



Faculté de Technologie  
Département d'Hydraulique  
*Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement (LRHAE)*

## MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

**AZZOUZA Walid**

**BENAYAD M<sup>ed</sup> Islam**

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER en Hydraulique**

Option : **Hydraulique Urbaine**

### INTITULE :

***Etude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industriels par les procédés photocatalytiques en présence de (UV/ZnO)***

Soutenu le **22/06 /2016** devant le jury composé de :

- Président : **Mr. ALLOUACHE Atmane**
- Promoteur (s): **Mr. MERABET Smail**
- Co- promoteur: **Mr. KADJI Belaid**
- Examineur (s): **Mme. BENDJEDOU Zarfa**

## *REMERCIEMENTS*

Ce travail a été achevé grâce à la volonté d'Allah et nous ne sommes que ses humbles serviteurs.

Nous remercions au premier lieu notre encadreur bienveillant *Mr : MERABET SMAÏL* ; qui ; grâce à ses connaissances était la clé de voute qui soutenait notre travail.

Ce travail n'aurait jamais été entrepris sans la patience assistance, les savants conseils et orientations, les méticuleux contrôles et suivis, que nous a prodigués notre Co-promoteur *Mr : KADJI BELAÏD* qui nous a inculqué les valeurs du travail avec sa simplicité et son enthousiasme , nous voulons également saluer ses qualités « humaines », son humour mais aussi sa compréhension et son soutien dans les moments difficiles.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers ceux qui nous ont fait l'honneur de juger notre travail, à savoir *Atman ALLOUACHE & M<sup>me</sup> BENDJEDOU ZARFA*.

Nous remercions aussi, tous ceux et toutes celles  
qui nous ont aidé ou encouragé, à quelque titre ou  
degré que ce soit, à entreprendre et achever ce  
mémoire

# Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents* que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments pour leur patience illimité leur encouragement contenu leur aide en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grandes sacrifices.

*Ma grand mère* qui m'a élevé et qui a été toujours présente pour moi et m'a soutenu tout au long de mon parcours.

*Mes deux frères, ma sœur & toute ma famille* pour leur grand amour et leurs soutiens qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude

Une spéciale dédicace à la mémoire de mes deux chers amis *Elyas & M<sup>ed</sup> Teyeb* vous ne serez jamais oubliés (R.I.P).

Mes agréables amis qui sans leur encouragement ce travail n'aura jamais su le jour et à tous ceux qui me sont chers.

Merci à tous !

*Walid ...*

# Dédicaces

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 encouragés pendant la durée de la réalisation de ce travail.

Islam

# SOMMAIRE

---

---



# Sommaire

Liste des figures.....	1
Liste les tableaux .....	3
Liste des symboles.....	4
<b>Introduction générale .....</b>	<b>6</b>

## **Partie I**

### **Etude bibliographique**

#### **Chapitre I**

##### **Pollution de l'eau et méthodes de traitement**

<b>Introduction.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1. La pollution de l'eau .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.1. Les origines de la pollution de l'eau .....</b>	<b>11</b>
I.1.1.1. <i>Les déchets biodégradables .....</i>	<i>11</i>
I.1.1.2. <i>Les substances nutritives des plantes.....</i>	<i>11</i>
I.1.1.3. <i>La chaleur .....</i>	<i>11</i>
I.1.1.4. <i>Le dépôt des sédiments.....</i>	<i>12</i>
I.1.1.5. <i>Des produits toxiques et dangereux.....</i>	<i>12</i>
I.1.1.6. <i>Des polluants radioactifs .....</i>	<i>12</i>
I.1.1.7. <i>Produits pharmaceutiques et des produits de soin personnels .....</i>	<i>12</i>
<b>I.2. Polluants organiques persistants (non biodégradables) .....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.1. Propriétés particulières des pollutions organiques persistants .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3. Le traitement des eaux usées .....</b>	<b>17</b>
<b>I.3.1. Le traitement physique .....</b>	<b>17</b>
<b>I.3.2. Le traitement biologique.....</b>	<b>17</b>

<b>I.3.3. Le traitement chimique</b> .....	17
<b>I.3.4. Le traitement physico-chimique</b> .....	17
<b>I.4. Les procédés d'oxydations avancées</b> .....	18
<b>Conclusion</b> .....	19

## **Chapitre II**

### **Traitement par Photocatalyse hétérogène**

<b>II.1. Définitions</b> .....	21
<b>II.1.1. Catalyse</b> .....	21
<b>II.1.2. Catalyseur</b> .....	21
<b>II.1.3. La photocatalyse hétérogène</b> .....	22
<b>II.1.4. Les Semis-conducteurs</b> .....	22
<b>II.1.5. Radicaux hydroxyles</b> .....	23
<b>II.2. Principe de la photocatalyse hétérogène</b> .....	24
<b>II.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène</b> .....	25
<b>II.3.1. Influence de la concentration en catalyseur</b> .....	26
<b>II.3.2. Influence de la concentration du polluant :</b> modèle de Langmuir-Hinshelwood .....	26
<b>II.3.3. Influence de la structure cristalline</b> .....	28
<b>II.3.4. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules</b> .....	29
<b>II.3.5. Influence de la composition aqueuse</b> .....	29
<b>II.3.6. Influence de l'oxygène dissous</b> .....	30
<b>II.3.7. Influence de la température</b> .....	30
<b>II.4. Le phénomène d'adsorption</b> .....	30
<b>II.4.1. La physisorption</b> .....	30
<b>II.4.2. La chimisorption</b> .....	30

<b>II.5.</b>	<b>Les composés organiques traités par photocatalyse</b> .....	31
II.5.1.	Acides carboxyliques .....	31
II.5.2.	Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques) .....	31
II.5.3.	Composés chlorés .....	31
II.5.4.	Composés azotés .....	32
II.5.5.	Composés soufrés .....	32
II.5.6.	Substances humiques .....	32
II.5.7.	Pesticides.....	33
II.5.8.	Huiles .....	33
<b>II.6.</b>	<b>Les avantages de la photocatalyse</b> .....	33
	<b>Conclusion</b> .....	33

## Partie II

### Etude expérimentale

#### Chapitre III

##### Matériels et méthodes

	<b>Introduction</b> .....	35
<b>III.1.</b>	<b>Réactifs</b> .....	35
III.1.1.	<b>Synthèse de l'indole</b> .....	36
III.1.1.1.	<i>Synthèse de Bischler-Möhlau</i> .....	36
III.1.1.2.	<i>Synthèse de Bartoli</i> .....	37
<b>III.2.</b>	<b>Matériaux</b> .....	37
II.2.1.	<b>Le catalyseur (ZnO)</b> .....	37
II.2.2.	<b>Propriétés de l'oxyde de zinc</b> .....	38
II.2.2.1.	<i>Propriétés électriques du ZnO</i> .....	38
II.2.2.2.	<i>Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO</i> .....	40
II.2.2.3.	<i>Les propriétés optoélectroniques du ZnO</i> .....	40

<b>II.2.3. Photoréacteur</b> .....	41
<b>III.3. Méthodes</b> .....	42
<b>III.3.1. Préparation des solutions</b> .....	42
<b>III.3.2. Echantillonnage</b> .....	44
<b>III.3.3. Méthodes d'analyse</b> .....	45
III.3.3.1. <i>Spectrophotométrie UV visible</i> .....	45
a) <i>Définitions</i> .....	45
b) <i>Principe</i> .....	45
III.3.3.2. <i>La loi de Beer Lambert</i> .....	45
a) <i>Présentation de la loi Beer Lambert</i> .....	45
b) <i>Validité de la loi de Beer Lambert</i> .....	47
III.3.3.3. <i>Techniques expérimentales</i> .....	47

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

<b>Introduction</b> .....	50
<b>IV.1. Effet de la présence et de la concentration en catalyseur sur l'efficacité de traitement</b>	
IV.1.1. Spectres UV-visible .....	50
<b>IV.2. Effet du débit d'air</b> .....	54
<b>IV.3. Effet du débit de recirculation (Temps de séjour)</b> .....	55
<b>IV.4. Effet de la concentration initiale en polluant</b> .....	56
<b>IV.5. Effet du volume</b> .....	60
<b>IV.6. Effet d'UV</b> .....	62
<b>Conclusion</b> .....	65

**Conclusion générale** .....67

**Références bibliographiques** ..... 69

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I.1. Transport global des polluants organiques persistants (d'après Wania & Mackay) .....	15
--	----

### Chapitre II

Figure II.1. Schéma de principe de la photocatalyse .....	25
Figure II.2. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre .....	28

### Chapitre III

Figure III.1. Structure chimique de l'indole d'après Baeyer, 1869. ....	36
Figure III.2. Représentation des structures de ZnO .....	37
Figure III.3. La structure cristallographique du ZnO (wurtzite) .....	38
Figure III.4. Photoréacteur en escaliers .....	42
Figure III.5. Agitateur .....	43
Figure III.6. Centrifugeuse.....	44
Figure III.7. Spectromètre.....	44
Figure III.8. Principe de la loi Beer Lambert.....	46
Figure III.9. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre .....	47

### Chapitre IV

Figure IV.1 : Les spectres évidents UV de l'indole dans le soluté à l'irradiation différentielle chronométrée des intervalles sans circulation d'air .....	51
Figure IV.2 : Absorbance relative contre le profil de temps pendant l'irradiation de l'indole dans les solutés pour différentes quantités de catalyseur de ZnO .....	52
Figure IV.3 : Influence de la concentration du ZnO sur la constante de photo-oxydation.....	53

## Liste des figures

Figure IV.4 : Variation de la constante de dégradation en fonction de la circulation d'air .....	54
Figure IV.5 : Influence du débit de recirculation (Temps de séjour).....	55
Figure IV.6 : Variation des Absorbances en fonction du temps pour les Différentes concentrations en Indole .....	56
Figure IV.7 : Variation des rendements pour les différentes concentrations d'Indole .....	57
Figure IV.8 : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différents volumes .....	61
Figure IV.9 : Variation des rendements en fonction du temps pour les différents volumes .....	61
Figure IV.10 : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différents intensités .....	63
Figure IV.11 : Variation des rendements en fonction du temps pour les différentes intensités .....	64

## Liste des tableaux

### Chapitre I

Tableau I.1. Liste nominative des polluants organiques non biodégradables (Convention de Stockholm Mai 2001 et 2009) .....	16
--	----

### Chapitre II

Tableau II.1 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs .....	23
---	----

### Chapitre III

Tableau III.1. Propriétés électriques du ZnO .....	40
Tableau III.2. Comparaison de diverses propriétés de semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique .....	41



# Liste des symboles

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation (nm).

$e^-$  : électron.

$h^+$  : trou.

**ABS** : absorbance.

**OH $\bullet$**  : radical hydroxyle.

**pH** : potentiel d'hydrogène.

**UV** : ultra-violet.

**U** : vitesse de dégradation.

**ZnO** : oxyde de zinc.

**BV** : bande de valence.

**BC** : bande de conduction (interdite).

**E<sub>v</sub>** : énergie de la bande de valence.

**V** : volume de la solution.

**I** : intensité d'irradiation après absorption.

**I<sub>0</sub>** : intensité d'irradiation avant absorption.

**POP/POPs** : polluants organiques persistants.

**POA** : procédés d'oxydation avancés.

**TDS** : temps de séjour.

# Introduction générale

---

### INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des effluents de l'industrie qui, de par la nature de leurs productions, sont de grandes consommatrices d'eau. Ces effluents sont caractérisés par la présence de substances toxiques et leur rejet dans les milieux naturels peut provoquer des problèmes de santé et d'environnement. Le traitement idéal, serait celui qui consomme le moins d'énergie et qui ne rejeterait rien de nocif dans le milieu récepteur.

Les polluants issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, pétrolières, agroalimentaires, etc., sont à l'origine de nombreuses perturbations de la vie aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Certains de ces polluants sont stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant initial.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 30 dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO<sub>2</sub> et autres composés minéraux.

Tout procédé d'oxydation avancé nécessite, outre les produits nécessaires au traitement, une source d'énergie. L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

## Introduction générale

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique pour traiter des eaux usées contaminées par un polluant organique (indole) en utilisant un catalyseur (ZnO), irradié par des photons de lumière artificielle UV.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré pour donner des généralités sur la pollution de l'eau et ses origines, une introduction sur les polluants organiques persistants (POPs), les méthodes de traitement habituelles et l'inefficacité de ces méthodes pour traiter ces polluants organiques et en fin une définition d'une nouvelle technologie (POA) de traitement efficace pour l'élimination totale des POPs.

Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène son principe, ses avantages, les facteurs influençant et les composantes traitées par photocatalyse.

Le troisième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Le mode opératoire, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, le catalyseur et réacteur photocatalytique utilisé y seront présentés.

En fin, le quatrième chapitre présente les principaux résultats obtenus sur le rendement photocatalytique avec la variation des paramètres d'influence suivants :

La Concentration en catalyseur, le débit de recirculation, la concentration initiale en polluant et le volume.

# Partie I

---

## Etude bibliographique



# Chapitre I

---

## Pollution de l'eau et méthodes de traitement

# Chapitre I

---

## Pollution de l'eau et méthodes de traitement

### 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 devienne intensive et leurs conséquences sur l'environnement ont commencées à être observées [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter une synthèse bibliographique, regroupant des généralités sur la pollution des eaux et leurs origines ; un intérêt a été donné ensuite pour les polluants organiques persistants et les risques qu'ils engendrent sur l'environnement, la santé humaine et les écosystèmes.

La disponibilité décroissante de ressources en eau et leurs dégradation croissante ont favorisé le développement de nouvelles technologies plus efficaces tel que les procédés d'oxydation avancé puisque les procédés de traitement conventionnels ont montré une certaine incapacité pour la dégradation de ces polluants organiques.

### I.1. La pollution de l'eau

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement [1]. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de matières qui sont ajoutées à l'eau qui en dégrade la qualité. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire sont considérées comme des pollutions.



### **I.1.1. 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 [3] :

#### ***I.1.1.1. 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.

#### ***I.1.1.2. 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.

#### ***I.1.1.3. La chaleur***

Le nombre de particules d'oxygènes dissoutes 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 niveau 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.

### ***1.1.1.4. Le dépôt des sédiments***

Le dépôt de sédiment est une source commune de la pollution de l'eau. Le dépôt de sédiment 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.

