

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Techniques

FILIÈRE: Génie des Procédés

OPTION : *Génie Chimique*

Thème :

**Dégradation d'un colorant cationique (éthyl violet) par
photocatalyse hétérogène (TiO₂)**

Présenté Par : Illoul Malia

Encadré Par : Dr .D.Chebli

Date de soutenance: 23 Juin 2014

Jury de Soutenance:

| | | |
|--|---------------------------|-------------------|
| Président: Mr.F. Naamoune | professeur | U.SETIF 1 |
| Encadreur: Mr .D.Chebli | M.de conférences B | U. SETIF 1 |
| Co-Encadreur: Mr .A.Bouguettoucha | M.de conférences A | U.SETIF 1 |
| Examineur : M^{eme}.M.El Kolli Merbeh | professeur | U.S ETIF 1 |

SOMMAIRE

| | |
|---------------------------------|-----------|
| SOMMAIRE | I |
| LISTE DES TABLEAUX | IV |
| LISTE DES FIGURES | V |

| | |
|------------------------------------|----------|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|----------|

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|---|-----------|
| I/ généralités sur les colorants synthétiques : | 2 |
| I.1/ Utilisation et application des colorants | 3 |
| I.2/ Classification des colorants | 3 |
| I.3/ Elimination des colorants | 6 |
| I.3.1/ Procédés classiques..... | 6 |
| II. Généralité sur le phénomène d'adsorption : | 7 |
| II.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) | 7 |
| II.2. Adsorption physique (ou physisorption)..... | 8 |
| II.3. Différence entre physisorption et chimisorption : | 8 |
| II.4. description du mécanisme d'adsorption : | 8 |
| III/ procédés d'oxydation avancée : principe et application a l'élimination des colorants | 9 |
| III.1/ Réactivité des radicaux hydroxyles | 11 |
| III.2/ Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles | 12 |
| Figure I.3:Caractéristiques du radical OH^\bullet | 14 |
| III.2.génération des radicaux OH^\bullet : procédés d'oxydation avancée..... | 14 |
| II.2.1/Procédé d'ozonation | 14 |
| A/ Ozonation | 14 |
| B/peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)..... | 15 |
| III.2.2/ Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) | 15 |
| III.2.3/ Procédés photochimique | 16 |
| A/Procédés photochimique homogène | 16 |
| A.1/ Photolyse $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | 16 |
| A.2/ Procédé O_3/UV | 17 |
| A.3/ Photo-peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) | 17 |

| | |
|--|----|
| A.4/Procédés Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)..... | 17 |
| B/ Procédés photochimiques hétérogènes | 18 |
| B.1/ La photocatalyse hétérogène TiO_2 | 18 |
| B.1.1/ Le dioxyde de titane TiO_2 | 19 |
| a)La structure anatase | 19 |
| b)La structure rutile | 19 |
| B.2Mécanismes réactionnels généraux : | 20 |
| B.3Facteurs d'efficacité : | 22 |
| • Influence du pH : | 23 |
| • Influence de la température : | 23 |
| • Influence de la cristallinité du catalyseur : | 24 |
| • Influence de la turbidité : | 25 |

Chapitre II : Matériels et Méthodes analytique

| | |
|--|----|
| II-1-Introduction | 28 |
| II.2.Les produits utilisés | 28 |
| A)La lewatit monoplus sp 112..... | 28 |
| B) Catalyseur (TiO_2) | 29 |
| C) Colorant (éthyl violet) | 29 |
| II.3. Préparation de solution | 30 |
| Solution mère en éthyl violet | 30 |
| II.4.Réacteur photocatalyse utilisé | 30 |
| II.5. Techniques analytiques..... | 31 |
| II.5.1. pH métrie..... | 31 |
| II.5.2.Analyses de la minéralisation | 31 |
| II.5.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO) | 31 |
| III. 5.4. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible..... | 32 |
| La courbe d'étalonnage d'éthyl violet..... | 32 |

Chapitre III : Matériels et Méthodes

| | |
|--|----|
| Introduction | 35 |
| III .1. Dégradation photocatalytique de l'EV | 35 |

| | |
|--|---------------|
| III.1.1. Photolyse directe..... | 35 |
| III.1.2. Décoloration d'éthyl violet (TiO_2 /UV): | 36 |
| III.3. Spectres de dégradation de colorant éthyl violet..... | 37 |
| III.1.4.Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène de l'EV..... | 38 |
| III.1.4.1.Influence de la concentration initiale de la résine (support)..... | 38 |
| III.1.4.3. Influence du pH de la solution..... | 44 |
| III.1.5. Evolution de la DCO et du COT | 45 |
| Conclusion générale..... | 46 |

REMERCIEMENTS

Avant tout, Je remercie Dieu Tout-Puissant pour accomplir ce travail.

