badot P.M., Crini G.**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bio adsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté 339, 2007.
- [30] **Herrmann J.M.**, Heterogeneous photo-catalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 115-129, 1999.
- [31] **Arslan I., Balcioglu, D.W. Bahnemann**, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-Photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 193-206, 2000.
- [32] **Schindler K.M., Kunst M.**, Charge-carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 8222-8226, 1990.
- [33] **Sclafani A., Herrmann J.M.**, comparison of the photoelectronic and photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 100 13655-13661, 1996.
- [34] **Rincon A.G., Pulgarin photocatalytical inactivation. C of E. coli**, Effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ Concentration, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 263-284, 2003.

- [35] **Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K.**, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6, 264-273, 2005.
- [36] **Elamin A., Elsanousi A.**, Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity, *Journal of Applied and Industrial Sciences*, April, 1(1): 32-35, 2013.
- [37] **Herrmann J.M.**, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 115-129, 1999.
- [38] **Hemsas S.**, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisent. Etude dynamique, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara,- Boumerdes-, 2008.
- [39] **Muggli D. et Ding L.**, Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 32, p.181-194, 2001.
- [40] **Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M.**, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa p-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline phases. *Journal of Catalysis*, Vol.203, p.82-86,2001.
- [41] http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_titane.
- [42] **Sarantopoulos C.**, Thèse de doctorat. Photo-catalyseurs a base de TiO₂ prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro-fibreux. Toulouse, 2007.
- [43] **Hunger K.**, *Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications*; edition: Wiley-VCH, 2003.
- [44] **Alexive V.**, *Analyses quantitative*; Edition MIR.Mosco, 1980.
- [45] **Zaviska F., Drogui P., Mercier G. et François J.**, Blais *Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science*, vol. 22, n° 4, p. 535-564, 2009.

- [46] **Alaounia N.**, Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel, MAGISTER, Université de Annaba, 2009.
- [47] **Treacy M.M.J., Higgins J.B.**, Collection of Simulated XDR Powder Patterns for Zeolites , 4th Revised Edition, Elsevier, 2001.
- [48] **Hesse M., Meire H., Zeeh B.**, Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Edition Masson, 1997.
- [49] **Samak D.**, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (Grenoble) et Université de Bamako, 2008
- [50] **TOUIKER M.**, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [51] **Dorel C., Nicolae D., Crisan M., Malina R., Ana B., Mihai A., Adelina I., Diana M., Dumitru L., Virgil M., Antoniu M.**, Crystallization study of sol-gel un-doped and Pd-doped TiO₂ materials; Elsevier: Kidlington, Royaume-Uni; 69 (2008) 7.
- [52] **Mohammadi M., Cordero-Cabrera M., Ghorbani M., Fray D.**, J. Sol-Gel Sci . Technol ;40, 15-23,2006.
- [53] **Cristante Valtair M., Prado Alexandre G. S., Jorge Sônia M. A., Valente José P. S., Florentino Ariovaldo O., Padilha Pedro M.**, J. Photochem. Photobiol; A: Chem; 195, 23 29,2008.
- [54] **Senthilnathan J., Philip Ligy**, Chem. Eng. J: 161, 83-92, 2010.
- [55] **M. Khatamin, S. Hashemian, S. Sabaee.** Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO₂-ZSM-5 Composite. MATERIALS Science in Semiconductor Processing 13 (3) 156-161, 2010.
- [56] **Chakrabarti S., Dutta B.K.**, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, J. Hazard. Mater. B112, 269–278, 2004.
- [57] **Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G.**, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation, J. Hazard. Mater. 155, 312–319, 2008.

- [58] **Gozmen B., Turabik M., Hesenov A.,** Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/Periodate System. Journal of Hazardous Materials 164, 1487-1495,2009.
- [59] **Habibi M.H., Talebian, Jong-Ha Choi N.,** The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. Journal of Dyes and pigments 73, 103-110, 2007.
- [60] **.Konstantinou I.K., Albanis T.A.,** TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations A review. Applied Catalysis B: Environmental 49, 1-14, 2004.
- [61] **Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M.,** Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, Journal photochemistry and photobiology A: Chemistry, 108, 37-44, 1997.

Résumé

La photo-catalyse hétérogène est une technique photochimique d'oxydation avancée qui a donné des résultats encourageants et présente une technologie de choix pour le traitement et la dépollution des eaux usées. Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photo-catalytique pour traiter des eaux usées contaminées par un polluant organique comme la dégradation du colorant Rouge Asucryl (GRL) présent dans une solution aqueuse $C=10$ mg/l en utilisant un catalyseur TiO_2 irradié par des photons de lumière artificielle UV. L'activité de TiO_2 est liée à certains facteurs qui présentent une influence sur le taux de dégradation. Dans le premier temps nous avons optimisé les paramètres étudiés (masse, pH, concentration, force ionique...) sur la réaction photo dégradation d'une part et d'autre part nous avons suivi la cinétique de dégradation du GRL. Les Résultats de cette étude montrent que la destruction de la matière polluante est importante et efficace.

Mots clés : traitement photo-catalytique, TiO_2 , colorant, dopage, Dégradation,

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is an advanced photochemical oxidation technique that has given encouraging results and presents a technology of choice for the treatment and decontamination of wastewater. This work aims to study the efficiency of the photocatalytic process to treat wastewater contaminated by an organic pollutant such as the degradation of Asucryl Red dye (LRG) present in an aqueous solution $C = 10$ mg / L, using a TiO_2 catalyst irradiated by photons of UV artificial light. TiO_2 activity is related to certain factors that influence the rate of degradation. In the first time we optimized the studied parameters (mass, pH, concentration, ionic strength ...) on the photo degradation reaction on the one hand and on the other hand we followed the degradation kinetics of the LRG. The results of this study show that the destruction of the pollutant is important and effective.

Keywords: Photocatalytic treatment, TiO_2 , dye, doping, degradation.