### ***1.1.1.5. Des produits toxiques et dangereux***

Sont la plupart du temps des matériaux fait par l'homme qui ne sont pas utilisés ou disposés correctement. Les sources de pollution chimique incluent 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, de la peinture et des solvants sont aussi toxiques lorsqu'ils sont envoyés dans les drains ou dans la toilette. Par exemple, une goutte d'huile de moteur utilisée peut polluer 25 litres d'eau !

### ***1.1.1.6. 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.

### ***1.1.1.7. 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.

### I.2. Polluants organiques persistants (non biodégradables)

Les polluants organiques persistants (POPs) sont une catégorie de polluants chimiques très dangereux qui sont reconnus comme une grave menace mondiale pour la santé humaine et les écosystèmes. Certains POPs sont des pesticides, certains sont des produits chimiques industriels et d'autres sont des sous-produits produits de manière non intentionnelle suite à certaines combustions et procédés de l'industrie chimique. Les POPs sont largement présents dans l'environnement dans toutes les régions du monde.

Chaque personne porte une charge corporelle de POPs, principalement dans ses tissus adipeux.

La plupart des poissons, des oiseaux, des mammifères et d'autres formes d'animaux sont également contaminés par les POPs. Les POPs dans l'environnement polluent tous les jours les aliments sur le marché, en particulier le poisson, la viande, le beurre et le fromage. Quand les gens mangent les aliments contaminés par les POPs, ceux-ci s'accumulent dans leurs tissus adipeux. Les mères transmettent les POPs dans leurs propres organismes à leur progéniture. Chez les humains et autres mammifères, les POPs s'introduisent dans le fœtus et le contaminent pendant qu'il est encore dans le ventre de sa mère.

Étant donné que le lait maternel contient également des POPs, les enfants y sont davantage exposés. Chez les espèces qui ne sont pas des mammifères, les POPs sont transmis de la mère à la progéniture par l'intermédiaire des œufs.

Les POPs sont susceptibles de nuire à l'homme et d'autres organismes, même avec le niveau de concentration qui est généralement trouvé dans les aliments ordinaires. Il y a des preuves médicales probantes qui établissent des liens de cause à effet entre les maladies de l'homme et handicaps suivants et un ou plusieurs de ces POPs [4].

- Les cancers et tumeurs, y compris le sarcome des tissus mous, le lymphome non hodgkinien, le cancer du sein, le cancer du pancréas et le début de leucémie chez les adultes
- Les troubles neurologiques y compris le trouble du déficit de vigilance, les problèmes de comportement comme l'agression et la délinquance, les troubles d'apprentissage et de la mémoire ;
- la suppression immunitaire ;
- troubles de la reproduction y compris des anomalies du sperme, de fausses couches, les accouchements avant terme, faible poids à la naissance, modification de la sex-ratio dans la

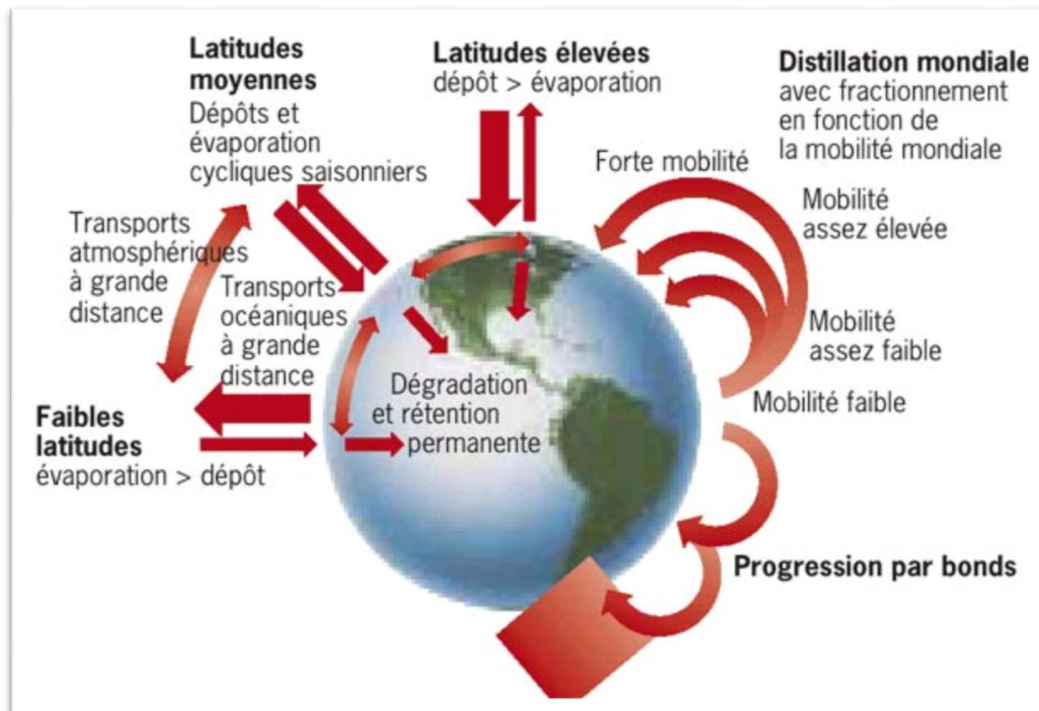
descendance, réduction de la période de lactation chez les mères allaitantes et les troubles menstruels, et

- d'autres maladies, y compris une augmentation de la fréquence du diabète de type II, de l'endométriose, l'hépatite et la cirrhose. Les POPs sont les plus nocifs pour le développement du fœtus causant des déficiences de santé, tels que des troubles et déficits neurologiques qui durent tout au long de la vie de l'enfant. Les POPs sont aussi particulièrement nuisibles pour les nourrissons, les enfants, les femmes, les Malnutris et d'autres populations [5].

### **I.2.1. Propriétés particulières des pollutions organiques persistants**

Ils sont des composés chimiques (structure chimique contenant du carbone), définis par quatre propriétés particulières [5] :

- Ils sont persistants dans l'environnement. Ce sont des substances qui, à des degrés divers, résistent à la dégradation photolytique, biologique et chimique. En raison de leur grande stabilité, ils vont donc pouvoir dans certains cas rester dans l'environnement durant plusieurs décennies.
- Ils sont lipophiles. Ils se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et une solubilité élevée dans lipides, ce qui entraîne leur bioaccumulation dans les tissus adipeux des organismes vivants. Par la suite, ils peuvent être transférés par voie alimentaire le long des chaînes trophiques.
- Ils sont semi-volatiles. Ils peuvent ainsi être transportés sur de longues distances grâce à un processus appelé « l'effet sauterelle ou distillation planétaire » (Wania & Mackay, 1993 et 1995) [6].



*Figure I.1. Transport global des polluants organiques persistants (d'après Wania & Mackay) [6]*

- Enfin, ils sont toxiques. Ces substances présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement [7].

Les pops se retrouvent en faible concentration dans les cours d'eau et les nappes souterraines, ils sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. Les POPs font aujourd'hui l'objet d'une préoccupation mondiale (UNEP, 2001) [2]. Au niveau réglementaire, la convention de Stockholm (Mai 2001 puis 2009), traité international dont le but est de contrôler, réduire ou éliminer les émissions de ses substances dans l'environnement, établi une liste nominative de 21 POPs (12 Legacy POPs + 9 Emerging contaminants) répartis en trois catégories et présentés dans le tableau (I.1).

*Tableau I.1. Liste nominative des polluants organiques non biodégradables (Convention de Stockholm Mai 2001 et 2009) [8]*

Catégorie	Nom
<b>Pesticides</b>	Aldrine
	Chlordane
	Chlordécone
	Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT)
	Dieldrine
	Endrine
	Heptachlore
	Hexachlorobenzene
	$\alpha$ -, $\beta$ - et $\gamma$ - Hexachlorocyclohexan (HCH)
	Pentachlorobenzene
	Mirex
Toxaphene	
<b>Produits chimiques industriels</b>	Hexachlorobenzene (HCB)
	Hexabromobiphenyle
	Pentachlorobenzene
	Polybromodiphényles Ethers (PBDEs)
	Polychlorobiphéniles (PCBs)
<b>Produits non intentionnelle</b>	Dioxines (PCDD)
	Furan (PCDF)
	Hexachlorobenzene (HCB)
	Acide perfluorooctane sulfonique, fluorure d'acide perfluorooctane sulfoné
	Pentachlorobenzene

Ils traversent les stations d'épuration sans être dégradés, résistent à l'autoépuration. Dans certains cas il faudra traiter ces pollutions à la source, plutôt qu'en post traitement quand elles sont alors très diluées [4].

### I.3. Le traitement des eau usées

Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour, disponibles. Cette partie présente ces procédés de façon générale. Selon la nature de chaque technique, nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques, chimiques et physico-chimiques :

#### I.3.1. Le traitement physique

Les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau contenant [9].

#### I.3.2. Le traitement biologique :

Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec, pour conséquences, la production de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et /ou un accroissement de la population de micro-organismes. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables. [9].

#### I.3.3. Le traitement chimique :

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement [9].

#### I.3.4. Le traitement physico-chimique :

Il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO<sub>2</sub>.

De nouvelles techniques de traitement ont été développées tels que les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs). Ces techniques sont alternatives très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables. Elles sont beaucoup plus efficaces que les techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon activés ou osmose inverse.

### I.4. Les procédés d'oxydations avancées

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques [3].

Tous les POAs sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre  $10^6$  et  $10^9 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ . L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des POAs. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

Les techniques d'oxydation avancées fréquemment citées dans la littérature sont les suivantes [3] :



## Chapitre I : Pollution de l'eau et méthodes de traitement

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ , aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-} / \text{UV}$ , apparentées au procédé de Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ , ou procédé Photo Fenton.
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ .
- $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 / \text{UV}$  ou  $\text{O}_3 / \text{Mn}^{2+} / \text{acide Oxalique}$ , qui sont différentes variantes du procédé d'ozonation
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- **$\text{TiO}_2 / \text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$  aussi connue sous le nom de photocatalyse hétérogène.**

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur l'oxyde de zinc, s'est révélée comme un moyen efficace pour l'élimination des polluants présents dans l'eau. Cette dernière a été adoptée dans notre cas, pour l'élimination d'une molécule organique toxique qui est l'indole.

### Conclusion

Certains produits organiques ayant des propriétés récalcitrantes et toxiques ne peuvent pas être directement traités par les procédés conventionnels basés uniquement sur une activité biologique.

Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères. Ces procédés génèrent des radicaux hydroxyles oxydants très puissants. Les radicaux hydroxyles ont le pouvoir de dégrader totalité de ces polluants organiques.

# Chapitre **II**

---

## Traitement par Photocatalyse hétérogène



# Chapitre II

---

## Traitement par Photocatalyse hétérogène

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter une synthèse bibliographique, regroupant le principe, la mise en œuvre et les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène, le phénomène d'adsorption et les composés organiques traités par photocatalyse.

## II. Traitement par la photocatalyse hétérogène

### II.1 Définitions

#### II.1.1. Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final [3]

#### II.1.2 Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du

catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [3].

### II.1.3. La photocatalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène [10].

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques, azotés, etc. adsorbés à la surface du semi-conducteur. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de ces composées [3].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

### II.1.4. Les Semi-conducteur

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$ . Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.  $\text{ZnO}$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. [10].

Le **Tableau II.1** présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

*Tableau II.1 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs*

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
<b>BaTiO3</b>	3.3	375
<b>CdO</b>	2.1	590
<b>CdS</b>	2.5	497
<b>CdSe</b>	1.7	730
<b>Fe2O3</b>	2.2	565
<b>GaAs</b>	1.4	887
<b>GaP</b>	2.3	540
<b>SnO2</b>	3.9	318
<b>SrTiO3</b>	3.4	365
<b>TiO2</b>	3.2	390
<b>WO3</b>	2.8	443
<b>ZnO</b>	<b>3.2</b>	<b>390</b>
<b>ZnS</b>	3.7	336

### II.1.5. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH•) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe.

Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à- dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10-9 sec. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [29].

## II.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

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  $e^-$ ) [10].

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



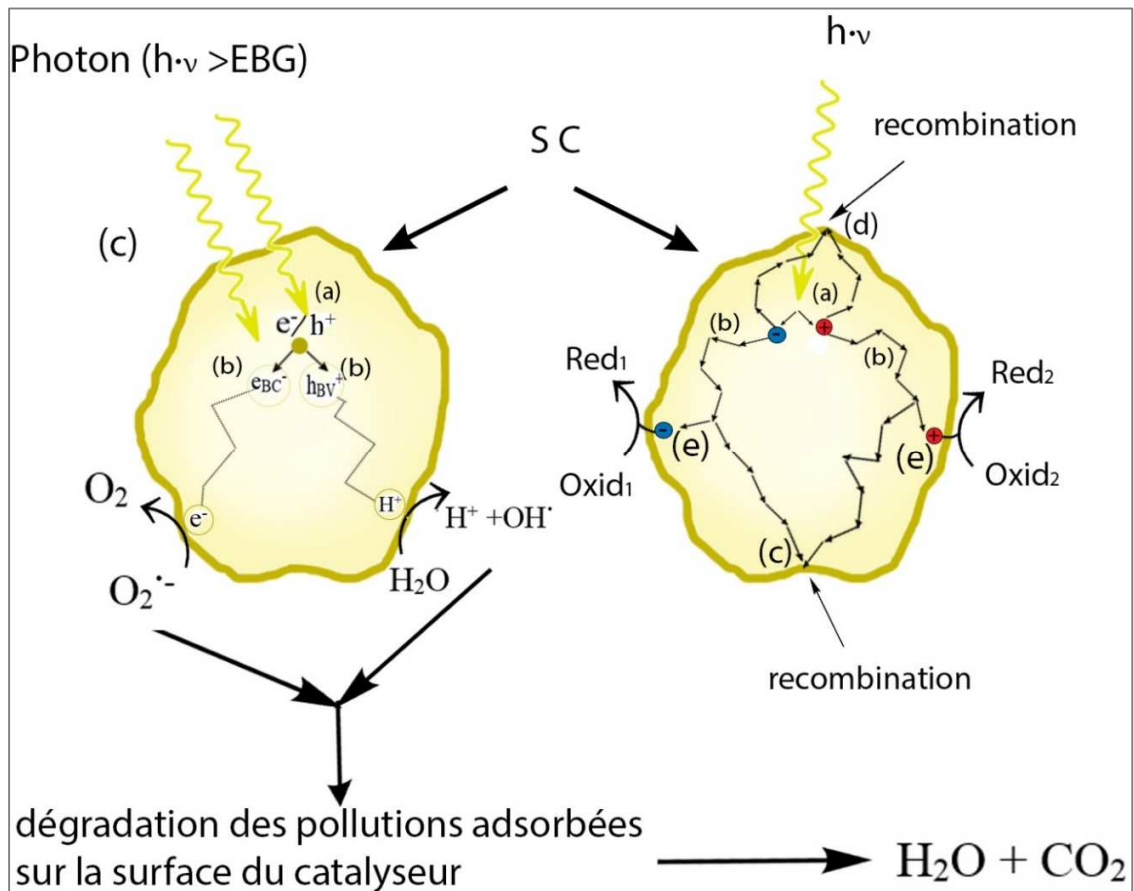


Figure II.1. Schéma de principe de la photocatalyse

- (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.