Un grande merci à mes parents qui sont à l'aide de toutes formes, merci beaucoup.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de génie chimique (LGPC) Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1.

Mes remerciements au Docteur D.CHABLI, mon encadreur et co-encadreur Docteur A .BOUGUETOUCHA, pour leurs accompagnement pendant mon travail, leurs conseils judicieux ainsi que pour leurs patience avec moi.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury. Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je ne saurai oublier la contribution importante de ADEL et HICHEM, ZOUBIR. À la réalisation de ce travail. A travers ce mémoire, je leurs témoigne ma reconnaissance la plus sincère.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de près ou de loin.

Merci a tout.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [1]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques et difficilement biodégradables. La complexité chimique et la diversité des colorants rendent les traitements dits "traditionnels" insuffisants pour être efficaces [2]. Les Procédés d'Oxydation avancée (POA) sont en plein développement à l'heure actuelle pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

Il existe plusieurs types différents des procédés de traitement des eaux usées, il y a le procédé biologique et procédé d'oxydation avancée (POA), permet ces techniques, la dégradation photocatalytique hétérogène, avec comme catalyseur l'oxyde de titane (TiO_2). L'objectif de cette étude est montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée sur la dégradation d'un colorant (éthyle violet)

Le manuscrit est subdivisé en trois chapitres.

La première partie de travail (chapitre I) intitulée « étude bibliographique » a été consacrée à la synthèse de travaux antérieurs publiés dans la littérature. ce chapitre est composé de quatre parties. la première partie ils ont été exposés les généralités sur pollution de l'eau. Dans la seconde concerne de généralités sur les colorants de textile, en plus nous présentons une synthèse bibliographique concernant les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées contaminées par les colorants de textile. Dans troisième partie ils ont été exposés les généralités sur l'adsorption et dans la dernière partie ils ont été exposés les procédés d'oxydation avancée (POA) caractérisés par la production des radicaux hydroxyles (OH^\bullet)

Dans la deuxième parties (chapitre II) ils ont été décrites brièvement le matériel utilisé et les méthodes expérimentales.

La dernière partie (chapitre III) a été consacrée à la présentation des résultats obtenus et la présentation des résultats obtenus et à leurs discussions.

Finalement conclusion générale.

I/ Généralités sur les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau II.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et

d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [4].

I.1. Utilisation et application des colorants

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

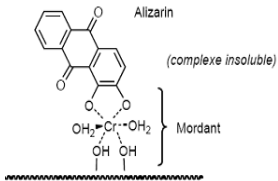
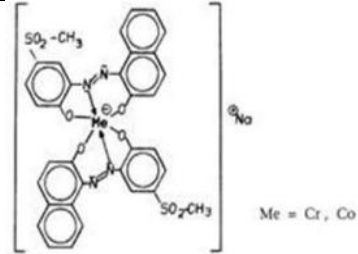
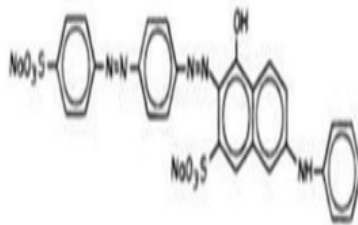
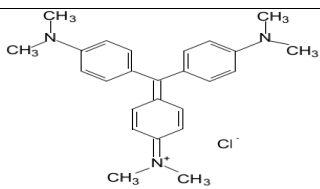
- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [5] .

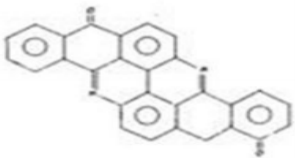
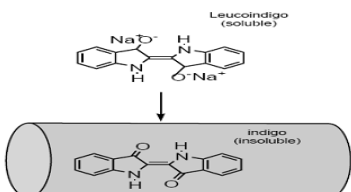
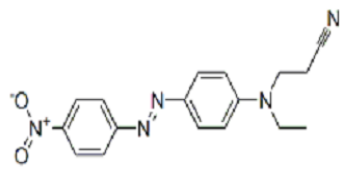
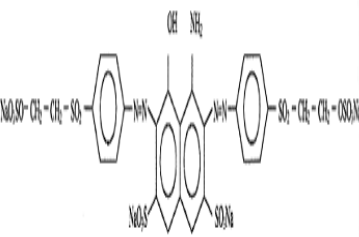
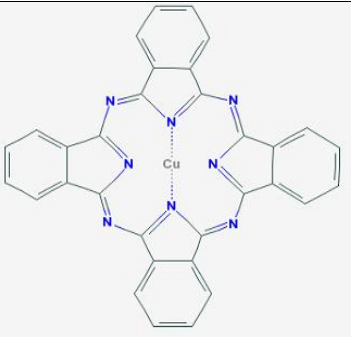
I.2/ Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau II.2 suivant:

Tableau I.2: Classification des colorants synthétiques [6]

| Colorant | Application | Systèmes | Exemple |
|----------|--|----------|---------|
| acides | - polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques | azoïques | |

| | | | |
|-------------------------------|--|---|---|
| mordant | - laine - soie | Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation |  |
| métallifères | - fibres polyamides | Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu) |  |
| Directs | - viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton | Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose |  |
| Basiques (cationiques) | Fibres : acryliques, polyamide | Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire |  |
| au Soufre | coton et viscose les polyamides et polyester rarement la soie | structure chimique exacte n'est pas toujours connue | |
| de Cuve et leurs Leuco-esters | teinture et l'impression du coton et | indigoïdes et anthraquinoniques | Colorant de cuve |

| | | | |
|-----------|---|---|--|
| | de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques | |  <p>Colorant leuco-esters</p>  |
| Dispersés | Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique | <p>- Azoïques 50%</p> <p>- Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone.</p> <p>Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p> |  |
| Réactifs | | <p>Azotiques,</p> <p>ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile</p> |  |
| Pigments | utilisés dans les procédés d'impression | <p>Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.</p> |  |

I.3. Elimination des colorants

I.3.1. Procédés classiques

Les procédés classiques utilisés par les stations de traitement des eaux usées sont mal et parfois pas du tout adaptés à l'élimination des colorants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle. Le tableau I.2 présente les principaux avantages et inconvénients des procédés Classiques de traitement des colorants organiques.

Tableau I.3 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles [7]

| Technologie | Exemples | Avantages | Inconvénients |
|------------------------------|--|---|---|
| Coagulation / Floculation | Al un Chaux FeCl_3 | Equipement simple Décoloration Relativement rapide Réduction significative de la DCO | Formation de boues Adjonction de produits chimiques nécessaire Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la Couleur |
| Filtration membranes | Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration | Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits Chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur | Investissement important sélectif Encrassement rapide de Membranes Pré et post traitements Nécessaires |
| Adsorption | Charbon actif Silice | Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants | Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants Onéreuse Sélectif Formation de boue |
| Oxydation Chimique | Ozone Chloration | Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration | Investissement et coûts de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains |

| | | | |
|----------------------|-----------------------------------|--|---|
| | | | colorants Produits d'oxydation inconnus Coût élevé Formation de sous produits de chloration (trihalométhane cancérogènes) |
| Réduction Chimique | Chlorure d'étain Hydrosulphite | Décoloration efficace azoïques | Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète |
| Procédés biologiques | Aérobie Anaérobie | Approprié aux colorants insolubles Décolore la plupart des Colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane Produit comme source d'énergie sur site | Spécifique à certains colorants Décoloration variable Grandes quantités de boue générées Besoins énergétiques importants Produits de dégradation inconnus Beaucoup de produits toxiques Non Degradés |

II. Généralité sur le phénomène d'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [8] .

II.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [9].

II.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [10]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [11].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [12].

II.3. Différence entre physisorption et chimisorption :

Les différences entre la physisorption et chimisorption sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau. I .4 : différence entre physisorption et chimisorption [13].

| Propriété | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---|---|---|
| Température du phénomène | Relativement élevée | Plus élevée |
| Force attractive: liaisons entre adsorbant et adsorbats | Nature physique Van Der Waals | Nature chimique: liaison de type covalente avec un caractère ionique plus ou moins prononcé |
| Spécification | Non spécificité : Tout adsorbat a une affinité pour l'adsorbant | Spécificité : l'adsorption dépend de l'adsorbant et l'adsorbat |
| Désorption | Adsorption facile à éliminer (P et T) | Difficile |
| Energie d'activation | Ne nécessite pas | Nécessite en général |
| Cinétique d'adsorption | Très rapide | Très lente |
| Epaisseur de la couche adsorbée | Entre une ou plusieurs couches superposées | Souvent une monocouche |