### II.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont [10] :

- 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

### II.3.1. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Hermann [11] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO<sub>2</sub>]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO<sub>2</sub>.

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 photocatalytique de la réaction.

### II.3.2. 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 photocatalytique [11]. 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 [10]. 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.

## Chapitre II : Traitement par Photocatalyse hétérogène

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $v$  est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [figure.I.6].

$$V = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k\frac{Q_e}{Q_{max}} \quad \text{II.1}$$

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

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad \text{II.2}$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad \text{II.3}$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad \text{II.4}$$

$V$  : vitesse de la réaction ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de catalyseur par le substrat

$k$  : constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

$K$  : constante d'adsorption de substrat ( $\text{L/mmol}$ )

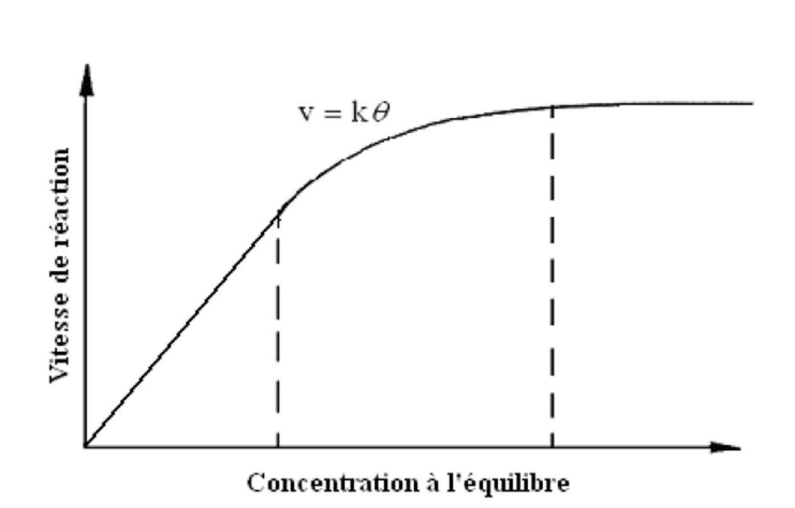
$C_e$  : concentration à l'équilibre du polluant ( $\text{mmol/L}$ )

## Chapitre II : Traitement par Photocatalyse hétérogène

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 I.12

$$V = K' \cdot C_e = kK \cdot C_e \quad \text{II.5}$$

Pour de grandes concentrations en polluants,  $K C_e \gg 1$ , la vitesse de réaction devient égale à  $k$ , elle est maximale et d'ordre zéro [11, 12].



*Figure II.2. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre*

### II.3.3. Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique 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 photocatalyse. 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.

## Chapitre II : Traitement par Photocatalyse hétérogène

Des travaux comparant l'activité photocatalytique 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 [13] 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 photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. 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 photoadsorber l'oxygène sous forme  $O^{2-}$  et  $O^-$ ; (ii) de la photodesorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ).

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de **Degussa P25**, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [14].

### II.3.4. 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 ( $e^-/h^+$ ) [10]. L'activité photocatalytique 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 nanofeuillets ZnO sont plus efficaces sur la dégradation de la MO que les nanotubes, en raison de leur grande surface. Ces résultats indiquent que nanofeuillets ZnO peuvent être un bon choix pour le traitement des eaux usées organiques dans l'avenir [15].

### II.3.5. Influence de la composition aqueuse

L'efficacité du traitement photocatalytique 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 [11]. 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 ( $CO_3^{\bullet-}$ ) moins actifs.

### II.3.6. Influence de l'oxygène dissous

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



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation. [10]

### II.3.7. Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions 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°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [10].

## II.4. Le phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption :

### II.4.1. La physisorption

Est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Les composés s'adsorbent alors en constituant des couches simples ou multiples.

### II.4.2. La chimisorption

Est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont l'ordre de 40 kJ/mole et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde

de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. La chimisorption est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

### II.5. Les composés organiques traités par photocatalyse

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles.

En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels que  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{Br}^-$ . La photocatalyse permet également, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures [16].

On va introduire ci-dessous un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photocatalytique a été étudiée.

#### II.5.1. Acides carboxyliques

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Seul l'acide formique l'est en une seule étape [3].

#### II.5.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée, car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique [3].

#### II.5.3. Composés chlorés

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le 1,3- tétrachloréthylène, le dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont

largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules [10].

### II.5.4. Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{N}_2$  selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [4].

### II.5.5. Composés soufrés

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents, le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$ , auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène. Des études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes soufre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  [4].

### II.5.6. Substances humiques

Les substances humiques sont une famille de macromolécules organiques à la structure générale complexe et mal définie. Elles sont constituées d'un réseau de chaînes carbonées et de fonctions souvent oxygénées ; carbonyles, acide carboxylique, hydroxyle, phénol, méthoxyle, ou quinone. La dénomination « substances humiques » regroupe les acides fulviques et les acides humiques. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brun/jaune de certaines eaux naturelles. Elles représentent aussi une partie de la matière organique d'effluents industriels comme les lixiviats de décharge. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens.

Les substances humiques sont hydrophobes, elles sont donc très facilement adsorbées sur du  $\text{TiO}_2$ . Les cinétiques d'adsorption sont rapides et l'équilibre est atteint en moins d'une demi-heure avec des concentrations en  $\text{TiO}_2$  de 1 g/L et des concentrations en acides humiques allant jusqu'à 100 ppm.

### II.5.7. Pesticides

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés. La dégradation photocatalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont, la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long. Seuls les pesticides contenant un cycle triazinique, stable aux attaques oxydantes, ne sont pas totalement minéralisés. Le sous-produit organique final est l'acide cyanurique, non toxique. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial [10].

### II.5.8. Huiles

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photocatalyse, même en présence d'eau marine salée. La photodégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion [3].

## II.6. Les Avantages de la photocatalyse

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

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> 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.

## Conclusion

Le procédé photocatalyse 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, le débit, l'intensité du flux lumineux.



# Partie II

---

## Etude expérimentale

# Chapitre **III**

---

## **Matériels et méthodes**

# Chapitre III

---

## Matériels et méthodes

### Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées.

### III.1. Réactifs

Le polluant persistant utilisé est l'indole. C'est une molécule organique ayant une masse moléculaire de **117.15** g.mol<sup>-1</sup>.

L'indole est un composé organique aromatique hétérocyclique. Le nom indole est dérivé de l'indigo, un pigment bleu dont la molécule contient deux groupements indoles soudés. Il peut être décrit schématiquement comme étant formé d'un cycle benzénique et d'un cycle pyrrole accolés.

Le doublet électronique porté par l'atome d'azote dans la représentation participe à la délocalisation aromatique. Contrairement aux amines classiques, l'indole n'est donc pas une base puisque le caractère aromatique serait perdu en cas de réaction chimique mettant en jeu ce doublet.

L'indole est un composé solide à la température ambiante, qui possède une odeur intense de matière fécale. En revanche à faibles concentrations, il possède une odeur fleurie, et est un constituant d'un grand nombre de parfums.

La chimie de l'indole a commencé à se développer avec l'étude de l'indigo, pigment de couleur bleu. Celui-ci était transformé en isatine puis en oxindole (oxyde d'indole). En 1866, Adolf von Baeyer (prix Nobel de chimie en 1905), parvint à réduire l'oxindole en indole en utilisant de la poussière de zinc comme réducteur. Il proposa une formule chimique pour ce nouveau composé en 1869.

Certains dérivés de l'indole étaient utilisés comme colorants jusqu'à la fin du XIXe siècle. L'intérêt pour ce composé s'accrut au cours des années 1930, lorsque l'on découvrit que l'indole est une brique constitutive d'un grand nombre d'alcaloïdes, ainsi que d'auxines et du tryptophane. L'indole demeure un composé très étudié et utilisé à l'heure actuelle.

Sa formule chimique est  $C_8H_7N$ . La structure chimique de l'indole est représentée sur la figure III.1.

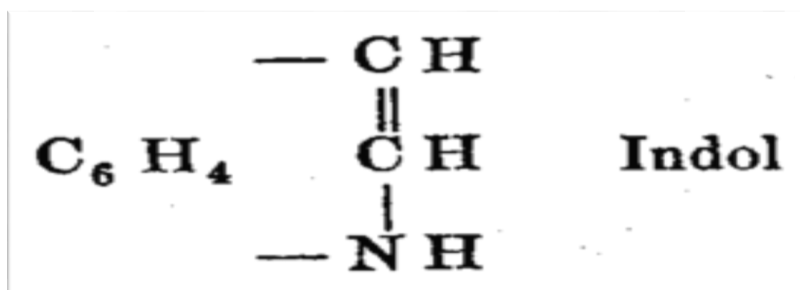
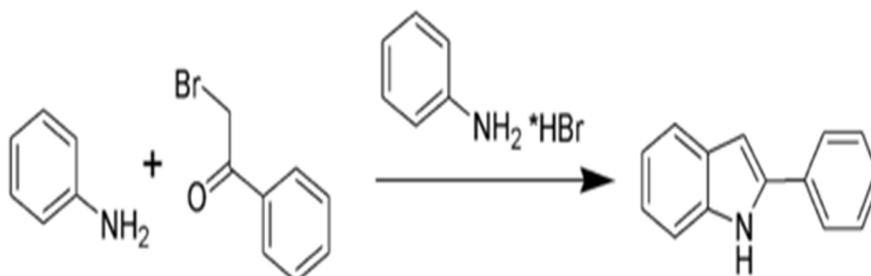


Figure III.1. Structure chimique de l'indole d'après Baeyer, 1869

### III.1.1. Synthèse de l'indole

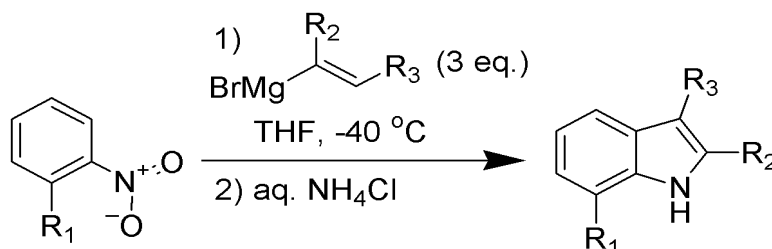
#### III.1.1.1. Synthèse de Bischler-Möhlau

Développée au cours de la décennie 1880, la méthode de Bischler-Möhlau est l'une des toutes premières techniques de synthèse de l'indole. Au cours de la réaction, de l' $\alpha$ -bromoacétophénone réagit avec un excès d'aniline en milieu acide pour former un 2-aryl-indole. Cependant, elle ne permet pas de préparer directement de l'indole non substitué.



### III.1.1.2. Synthèse de Bartoli

La synthèse de Bartoli est une méthode de synthèse d'indole substitué, à partir d'un nitrobenzène ortho-substitué et d'un organomagnésien vinyle.



**NB :** Le solvant utilisé pour la préparation des solutions est l'eau distillée.

## III.2. Matériaux :

### III.2.1. Le catalyseur (ZnO) :

Le dioxyde de zinc a été utilisé comme catalyseur au cours de ce travail, suite à ses propriétés fondamentales. Il se présente sous forme de poudre et est utilisé en suspension dans la solution à traiter.

L'Oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée blanc de zinc non soluble dans l'eau. Il cristallise selon la structure la plus stable qui est la structure wurtzite (figure III.2) dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène.

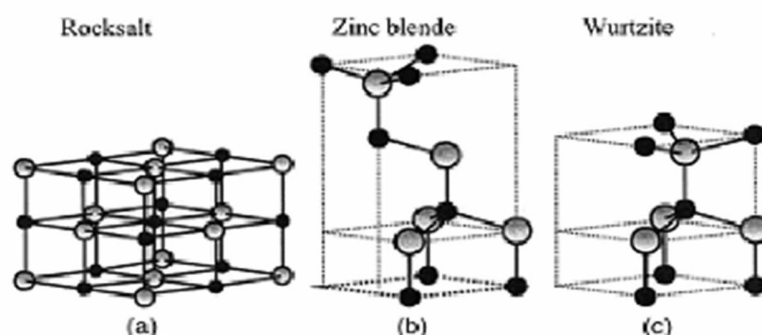


Figure III.2. Représentation des structures de ZnO :  
(a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal (wurtzite).

L'Oxyde de Zinc est un semi-conducteur très utilisés ces dernières années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable et de sa non-toxicité présentée dans la figure III.3.

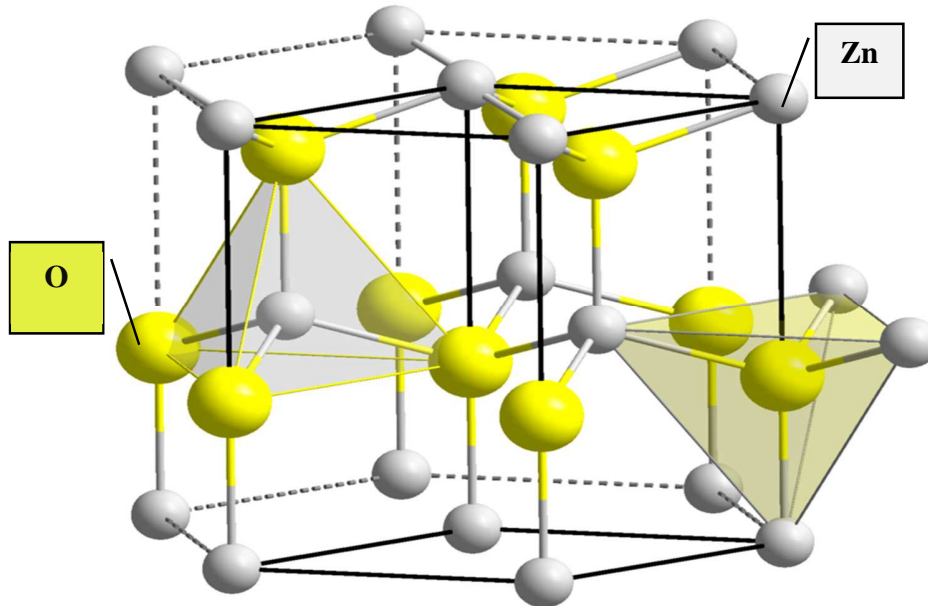


Figure III.3. La structure cristallographique du ZnO (wurtzite).