II.4. description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

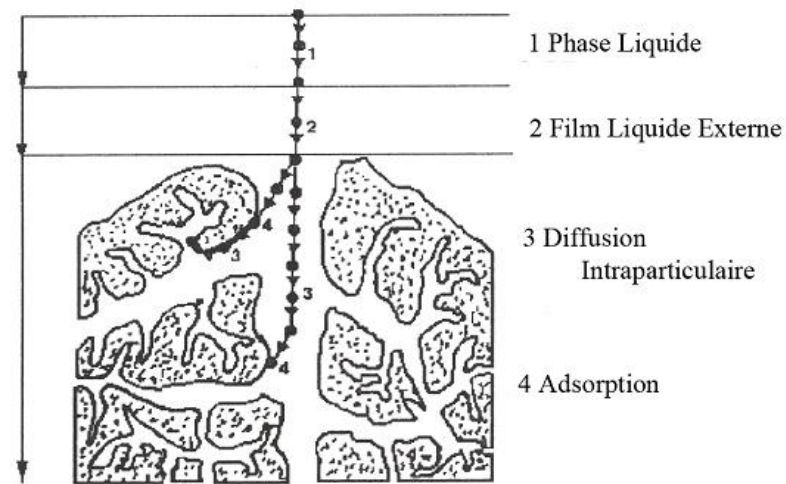


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [14].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

III/ procédés d'oxydation avancée : principe et application a l'élimination des colorants

La plupart des polluants organique utilisés dans l'industrie , sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à jouent un rôle prépondérant dans l'épuration des eaux usées [15], et sont considérées comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des colorants .Ce sont les procédés d'oxydation avancée[16].Donc les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des

radicaux hydroxyles OH^\bullet , elles sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0=2.8 \text{ V}$) [17,18].

Les POA présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire, ou encore le spectre visible de la lumière.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau I.3), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- N'induisant pas de polluants secondaires.
- Non toxiques.
- Non corrosifs pour les équipements.
- Les plus rentables possibles.
- Relativement simples à manipuler [18] .

Tableau I.5 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [18]

| Oxydant | Potentiel d'oxydation (V/ENH) |
|------------------------|-------------------------------|
| OH^\bullet | 2,8 |
| O_3 | 2 ,07 |
| H_2O_2 | 1,77 |
| HO_2^\bullet | 1,70 |
| MnO_4^- | 1,67 |
| ClO_2 | 1,50 |
| Cl_2 | 1,36 |
| O_2 | 1,23 |

Ce tableau résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en Milieux aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le Pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3.05 \text{ V/ESH}$ à 25°C) [19] . Les potentialités offertes par les POA peuvent être exploitées dans le cadre du couplage avec un traitement biologique par une dégradation oxydative des substances toxiques ou réfractaires en tant que pré et/ou post-traitement à un procédé biologique [17] .

On peut distinguer cinq types de POA : (1) POA basés sur la photolyse du H_2O_2 (UV/ H_2O_2), (2) POA basés sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), (3) POA basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), (4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV), et (5) POA basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

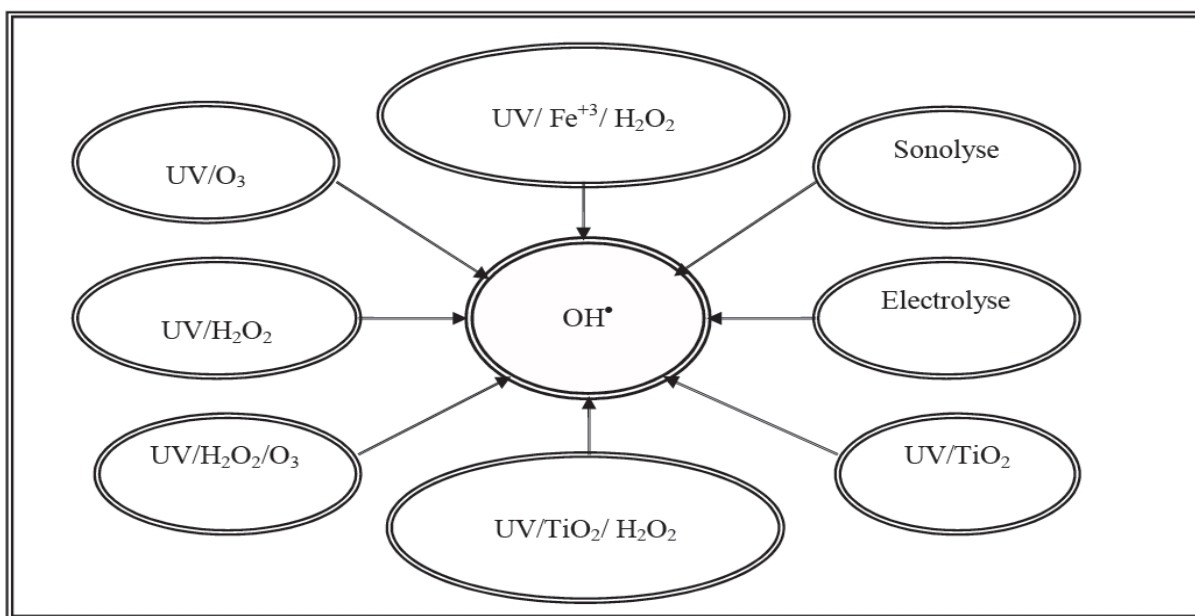


Figure I.2. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [20].

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, etc.

La Composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des OH^\bullet par des composés organiques et/ou inorganiques [21]. Ces constantes étant assez élevées, les carbonates et bicarbonates peuvent compromettre l'efficacité d'un POA donné par la consommation des radicaux OH^\bullet .

III.1/ Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est l'un des oxydants les plus forts parmi les radicaux oxygénés ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ en milieu acide et à 25°C) (Tableau I.5). En milieu alcalin fort, il existe sous sa forme conjuguée, le radical anion $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 11.9$, voir Réaction 1, réagissant plus lentement par attaque nucléophile. En milieu acide, les radicaux hydroxyles réagissent par attaque électrophile. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction

molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm . Ce sont des entités qui se diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2.10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [22].



III.2/ Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux OH^\bullet qui constituent les plus importants réactifs intermédiaires responsable de l'oxydation des composés organiques. Ils réagissent suivant trois possibles mécanismes d'action [24].

➤ Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H:

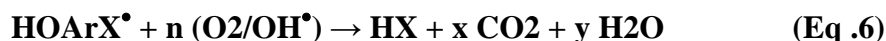


Le radical R^\bullet ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO^\bullet , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH [23]:



➤ Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes:



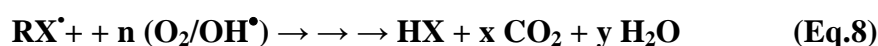
L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (Tableau I.6) nous permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques.

Tableau I.6 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituant lors de la substitution électrophile sur les aromatiques [28].

| Orienteurs en ortho et para | Orienteurs en méta |
|--|---|
| <i>Activants modérés et forts:</i> -NH ₂ -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR <i>Activants faibles:</i> Alkyles, phényles | <i>Désactivants forts:</i> -NO ₂ , -CF ₃ , -NR ³⁺ , COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN <i>Désactivants faibles:</i> -F, -Cl, -Br, -I |

➤ **Transfert d'électrons (oxydo-réduction)**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ:



Sur la Figure I.3 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH[•]

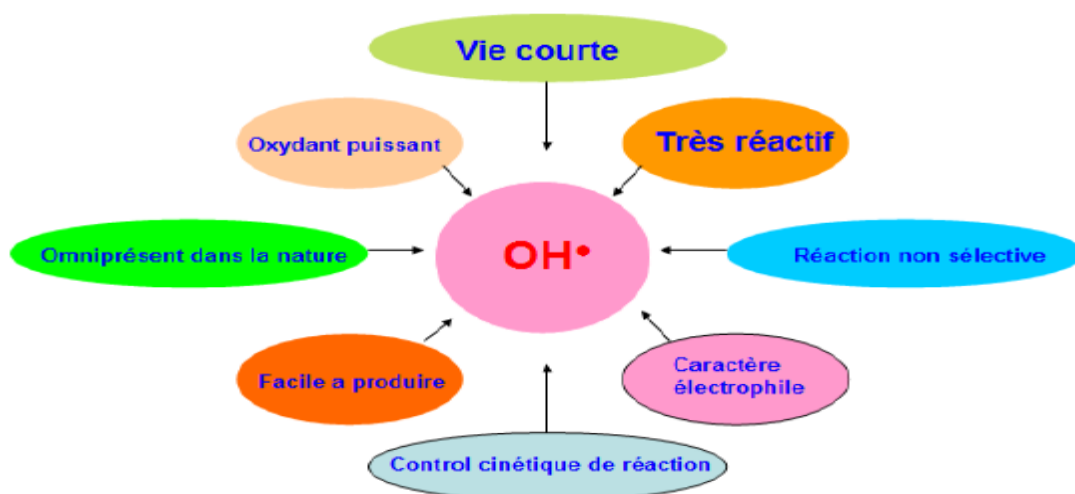


Figure I.3:Caractéristiques du radical OH[•] [7]

III.2.Génération des radicaux OH[•]: procédés d'oxydation avancée

II.2.1/Procédé d'ozonation

A/ Ozonation

L'ozone a été découvert en 1939 par C. F. Shombein. Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de (127 ± 3) , une base large de 0.224 nm et des cotés de même longueur, 0.126 ± 0.002 nm [29]. L'ozone est un oxydant très puissant, son potentiel redox étant de 2.07 V/ESH (à 25 °C), alors que celui du chlore n'est que de 1.36 V/ESH (à 25 °C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant:



Par conséquent, l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de sa faible solubilité dans l'eau et plus particulièrement son caractère explosive, il doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de sa formation est la suivante:



Cette réaction de formation étant endothermique, elle nécessite de l'énergie. L'ozone étant instable aux températures élevées, l'énergie nécessaire doit être peut être soit par photochimique, soit électrique. En pratique il est produit sous décharge électrique. L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min, en milieu basique cette décomposition est accélérée [26].