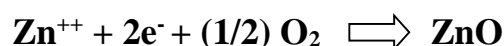
### III.2.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

#### III.2.2.1. Propriétés électriques du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type  $n$ . La grande conductivité de couches de cet oxyde pur est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est souvent attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie ou à la présence de défauts dans la structure. ZnO est un semi-conducteur du groupe AII-BIV qui présente une bande interdite d'environ 3.3eV ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [17]. Cette valeur de bande

interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.30 et 3.39 eV [18,19].

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Pour Srikant & Clarke [20] le gap d'énergie du ZnO, à température ambiante, est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3.2 et 3.3 eV. Une conductivité élevée ( $>5.10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO du type n, en raison des défauts intrinsèques des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [21]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



Cependant la conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki & Al. [22]. Les propriétés de ZnO peuvent varier par dopage :

Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement, par l'introduction d'atomes de Zn en excès en position interstitielle, ou par la réaction de lacunes d'oxygène (les centres créent se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [23].

Soit en substituant des atomes de Zn ou d'O du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )). Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [24]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés et de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/ $\text{cm}^3$ , permettant d'atteindre des résistivités très faibles de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [25]. Les principales propriétés du ZnO sont décrites dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Propriétés électriques du ZnO [35]

Propriétés électriques	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV).	-5.658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C).	1975
Chaleur spécifique ( $w.m^{-1}.K^{-1}$ ) à 20° C.	37
à 1000 °C.	4
$E_g$ (eV) à 27° C.	3.1~3.2
La force de cohésion des excitons (meV)	60
Liaison Zn-O (Å).	2.016
La liaison O-O (Å).	5.303
Liaison Zn-Zn (Å).	5.304
Masse volumique.	5.72

### II.2.2.2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C46v (P63mc). Le cristal ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et qu'à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. Le cristal ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques  $e_{31}$  et  $e_{33}$  varient, respectivement, autour de  $-0.52 C/m^2$  et de  $+1.20 C/m^2$  [26].

### II.2.2.3. Les propriétés optoélectroniques du ZnO

Le ZnO possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [27,28]. Il en ressort que le ZnO est un semi-conducteur à gap à température ambiante. La valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ 3.3 eV supérieur à celle des semi-conducteurs classiques (tableau III.2).



La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. C'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

*Tableau III.2. Comparaison de diverses propriétés de semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique.*

Composé	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap (eV)	1.12	1.41	3.37	3.50
Energie de l'exciton (MeV)	15	4.2	60	25

### III.2.3. Photoréacteur

Les études expérimentales en phase aqueuse sont effectuées dans un réacteur photochimique, en escaliers. Il est constitué d'une plaque inclinée en escalier à la surface de laquelle ruisselle un mince filet d'eau à traiter. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes concentrateurs car ils utilisent la totalité du rayonnement lumineux pour activer le catalyseur.

Pour notre étude, ce réacteur prévu à l'origine pour utiliser le rayonnement solaire a été équipé d'un couvercle en bois couvert avec l'aluminium, sur lequel sont fixées des lampes UV.

Ce dispositif comporte :

- ✓ L'escalier en acier inoxydable constitué de 9 marches d'une hauteur et d'une profondeur de 6 cm pour une largeur de 40 cm ;
- ✓ Deux lampes PHILIPS PL-L 24W/10/4P donnant une longueur d'onde maximale de 365 nm (UV) et/ ou quatre autres lampes PHILIPS (Holland) TLD 15W/50 disposées sous le couvercle en aluminium ;
- ✓ Un réservoir de stockage (contenant l'effluent) ;
- ✓ Un agitateur mécanique, assurant l'homogénéisation et l'aération de la solution dans le réservoir ;
- ✓ Une pompe péristaltique qui assure la recirculation de la solution à traiter.

Ce système présente plusieurs avantages :

- Une faible absorption d'énergie lumineuse suite à la création d'une mince lame de liquide sur le media catalytique,
- La teneur en oxygène dans la solution à traiter est suffisante pour permettre la dégradation photocatalytique des polluants organiques car le ruissèlement du liquide sur les marches améliore le transfert d'oxygène dans la solution à traiter.
- Les marches d'escalier permettent de développer une grande surface de contact pour le transfert d'oxygène et absorption de la lumière par le media catalytique (ZnO).

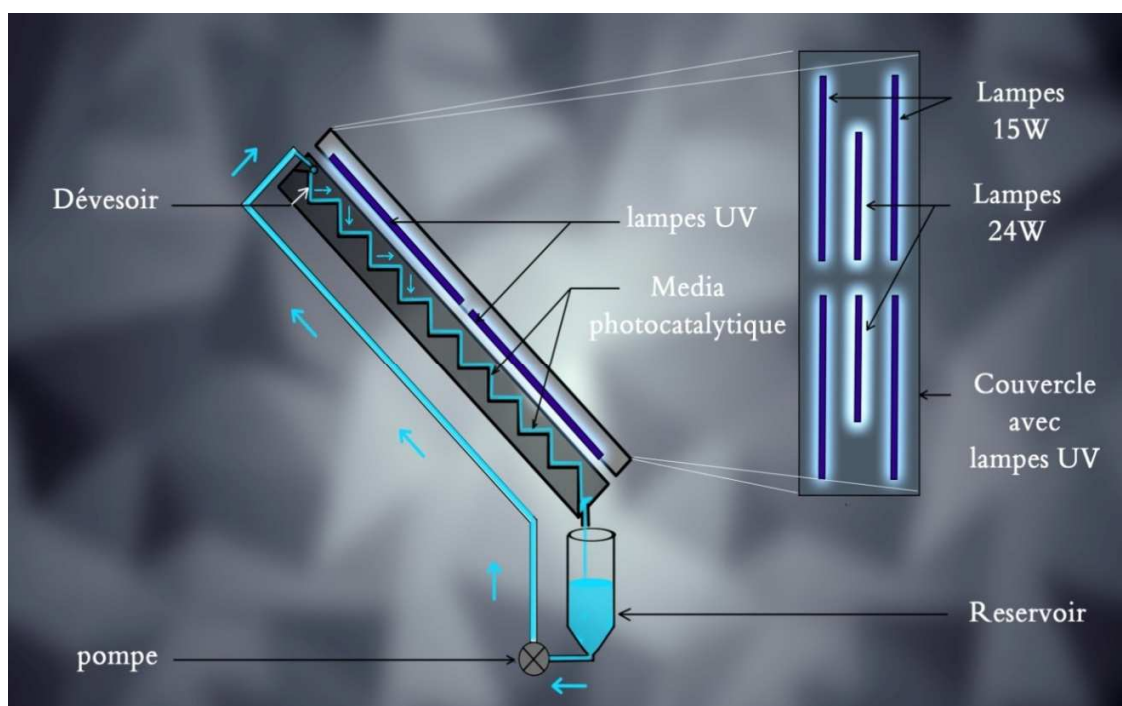


Figure III.4. Photoréacteur en escaliers

### III.3. Méthode

#### III.3.1. Préparation des solutions

Une solution aqueuse d'indole est préparée en fonction du volume et de la concentration souhaités. Le catalyseur ZnO est introduit dans la solution sous forme de poudre en suspension.

### Chapitre III : Matériels et méthodes

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption de polluants en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint.



*Figure III.5. Agitateur*

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 40 minutes.

Après 40 minutes d'adsorption, un échantillon de solution est prélevé et analysé. C'est l'instant  $t=0$  de la cinétique de dégradation photocatalytique. Le mélange est ensuite placé dans le photoréacteur. Les lampes sont allumées et le chronomètre déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du polluant à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers.

Les échantillons, une fois prélevés, sont centrifugés dans une centrifugeuse, pour éliminer les particules de ZnO en suspension dans l'échantillon. L'analyse est effectuée immédiatement après centrifugation, le spectromètre UV- visible, a été utilisé pour mesurer la concentration de l'indole à 270 nm au cours de la photodégradation. Des cuves en quartz de 0,5 cm de trajet optique ont été utilisées.



*Figure III.6. Centrifugeuse*



*Figure III.7. Spectromètre*

### **III.3.2. Echantillonnage**

L'échantillonnage est primordial car il conditionne la pertinence de l'analyse. Il doit être de qualité mais également représentatif de ce que l'on veut analyser. Les échantillons d'eau doivent être prélevés dans des récipients propres, rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée et/ou déminéralisée, puis fermés hermétiquement sans laisser de bulles d'air dans les flacons.

L'échantillonnage d'eau a pour but d'estimer un ou plusieurs paramètres qui caractérisent la concentration en polluant ou ses variations, ou les deux à la fois au cours d'une période donnée. Les résultats sont nécessaires à la caractérisation de l'eau auquel un contrôle continu est nécessaire.

Le prélèvement d'échantillons d'eau doit être fait de façon à ce que les résultats de l'analyse des échantillons prélevés permettent de tirer des conclusions valables quant aux propriétés de l'eau à analyser. Il faut éviter toute pollution secondaire de l'échantillon provoquée par le mode de prélèvement, ou par les récipients contenant les échantillons.

### III.3.3. Méthodes d'analyse

#### III.3.3.1. Spectrophotométrie UV visible

##### a. 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. [29]

##### b. Principe

La spectrophotométrie repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert. [30]

#### III.3.3.2. La loi de Beer Lambert

##### a. Présentation de la loi Beer Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ . (Figure III.8)

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$ , ils en ont

établi une relation empirique : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée, décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot l \cdot C}$$

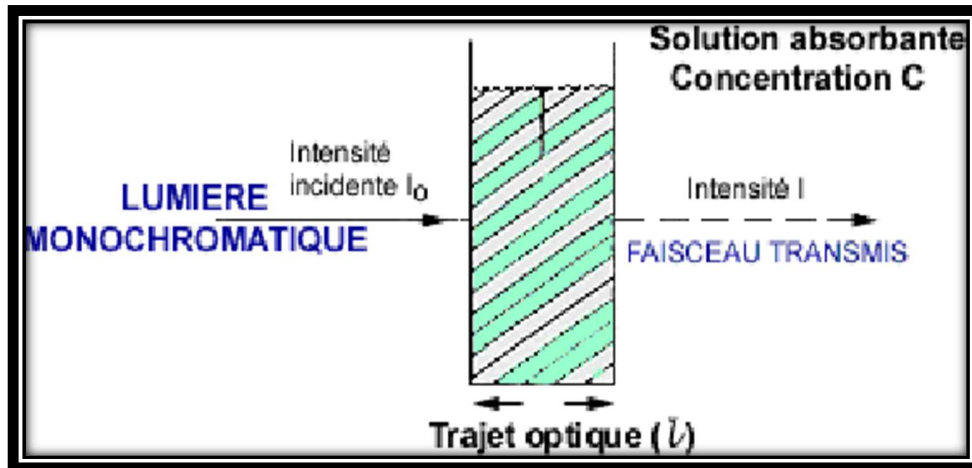


Figure III.8. Principe de la loi Beer Lambert

Où :

- $I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente ;
- $I$  : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;
- $l$  : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ;
- $C$  : est la concentration des espèces absorbantes ;
- $k$  : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire  $\log(I_0/I) = k \cdot l \cdot C / 2.3 = \epsilon \cdot l \cdot C$ .

- **Log ( $I_0/I$ )** est appelé absorbance ( $A$ ) ;
- $I/I_0 = T$  est la transmission ;
- **% T** est la transmittance ;
- $\epsilon$  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,  $\epsilon$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde  $\lambda$  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, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante on obtient la relation suivante :

$$A = - \log T = \epsilon * l * C \quad [31]$$

**b. Validité de la loi de Beer Lambert :**

La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions :

- La lumière doit être monochromatique ;
- La concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de  $10^{-4}$  mol.  $L^{-1}$ ) ;
- Les solutions doivent être homogènes ;
- Le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

**III.3.3.3. 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.

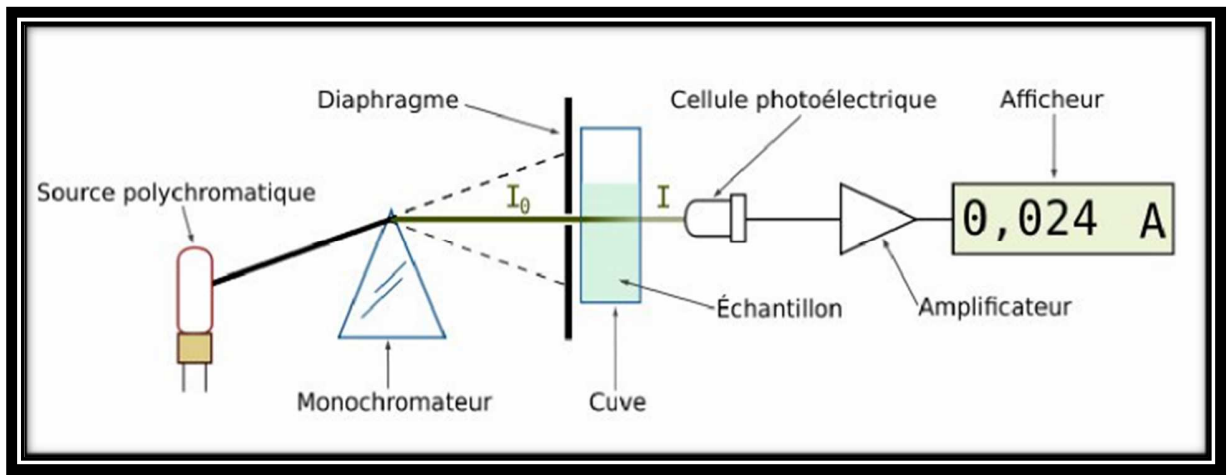


Figure III.9. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre

### Chapitre III : Matériels et méthodes

Le spectrophotomètre permet la comparaison d'un faisceau lumineux avant et après passage dans un échantillon. Il comporte :

- Une source de lumière blanche ;
- Un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde autour d'une valeur choisie ;
- Une cuve qui contient l'échantillon à étudier ;
- Un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse après la traversée de la cuve ;
- Un écran d'affichage.