B/peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène suivant la Réaction (Eq 11) [27]:



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation de radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, la faible solubilité de O_3 , les réactions parasites consommant les OH^\bullet et le type de polluant [28]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage, par rapport aux procédés photochimiques (irradiation UV), de fonctionner dans une eau de forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

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

Fenton décrivit à la fin du 19^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation

de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [29]. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelée alors «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [30-31]. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss [32] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction ci-dessous :



Des études ont montré que certains colorants synthétiques sont minéralisés par ce procédé [30, 33]. La formation d'intermédiaires hydroxylés consolide l'hypothèse de l'attaque de ce type de polluants par les radicaux hydroxyles issus de la réaction Fenton. Malgré sa mise en œuvre relativement simple, ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs. Le premier consiste en ajout des solutions acides, étant donné que la réaction ne se produit qu'à pH voisin de 3. Une fois le traitement fini, il faudrait neutraliser le milieu pour précipiter le Fer, ce qui nécessite une étape de filtration. Si le Fer est régénéré au cours du traitement, il n'en est pas le cas pour le peroxyde d'hydrogène. Le milieu doit être approvisionné d'une manière continue. Ce qui peut alourdir les coûts de traitement [34, 35] .

III.2.3/ Procédés photochimique

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement [36] ou l'irradiation par des rayonnements solaires [37]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [38]. Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2 , photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , ...etc. pour la catalyse.

A/Procédés photochimiques homogène

A.1/ Photolyse H_2O_2 /UV

La photolyse de H_2O_2 (système UV/ H_2O_2) est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H_2O_2 reste inférieur au coût généré par une

consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV [39]. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (λ_{\max} étant égale à 260 nm) provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot\text{OH}$ formés par photon absorbé [40]:

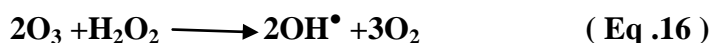
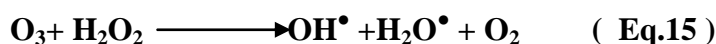
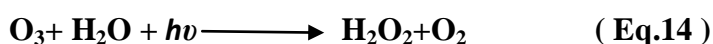


Cette production rapide de radicaux OH^\bullet permet d'initier des mécanismes radicalaires.

Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux OH^\bullet . Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H_2O_2 ($\epsilon = 18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au λ_{\max}), ce qui diminue son efficacité. En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (UV ou UV/ H_2O_2) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

A.2/ Procédé O3/UV

Le procédé O3/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux OH^\bullet sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels :

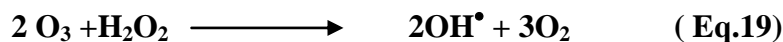


Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [41]. Les OH^\bullet produits par les Équations 15 et 16 réagissent avec la pollution organique selon l'équation 14 pour donner d'autres sous produits de poids moléculaires plus faibles.

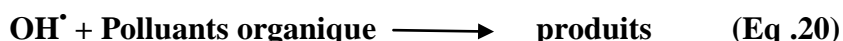
A.3/ Photo-peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

Le système $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, s'apparente au procédé O_3/UV , ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H_2O_2 . La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ,

Eq19, qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO• (Eq.18). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, (Eq .18)

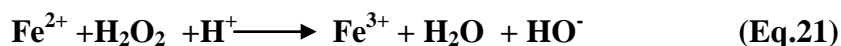


Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle HO•. [42]



A.4/Procédés Photo-Fenton (Fe²⁺ /H₂O₂/UV)

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur) (Eq.21) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO• par réaction de Fenton d'une part (Eq.22), et par la réduction du fer ferrique (Eq.22) d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée (Eq.21). La contribution de cette dernière réaction reste négligeable dans la mesure où la radiation utilisée dans ces conditions n'est pas absorbée par le peroxyde d'hydrogène.



L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement Photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions Fe³⁺ et H₂O₂ ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe²⁺ et/ou H₂O₂ présents dans le mélange réactionnel [43]. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H₂O₂ ait complètement réagit.

B/ Procédés photochimiques hétérogènes

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnemental, le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'un réacteur photo-induite en présence d'un catalyseur. Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [44]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si celui-ci est un solide, il est capable alors de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface).donc la catalyse

hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1. Transfert des réactifs vers la surface du solide
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur (TiO_2)
3. Interactions entre réactifs adsorbés à la surface
4. Désorption des produits de la surface catalytique
5. Transfert des produits quittant le catalyseur [49]

B.1/ La photocatalyse hétérogène TiO_2

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc [45]. Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [46]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [47, 48].