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.



# **Chapitre IV**

---

## **Résultats et discussions**

# Chapitre IV

---

## Résultats et discussions

### Introduction :

Pour suivre la cinétique de dégradation de l'indole, des prélèvements, ont été effectués à intervalle de temps fixe (10minutes). Les échantillons prélevés sont ensuite analysés par spectrophotomètre. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures ci-après, exprimés soit en absorbances soit en rendements de dégradation.

Un autre intérêt est donné à l'étude de certains paramètres jugés important dans les traitements photocatalytique, ainsi que leurs effets sur le rendement du procédé appliqué. Ces effets sont mis en évidences, en variant les niveaux de chaque paramètre dans un intervalle donné. Les résultats sont repris en termes de rendements et exposés en superposition dans un même graphique pour les deux niveaux de chaque paramètre.

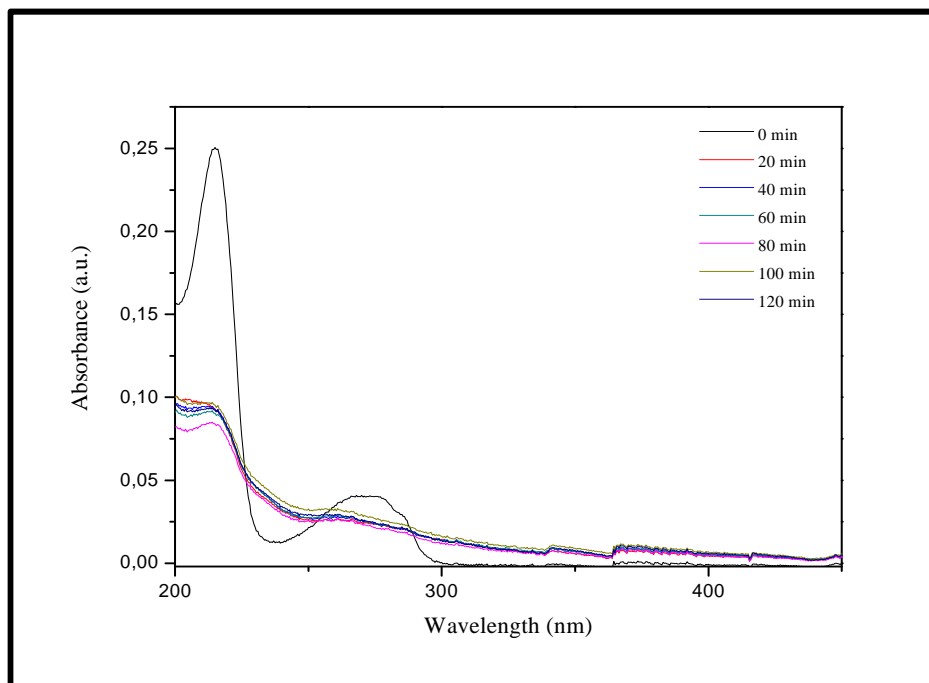
La concentration en catalyseur ( $C(\text{ZnO})$ ), le débit d'air, le débit de recirculation (temps de séjour  $Q$ ) sur un intervalle de 0,5 et 3,5 g/l (7,33 et 14,66ml/s) respectivement, la concentration en indole ( $C(\text{Indole})$ ), (10 et 60mg/l), L'effet du volume à traiter et enfin l'intensité lumineuse.

### **IV.1. Effet de la présence et de la concentration en catalyseur sur l'efficacité de traitement**

#### **IV.1.1. Spectres UV-visible**

La solution d'indole est instable sous l'irradiation UV. Sur la figure IV.1, nous observons qu'à l'instant initial ( $t=0\text{mn}$ ), la solution d'indole exhibe deux bandes caractéristiques localisées respectivement à 220 et 270 nanomètre. Sous l'illumination UV, ces bandes d'absorption tendent à disparaître avec l'augmentation du temps d'irradiation. Dans ces

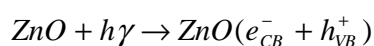
expériences, la photocatalyse a été faite sans circulation d'air. Après 20 minutes d'irradiation, 66% d'indole a été oxydé.



*Figure IV.1 : Les spectres évidents UV de l'indole dans le soluté à l'irradiation différentielle chronométrée des intervalles sans circulation d'air*

En l'absence du catalyseur, la dégradation de l'indole est de l'ordre de 3 % en 2 heures. Cette relative photo-dégradation peut être interprétée par la rupture homolytique de la double liaison de la molécule d'indole. Ces observations indiquent que la lumière UV et la présence d'un photocatalyseur sont nécessaires pour la destruction efficace de l'indole.

La capacité du semi-conducteur d'agir en tant qu'élément photosensible est attribuée à leur structure électronique qui est caractérisée par une bande remplie de valence et une bande de conduction vide. Sous l'illumination par une lumière avec de l'énergie plus grande que leur gap, des électrons et des trous sont photogénérés.



Ces espèces produites réagissent avec des molécules de l'oxygène et d'eau pour produire les forts radicaux d'oxydation comme l'hydroxyle qui peuvent favoriser l'oxydation de la molécule d'indole.

### VI.1.2. Concentration du catalyseur (ZnO)

La quantité de photocatalyseur est un paramètre important pouvant affecter le processus de dégradation (taux et cinétique). Par conséquent, pour étudier la relation entre la concentration du photocatalyseur et évaluer la constante de dégradation, la quantité de ZnO a été variée entre 0.5 et 2 g/l dans une série d'expériences sous la circulation d'air constante (1.5 l/min) et un pH naturel.

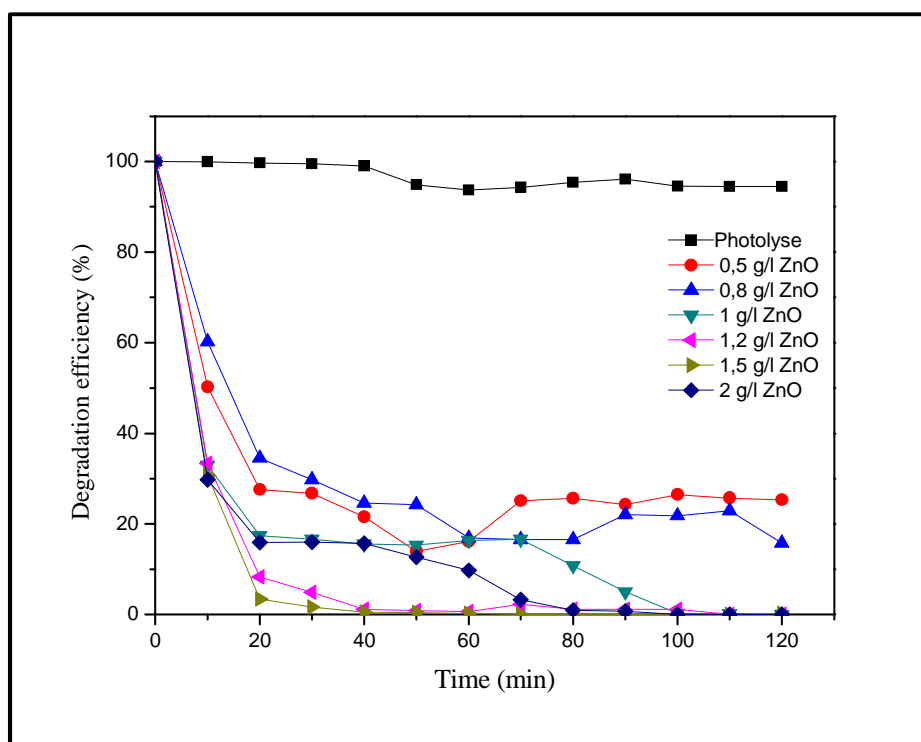
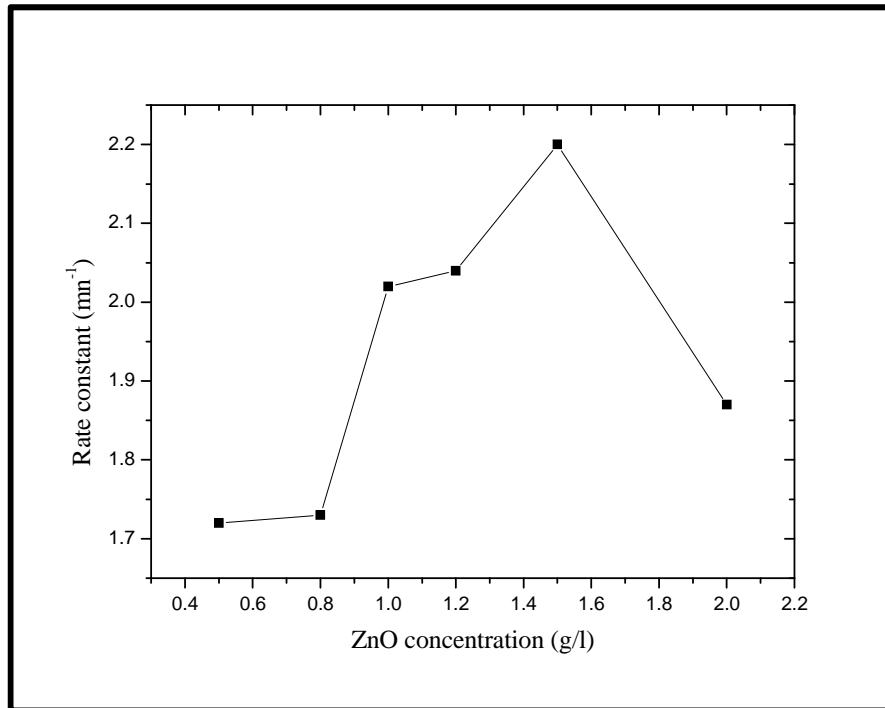


Figure IV.2 : Absorbance relative contre le profil de temps pendant l'irradiation de l'indole dans les solutés pour différentes quantités de catalyseur de ZnO



*Figure IV.3 : Influence de la concentration du ZnO sur la constante de photo-oxydation*

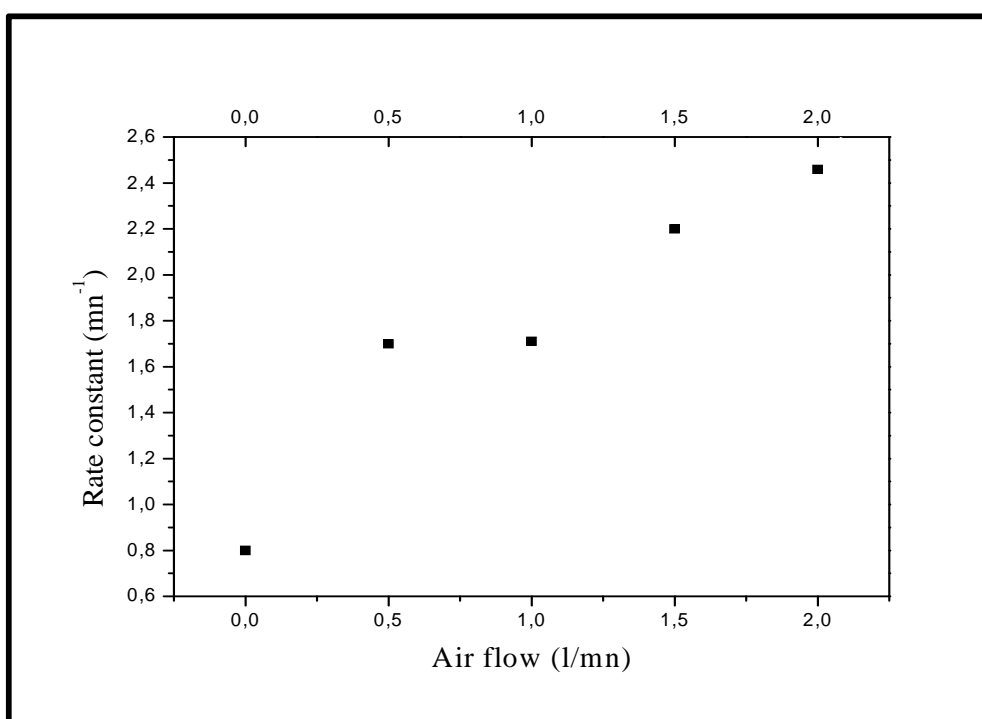
Sur Figure IV.3, nous voyons facilement que la réaction suit l'équation de décroissance de premier d'ordre. Comme prévu, l'augmentation du taux de dégradation en augmentant la quantité de catalyseur est en bon accord avec les récentes études. Ce phénomène peut être expliquer par le fait que la quantité croissante de ZnO mène à augmentation du nombre de photons absorbés augmentant, à son tour le photogénération des radicaux d'hydroxyle entrant dans le processus de photocatalyse. La valeur maximale de la constante de dégradation apparaît à une concentration en ZnO de 1.5 g/l et diminue avec 2 g/l de ZnO. Des résultats très semblables sont obtenus par C.C. Chen dans la photodégradation du colorant éthyle-violet. Cet effet peut être dû à deux paramètres : le premier est l'agrégation des particules de ZnO aux concentrations élevées causant la diminution du rapport de surface/volume et donc de la diminution extérieure active d'emplacements ; la seconde est la réduction du flux lumineux.

## IV.2. Effet du débit d'air

L'oxygène nécessaire pour piéger les électrons produits par le rayonnement UV, provient de l'air produit dans les marches du réacteur. Cet air forme des bulles dans la solution et permet de garder le catalyseur en suspension. Par conséquent, il est convenable et important d'étudier l'effet de la circulation d'air sur le taux de dégradation photocatalytique de l'indole.

Cette étude a été effectuée au pH naturel avec la quantité optimisée de ZnO (1.5g/l). Sur la figure IV.4, nous voyons que la constante de dégradation augmente avec l'augmentation de la circulation d'air menant à l'amélioration de l'efficacité de photo-oxydation.

En circulation d'air, la quantité d'oxygène impliqué est et par conséquent le processus de piégeage des électrons s'accroît. Par conséquent la photo-oxydation de l'indole s'accroît.



*Figure IV.4 : Variation de la constante de dégradation en fonction de la circulation d'air*

### IV.3. Influence du débit de recirculation (Temps de séjour)

Après avoir retenue la concentration optimale en catalyseur, l'effet du temps de séjours a été étudié en faisant varier le débit de recirculation. Les niveaux choisis pour ce dernier sont  $Q_1=7,33\text{ml/s}$  et  $Q_2=14,66\text{ml/s}$ , soit  $Q_2=2.Q_1$ .

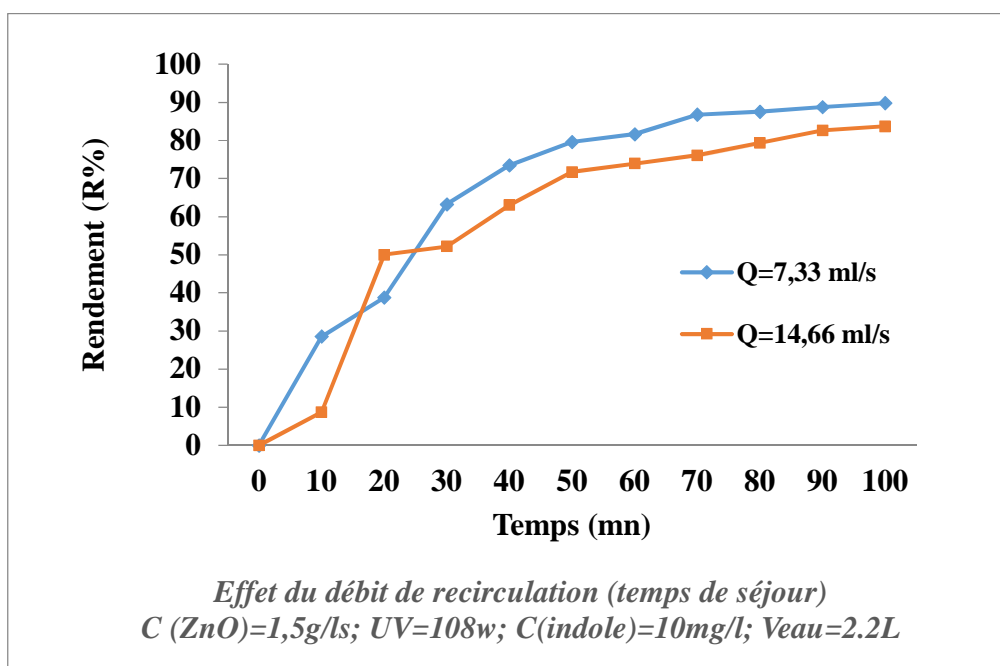


Figure IV.5. Influence du débit de recirculation (Temps de séjour)

Afin d'étudier l'effet du temps de séjour sur l'efficacité de l'élimination de l'indole, le débit d'entrée  $Q$  était augmenté de  $7.33\text{ ml/s}$  à  $14.66\text{ ml/s}$  pour  $C(\text{ZnO})=3.5\text{g/L}$ ,  $UV=72\text{W}$ ,  $C(\text{indole})=10\text{mg/L}$ , et  $V_{\text{eau}}= 2\text{L}$  comme le montre la figure IV.5, une efficacité d'élimination d'indole supérieure à 80%, a été enregistré pour les deux débits étudiés. En effet, l'augmentation du débit présente l'avantage d'enrichir le milieu réactionnel en oxygène, qui se dissout dans la solution sous l'effet de la turbulence augmentée au niveau des marches du photoréacteur en escaliers. Mais cette augmentation de débit ; réduit la probabilité d'adsorption du polluant sur la surface d'une particule catalytique activée. La diminution du débit de circulation entraîne l'accroissement du rendement de dégradation. Ceci s'explique par l'augmentation du temps de séjour de la solution dans le réacteur [30]. Le débit d'entrée optimal pourrait par conséquent, être considérée comme  $7.33\text{ ml/S}$ .

#### IV.4. Effet de la concentration initiale en polluant

L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique en fonction de la concentration initiale de l'Indole a été réalisée en choisissant deux niveaux pour ce paramètre (10 et 60mg/l), quant aux autres paramètres, ils étaient fixés aux valeurs optimales retenues précédemment.

Les figures IV.6.a, IV.6.b, rapportent les variations des absorbances de l'Indole en fonction du temps pour chaque concentration, on remarque qu'il y'a une dégradation du polluantes pour les différentes concentrations.

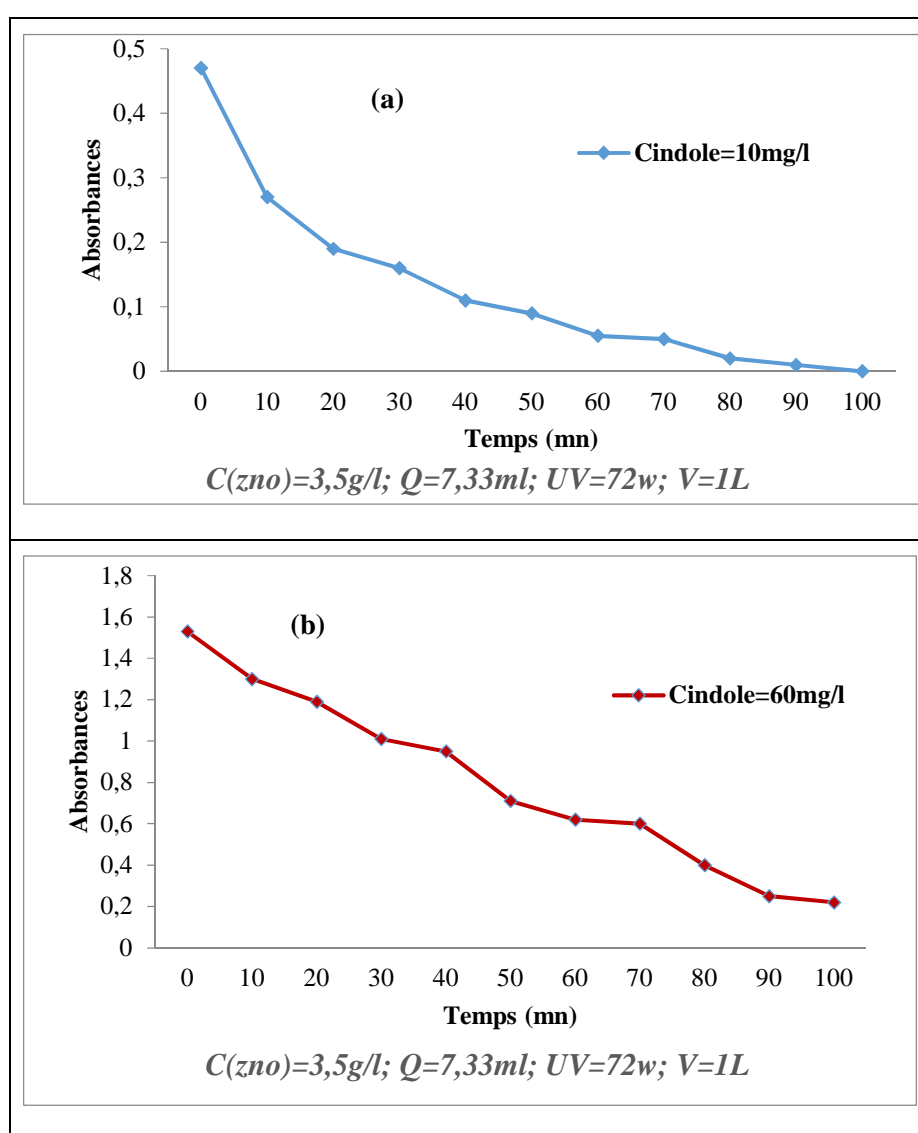
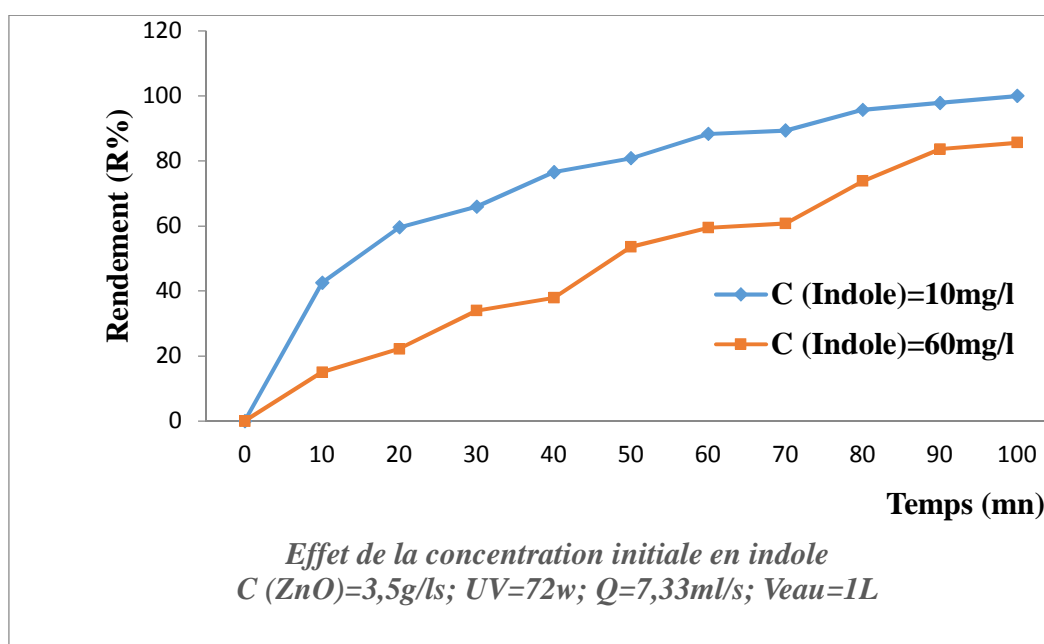


Figure IV.6 : Variation des Absorbances en fonction du temps pour les Différentes concentrations en Indole pour  $Q=7,33\text{ml/s}$  ;  $UV=72\text{W}$  ;  $C(\text{ZnO})=3,5\text{g/l}$ ;  $V=1\text{L}$ .



La figure IV.6, montre que, lorsqu'on irradie la solution, le temps nécessaire pour la décontamination est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale de l'Indole est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. La photocatalyse avec ZnO est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

Les résultats des rendements pour les différentes concentrations d'Indole sont récapitulés dans la figure IV.5 ci-dessous.



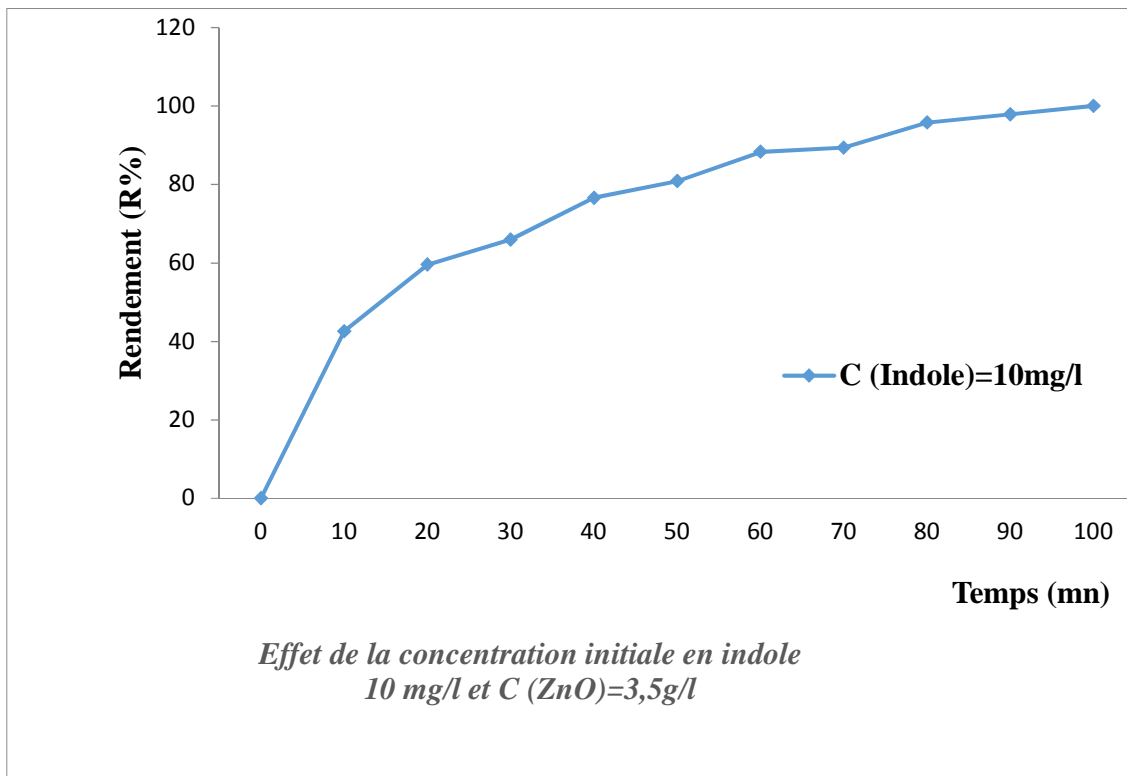
*Figure IV.7 : Variation des rendements pour les différentes concentrations d'Indole*

SAHOO & AL [34]. Suggèrent qu'en augmentant la concentration initiale du polluant, l'opacité de la solution devient de plus en plus intense, ce qui empêche la pénétration de la solution par le champ lumineux radial et l'arrivée de celui-ci à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, la génération de la quantité de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sur la surface du semi-conducteur n'augmente pas, puisque l'intensité lumineuse et le temps d'irradiation sont constants. Cependant, leur concentration diminue avec l'augmentation de la concentration de

la solution aqueuse du polluant. Les photons sont largement absorbés par les molécules de ce dernier, ce qui les empêche d'atteindre la surface du semi-conducteur.