B.1.1. Le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, mais aussi comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion, revêtement optique et il trouve une application dans les batteries[49] , en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{\text{act}} = 3,2 \text{ eV}$). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux [50] .

On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite. l'anatase et rutile sont les formes les plus utilisées vues leur grande efficacité dans le traitement des eaux [49].

a)La structure anatase

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure I.3) [51] .

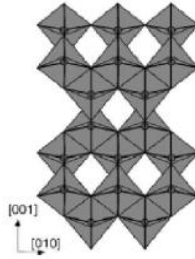


Figure I.4 : structure anatase de TiO_2

b)La structure rutile

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure I.5). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, suivi d'un arrangement de contact cation-anion- cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} - anion- Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que de 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti[52].

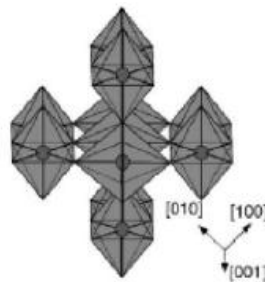


Figure I.5 : structure rutile de TiO_2

B.2/Mécanismes réactionnels généraux :

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane TiO_2) par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface. Le semi-conducteur TiO_2 convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction. Cela engendre l'activation de sites de TiO_2 puis la dégradation moléculaire des composés présents. Le processus de dégradation consiste ensuite en une succession d'oxydations radicalaires initiées par des oxydants forts tels que OH^\bullet . Les OH^\bullet sont directement générés par la photolyse de molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs de TiO_2 . Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont alors dégradés par réactions radicalaires successives en espèces minérales non toxiques. La capacité de dégradation du semi-conducteur est liée à plusieurs paramètres:

- La nature et l'intensité de l'irradiation ou de la source lumineuse soit le nombre de photons incidents permettant l'activation du TiO_2
- La nature du milieu réactionnel (la quantité de TiO_2 (ou sites actifs)), et la teneur en eau permettant la production de radicaux hydroxyles
- La nature et les concentrations en polluants.

On peut, de manière succincte, décrire le processus de dégradation des polluants en étapes suivantes [54] :

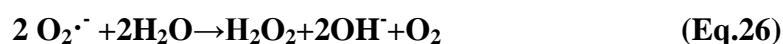
L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire L'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\bullet-}$:

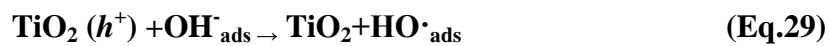


L'ion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O pour donner HO^\bullet , OH^- et O_2 , comme il est montré sur les réactions suivantes :





Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical HO^\bullet selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H_2O et OH^- adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface de TiO_2 , selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le Rendement quantique. Cependant, beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un TiO_2 dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie.

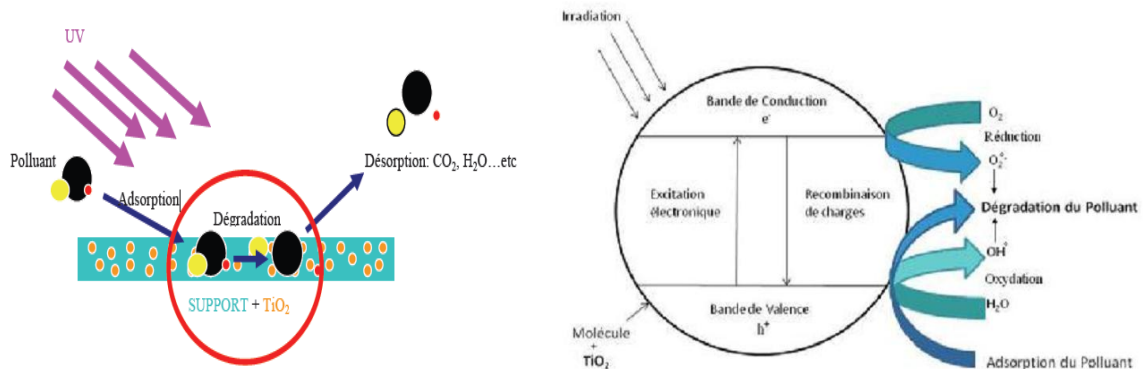


Figure I.6: Schéma simplifié du mécanisme de photocatalyse et Principe de la photocatalyse hétérogène [55].

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de TiO_2 a été étudiée par Vinodgopal et al. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de certains micropolluants organiques.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière solaire, ce qui évite l'utilisation des lampes UV ou à xénon, avec des vitesses de dégradation comparables. Mais, malgré son efficacité, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables [56].