L'efficacité de la photodégradation de l'indole diminue alors, avec l'augmentation de sa concentration initiale. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en indole augmente, la surface du catalyseur requise pour la décontamination augmente également

**IV.4.1 : Les principaux paramètres Et Variation du rendement de dégradation pour 10 mg /L d'indole et  $C_{ZnO}=3.5g/L$ .**



*Figure IV.7.b : Les principaux paramètres Et Variation du rendement de dégradation pour 10 mg /L d'indole et  $C_{ZnO}=3.5g/L$ .*

Tableau 1 Les principaux paramètres de la dégradation pour 10 mg/L d'indole et ZnO = 3.5 g/l

<i>T (min)</i>	<i>Cond</i>	<i>TDS</i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Ph</i>
<b>0</b>	57,1	29,1	4,96	7,68
<b>30</b>	95,2	48,8	5,54	7,51
<b>60</b>	120,6	61,2	6,06	7,45
<b>90</b>	129,6	67	6,09	7,48
<b>120</b>	126,6	66,6	7,81	7,47
<b>150</b>	128,4	65,7	8,38	7,55
<b>180</b>	123	63	8,05	7,52

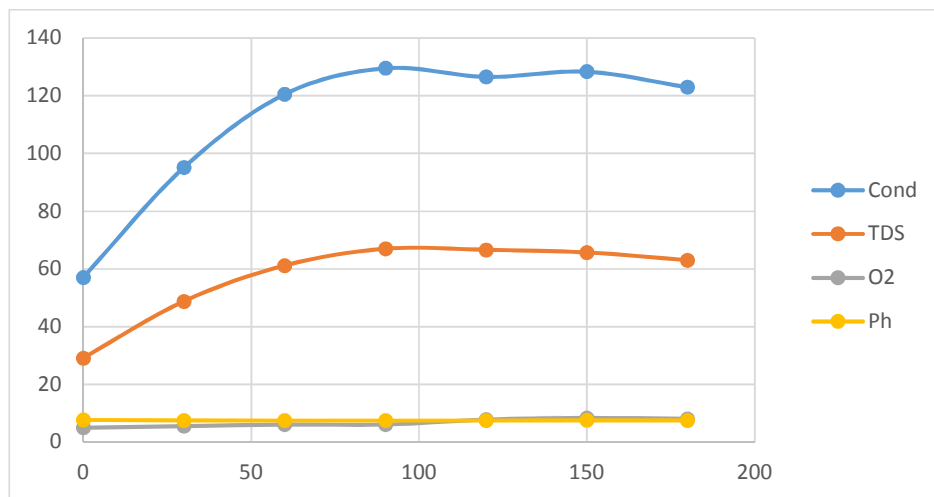


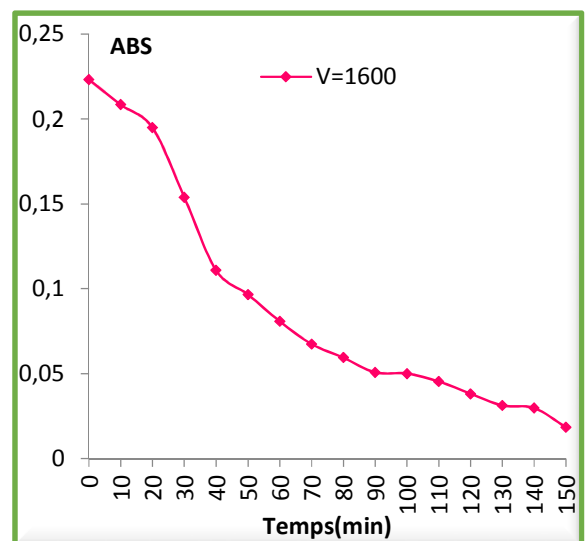
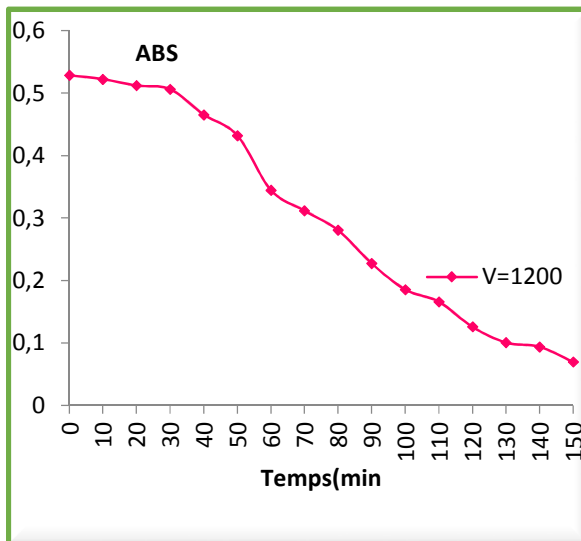
Figure IV.7.b: Courbes représentant les différents paramètres de dégradation pour 10mg/L d'indole et  $C_{ZnO}=3.5g/l$ .

Dans cette expérience nous remarquons une augmentation brusque du rendement durant les 30 premières minutes et de 47.31%. La vitesse de dégradation augmente de façon rapide entre T= 40 min et T= 90 min et la concentration initiale du polluant a diminué de 75,54% à T= 90min. la dégradation est de 98,97% à T= 150 min.

L'allure des deux courbes : Cond=f(T) et TDS=f(T) est la même, la minéralisation et la concentration en espèces ioniques dans la solution sont faibles.

### IV.5. Effet du volume

Jusqu'à présent, les essais sont réalisés avec un volume de 1200 ml. Il est décidé d'une part de faire des essais avec différent volume afin de voir son influence sur le transfert de matière. Les expériences réalisées correspondent à des volumes de 1400, 1600,2000, et 2200 Les résultats des absorbances sont représentés sur les figures IV.8



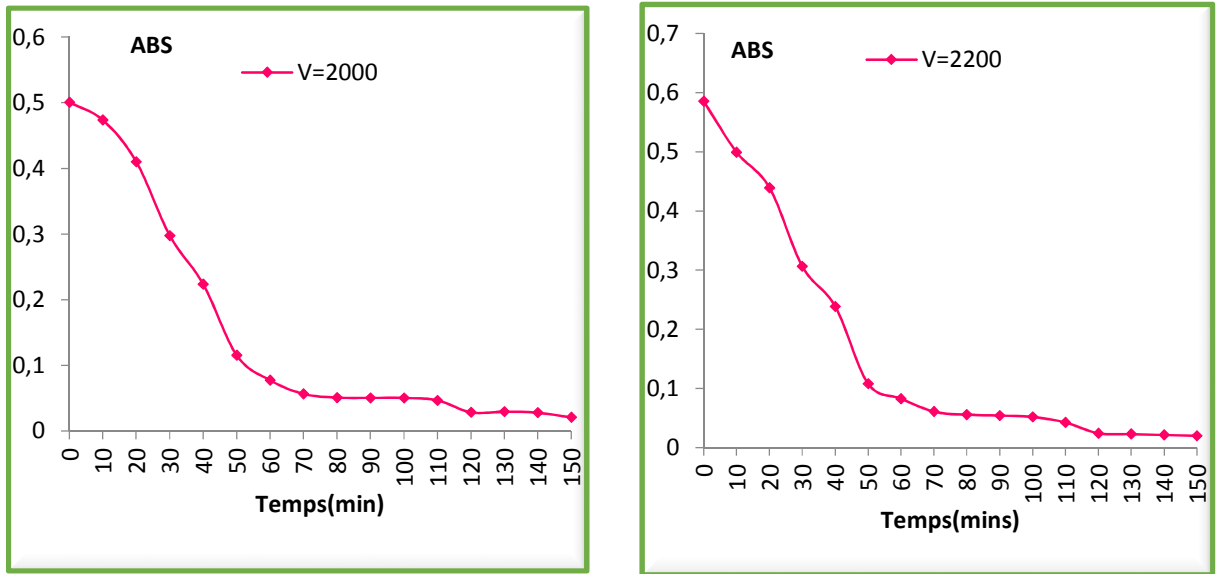


Figure IV.8 : Variation des absorbances en fonction du temps différents volumes

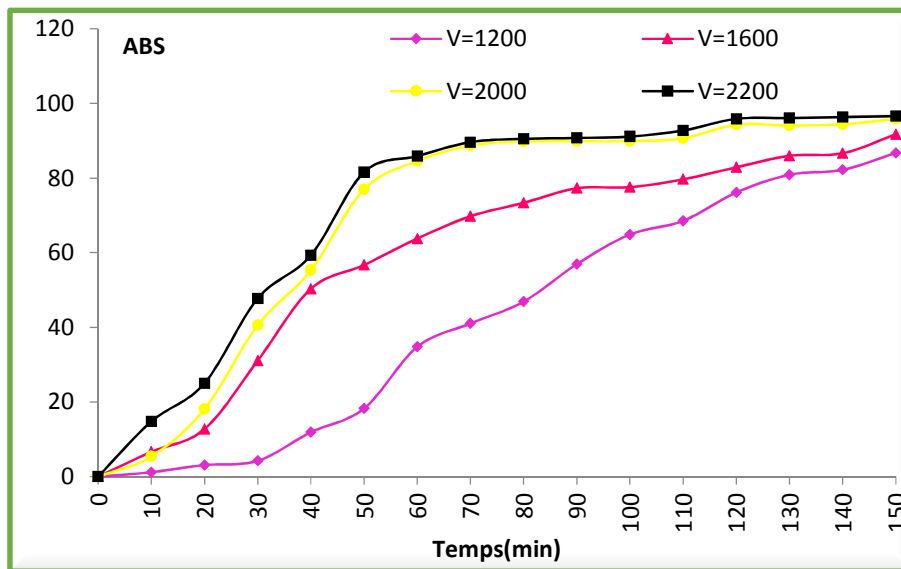


Figure IV.9 : Variation des rendements en fonction du temps pour les différents volumes

Nous constatons qu'une augmentation du volume contribue à diminuer faiblement la fraction de l'Indole présent dans la phase ce qui contribue à l'augmentation de la vitesse de dégradation de ce dernier les résultats des différents rendements sont illustrés dans la figure IV.9.

Le volume de la phase organique influence de deux manières le transfert de matière. Il influe d'une part de la surface d'échange et d'autre part il agit sur la capacité de la phase organique à transférer le phénol. De plus, lorsque le volume de la phase organique augmente, plus rapidement le soluté est extrait de la phase d'alimentation.

### IV.6. Effet d'UV

Le flux photonique (UV) joue également un rôle très important dans le processus photocatalytique dans la mesure où la vitesse de réaction en est fortement dépendante. Lorsque le flux augmente, comme observé dans la littérature.

Ce phénomène s'explique par une augmentation de la recombinaison électrons/trous due à leur trop grande production en surface du catalyseur. Cette dépendance est effective dans la littérature aux faibles et fortes intensités lumineuses, en accord avec la recombinaison Électron/trou. La corrélation (droite passant par l'origine) est observée pour les flux lumineux

L'influence de l'intensité de la lumière sur l'efficacité de dégradation a été examinée à la concentration constante en indole (10mg/l, pH = 6.68) et la charge en catalyseur (1.5 g/l). L'intensité de la lumière est simplement variée en utilisant trois lampes UV différentes avec les puissances nominales égales à, 48 ,60et 108 W. Dans la figure, on note une croissance monotone de l'efficacité d'oxydation avec l'augmentation de la puissance.

L'irradiation UV produit des photons nécessaires pour le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction du catalyseur (ZnO). Ce procédé de génération est lié à la longueur d'onde et à la puissance utilisées de la lumière.

Plus l'intensité lumineuse est forte, plus l'efficacité de dégradation est élevée. Ceci peut expliquer par le fait que le nombre de photons augmente avec l'augmentation de l'intensité.

Dans ce travail, l'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée, en effectuant une série d'expériences variant UV on a exploité 3 lampes de 48, 60 et 108 W pour des concentrations constantes en indole et en ZnO, les résultats de différentes expériences sont illustrés dans la figure IV.9.

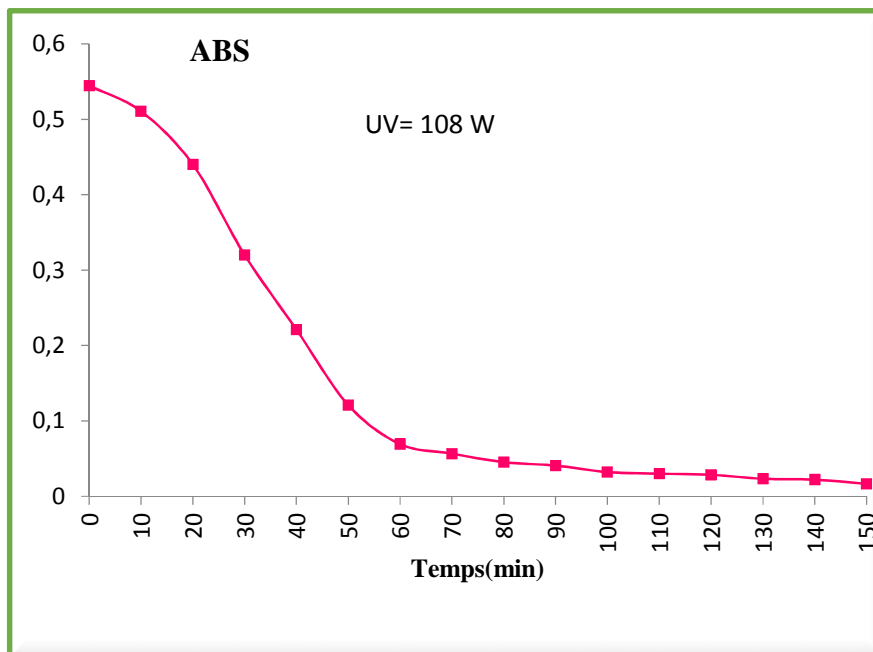
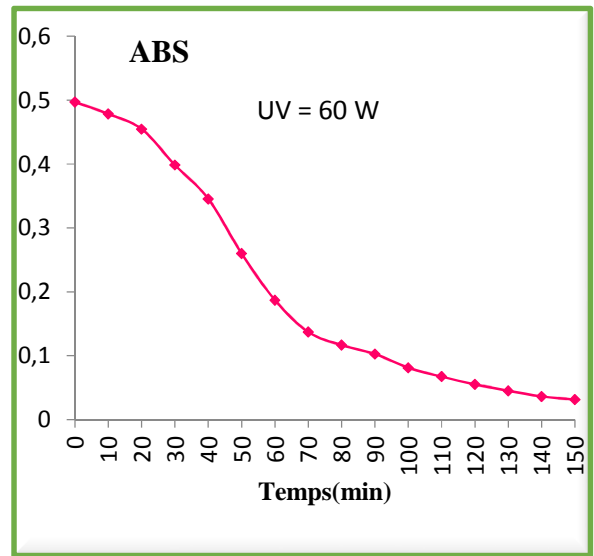
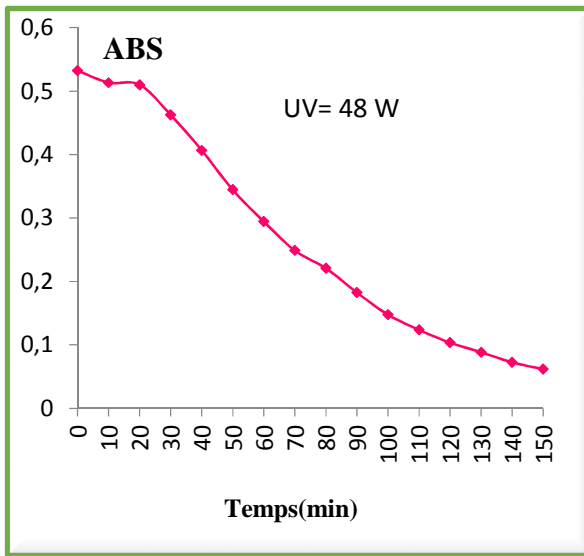
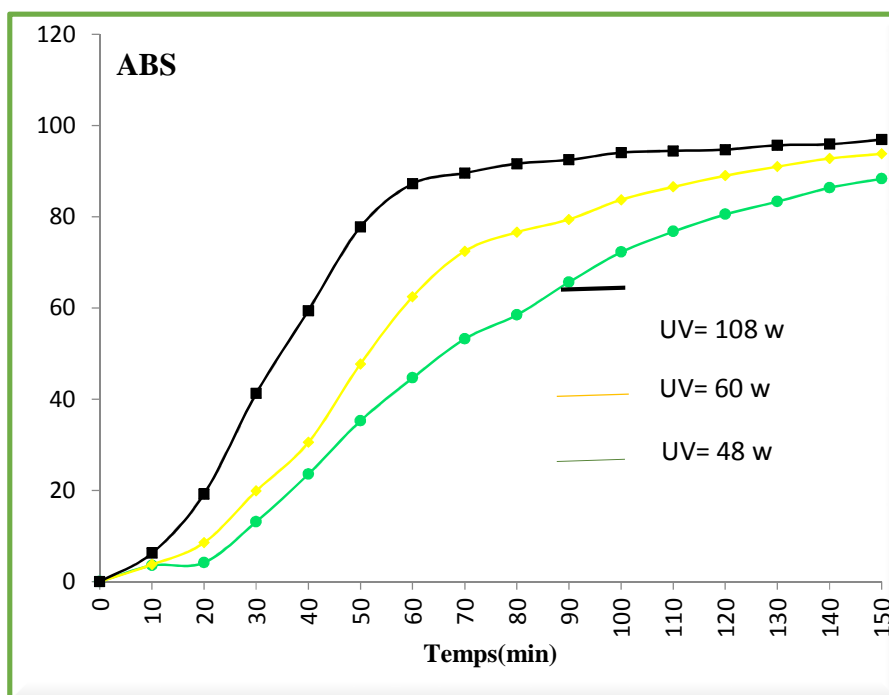


Figure IV.10 : Variation des absorbances en fonction du temps pour les différents volumes



*Figure IV.11 : Variation des rendements en fonction du temps pour les différentes intensités*

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. En revanche, au-delà d'une certaine valeur.

Dans notre travail les courbes données sur la Figure IV 8 indiquent que le pourcentage d'élimination augmente lorsque l'intensité d'émission augmente. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide de p-crésol. Notre valeur optimal été de 108 W cette valeur nous a permet d'atteindre une valeur de 96% après 150 min d'irradiation.

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. En revanche, au-delà d'une certaine valeur ( $25 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), la vitesse évolue selon une loi d'ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux  $\propto^{0.5}$ . En effet, au-delà de cette valeur, les paires  $\{e^- h^+\}$  photogénérées sont tellement nombreuses (densité très



élevée) que leur probabilité de se recombinaient avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus.

### **Conclusion**

Dans un premier temps, nous avons montré que dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est donc directement proportionnelle à la masse du catalyseur engagée. Dans un second temps, la constante de dégradation augmente avec l'augmentation de la circulation d'air menant à l'amélioration de l'efficacité de photo-oxydation. Après nous sommes intéressés à montrer que l'augmentation du temps de séjour dans le réacteur entraîne l'accroissement du rendement de dégradation par contre la diminution du temps de séjour présente l'avantage d'enrichir le milieu réactionnel en oxygène mais elle peut conduire à réduction de la probabilité d'adsorption du polluant sur la surface d'une particule catalytique activée.

En ce qui concerne l'effet de la concentration initiale en polluant, nous avons trouvé que lorsque la concentration initiale en indole augmente, la surface du catalyseur requise pour la décontamination augmente également ce qui conduit à la diminution de l'efficacité de la photodégradation. Ensuite nous avons vérifié l'effet du volume sur le rendement photocatalytique. Pour les mêmes paramètres initiaux, si le volume à traiter augmente, le temps nécessaire pour la dégradation totale d'indole augmente légèrement. Enfin nous avons conclu que plus l'intensité lumineuse est forte, plus l'efficacité de dégradation est élevée.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Dans notre travail, une technologie émergente, est utilisé pour la dégradation d'un composé organique récalcitrant (Indole) en phase aqueuse, le procédé appliqué est la photocatalyse hétérogène en présence du catalyseur ZnO.

Les essais réalisés montrent que le procédé photocatalytique est efficace pour la minéralisation de ce polluant organique. Cette dégradation est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  produit dans le milieu réactionnel.

Dans le but d'étudier les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, des niveaux de variation ont été choisis pour les facteurs suivants : la concentration initiale en polluant ; la concentration en catalyseur ; le débit de recirculation (temps du séjour) ; et enfin l'effet du volume traité été vérifié.

La quantité du photocatalyseur est un paramètre important pouvant affecter le processus de dégradation. Pour la dégradation de 10 mg/L d'indole,  $C_2=3,5$  g/L de (ZnO) est la concentration optimale de photocatalyseur (100% de rendement obtenu), bien qu'avec la concentration ( $C_1=0,5$  g/L) nous avons aussi obtenu un rendement satisfaisant (77,27%).

L'effet du temps de séjours a été étudié en faisant varier le débit de recirculation. Le débit d'entrée Q était augmenté de 7.33 ml/s à 14.66 ml/s pour  $C(\text{ZnO})=1.5\text{g/L}$ ,  $\text{UV}=108\text{W}$ ,  $C(\text{indole})=10\text{mg/L}$ , et  $V_{\text{eau}}=2\text{L}$ . En effet, l'augmentation du débit présente l'avantage d'enrichir le milieu réactionnel en oxygène. Mais cette augmentation de débit ; réduit la probabilité d'adsorption du polluant sur la surface d'une particule catalytique activée. La diminution du débit de circulation entraîne l'accroissement du rendement de dégradation. Ceci s'explique par l'augmentation du temps de séjour de la solution dans le réacteur.

L'effet de la concentration initiale en polluant sur la cinétique de dégradation a été étudié en choisissant deux niveaux pour ce paramètre (10 et 60mg/l d'Indole) quant aux autres paramètres, ils étaient fixés aux valeurs optimales. Le temps nécessaire pour la décontamination est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale de l'Indole est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. Il est à retenir, que la photocatalyse avec ZnO est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

## Conclusion générale

L'effet du volume a été vérifié pour les paramètres optimaux de la concentration initiale en catalyseur, le débit de recirculation. On a fait varier le volume traité de 1.2L à 2.2L. Dans cette étude, En effet, plus le volume à traiter augmente, plus le rendement de la photodégradation augmente.

L'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée, en effectuant une série d'expériences variant UV on a exploité 3 lampes de 48, 60 et 108 W pour des concentrations constantes en indole et en ZnO, Plus l'intensité lumineuse est forte, plus l'efficacité de dégradation est élevée. Ceci peut être expliqué par le fait que le nombre de photons augmente avec l'augmentation de l'intensité.

## Références bibliographiques

- [1]. FEPS : Fondation de l'eau potable sûre [[www.safewater.org](http://www.safewater.org)]
- [2]. Polluants organiques persistants : la commission demande instamment à l'EU de ratifier les accords internationaux. /Bruxelles, juin, 2003.
- [3]. **R. Huchon**, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») application à la conception d'un photoréacteur pilote*. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [4]. **C.MANOLE CREANGĂ**, *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)* Thèse de Doctorat, 2007.
- [5]. **Jack Weinberg**, *Un guide pour les ONG sur les Polluants Organiques Persistants : Un Cadre d'Action pour Protéger la Santé Humaine et l'Environnement des Polluants Organiques Persistants (POP)*.
- [6]. **Wania, F. & Mackay, D**, *Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions*. *Ambio* 22, 10-18.1993.
- [7]. **K.C. Jones, P. de Voogt**, *Persistent organic pollutants (POPs) : state of the science*, *Environmental Pollution* 100, 209-221, 2003.
- [8]. Convention de stockholm sur les polluants organiques persistants, 2001 et 2009.
- [9]. **Y. MOKHBI**, *Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution*, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2011.

## Références bibliographiques

- [10]. **S. HELALI**, *Application de la photocatalyse 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.
- [11]. **J.M. Herrmann**, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis today* 53 115-129, 1999.
- [12]. **I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann**, *Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts*, *Applied Catalysis B : Environmental* 26, 193-206, 2000.
- [13]. **N. Lydakis – Simantiris, D. Riga, E. Katsivela, D. Mantzavinos, and N. Xekoukoulotakis**, *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic disinfection of spring water and biologically treated municipal wastewater*.
- [14]. **T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek**, *A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* 6, 264-273, 2005.
- [15]. **Elamin1. A, Elsanousi. A**, *Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity*, *Journal of Applied and Industrial Sciences*, April, 2013, 1 (1): 32-35.
- [16]. **Zaviska. F, Drogui. P, Mercier. G, Blais, J.F**, *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires*, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 22, n° 4, p. 535-564, 2009.

## Références bibliographiques

- [17]. **V.Srikant**, and **D.R. Clarke**, **J.App. Journal of Applied Physics** 83, 5447-5451, May 1998.
- [18]. **M. Rebien**, **W. Henrion**, **M. Bar**, and **C.H. Fischer**, *Journal of Applied Physics* . Phys B, 80, 3518, April 2002.
- [19]. **F.Ng-Cheng-Chin**, **M. Roslin**, **Z.H. Gu**, and **T.Z. Fahidy**, **J. Phys. D: Journal of Applied Physics** . Phys, 31, April, 1998.
- [20]. **V.Srikant**, and **D.R. Clarke**, **J. App. Journal of Applied Physics** . Phys, 83, 5447, April ,1998.
- [21]. **K.I. Chopra**, **S.Major** and **D.K. Pandya**, *Thin solid Films* 1, 102 (1986).
- [22]. **T. Aoki**, **Y. Shimizu**, **A. Miyake**, **A. Nakamura**, **Y. Nakanishi**, and **Y. Hatanaka**, *Physica Status Solidi b*, 229, 2, 911 (2001).
- [23]. **A.F. Kohn**, **G. Ceder**, **D. Morgon**, and **C.G. Van de Walle**, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [24]. **K. Tominaga**, **T. Murayama**, **I.Mori**, **T. Ushiro**, **T. Moriga**, and **I. Nakabayashi**, *Thin Solid Film*, 386 (2001) 267.
- [25]. **T.L. Chu**, and **S.S. Chu**, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [26]. **U.Ozgur**, **Y.I. Alivov**, **C. Liu**, **A. Teke**, **M.A. Reshchikov**, **S. Dogan**, **V. Avrutin**, **S.J.Cho**, and **H. Morkoc**, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [27]. **R.T. Girard**, **O.Tjernberg**, **G.Chiaia**, **S.Soderholm**, **U.O. Karlsson**, **C. Wigren**, **H.Nylen**, and **I.Lindau**, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [28]. **K. Ozawa**, **K. Sawada**, **Y.Shirotori**, **K.Edamoto**, and **M. Nakatake**, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.

## Références bibliographiques

- [29]. **François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais** Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564
- [30]. **Smail Merabet, Abdelkrim Bouzaza, Mohamed Bouhelassa et Dominique Wolbert** Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009, p. 565-573.
- [31]. **Alaounia Nadjette**, *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.
- [32]. **Simon J-C.**, 2008, *Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)*. Revue Scientifique des ISILF N°22, CEBEDEAU-Liège.
- [33]. **Chen.D.**, 1998, *Rayon d'A.K., l'eau. Recherche.32, 3223-3234 ;*), (**MANAHAN S-E.**, 1994, *Environmental chemistry, 6<sup>ème</sup> Ed. USA : Lewis publisher.*), (**RUFENER J-P.**, 1933, *Contribution à l'étude des Rhodamines*. Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale, Zurich. Suisse.
- [34]. **Sahoo. C., Gupta A. K. and Pal A.** (2005), *photocatalytic degradation of methyle red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>, desalination*, 181 91- 100.
- [35]. **ZIDANI. L.**, *Étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs)*. Mémoire de magister, Université de Batna, Algérie, 2011.



## Résumé

Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées. Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique pour traiter des eaux usées contaminées par un polluant organique (indole) en utilisant un catalyseur (ZnO), irradié par des photons de lumière artificielle UV. Dans le but d'étudier les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, des niveaux de variation ont été choisis pour facteurs suivants : la concentration en catalyseur, le débit de l'air, le débit de recirculation (temps du séjour), la concentration initiale en polluant, le volume traité et en fin l'intensité lumineuse.

**Mots clés :** traitement photocatalytique, Dégradation, ZnO, indole.

## ملخص

يعتبر التحفيز الضوئي تقنية لمعالجة مياه الصرف الصحي. الهدف من هذا العمل هو دراسة كفاءة هذه التقنية لمعالجة مياه الصرف الصحي الملوثة بملوث كيميائي (الأندول) باستخدام محفز (أكسيد الزنك) المشع بواسطة فوتونات الضوء الاصطناعي (الاشعة فوق البنفسجية). من اجل دراسة العوامل التجريبية التي تؤثر على سرعة التدهور ، تم اختيار مستويات الاختلاف للعوامل التالية: التركيز المبدئي للملوث ،تأثير الهواء، تركيز المحفز ،معدل التدفق الدائري (وقت الإقامة) ، شدة الضوء وأخيرا تأثير حجم معالجته. الكلمات المفتاحية : التحفيز الضوئي، تدهور، أكسيد الزنك، الإندول .

## Abstract

The photocatalytic treatment is as a technology of choice for the treatment of wastewater. This work aims to study the efficiency of the photocatalytic process for treating wastewater contaminated with an organic pollutant (indol) using a catalyst (ZnO), irradiated with UV artificial light photons. In order to study the experimental parameters affecting the degradation rate, some levels of variation were manipulated for the following factors: the catalyst concentration, air flow, the recirculation flow rate (time of stay), the initial concentration of contaminant, the volume processed and finally the light intensity.

**Keywords:** photocatalytic treatment, degradation, ZnO, indol.