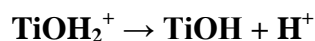
B.3/Facteurs d'efficacité

Influence des accepteurs d'électrons Comme indiqué ci-dessus, la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Dans tous les cas, la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable. L'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces $O_2^{\bullet-}$ très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O_2 . De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH^{\bullet} par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié.

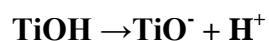
En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels qu' O_2 ou H_2O_2 afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée [57].

- **Influence du pH :**

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



$$\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,3$$



$$\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,3$$

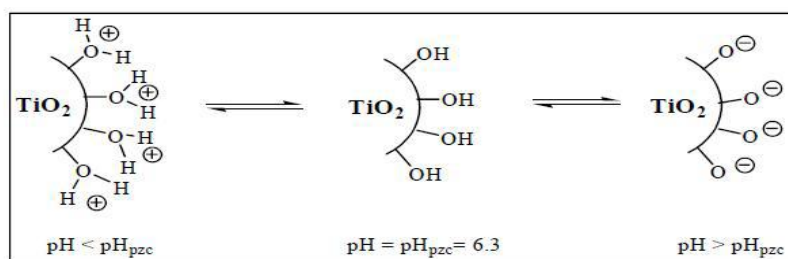


Figure I.7 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH [57] .

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés [57] d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO_2 .

- **Influence de la température :**

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. Toutefois, en dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus. Enfin, d'autres considérations industrielles peuvent être prises en compte. En effet, si la température de travail était élevée, les matériaux utilisés pour les installations devraient être résistants à la chaleur et la concentration en oxygène dans l'eau diminuerait. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique [57].

En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables [57].

- **Influence de la cristallinité du catalyseur :**

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le

TiO₂ peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase. Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (exp TiO₂ Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile). Cette différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. Celles-ci étant beaucoup plus grandes pour du TiO₂ constitué de rutile. Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, déposé sur des surfaces à base de fibre de verre, sur des tissus, des plaques métalliques, de la cellulose), plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent également être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO₂ favorisent l'adsorption d'O₂
- la taille des particules : des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants
- la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants [57].

- **Influence de la turbidité :**

La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive [57].

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant : L'adsorption sur Résine anionique, oxyde de Titane, et le mélange de résine plus oxyde de titane.

II.2.Les produits utilisés

A)La lewatit monoplus sp 112 : est une résine échangeuse de cations forment acide , à base d'un copolymère styrène divinylbenzène de granulométrie uniforme (monodisperse), de structure macroporeuse.

Les billes monodisperses disposent d'une haute stabilité chimique et osmotique. L'excellente cinétique amène une augmentation de la capacité .

Tableau II-1 Caractéristiques de résine

| | |
|---|---------------|
| Unités métriques | |
| Coefficient d'uniformité max | 1,1 |
| Granulométrie moyenne mm | 0,65(+/-0,05) |
| Densité apparente (+/-5%) g/l | 740 |
| Densité en. g/ml | 1,24 |
| Teneur en eau % masse | 52-57 |
| Capacité totale nin .eq /l | 1,7 |
| Variation de volume $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ max .vol.% | 8 |
| Stabilité au pH | 0-14 |

| | |
|---|---------|
| Limite de stockage du produit max. années | 2 |
| Limite de stockage à la température °c | -20-+40 |

B) Catalyseur (TiO₂)

Le semi- conducteur utilisé comme catalyseur de référence au cours de ce travail est le dioxyde de titane (TiO₂) commercialisé sous le nom de « Titamium IV ». Il se présente sous forme de poudre et utilise en suspension dans les solutions à traiter, de structure cristalline anatase > 99%.

C) Colorant (éthyl violet)

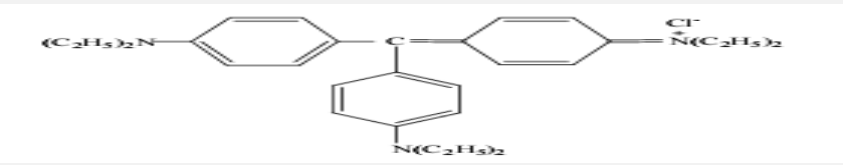
Caractéristiques physico-chimiques d'éthyl violet

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure: cationique.
- Tension de vapeur: faible

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (II-2).

Tableau II-2 : Caractéristiques physico-chimiques d'éthyl violet [58]

| | |
|--------------------------|--|
| Nom Usuel | Éthyl Violet |
| Nom chimique | Ethanaminium, N-(4-(bis (4-(diethylamino) phényle) méthylène)-2,5-cyclo hexadien-1-ylidene)-N- éthyle-, chlorure |
| Formule empirique | C ₃₁ H ₄₂ ClN ₃ |
| Structure |  |
| Masse molaire | 492.158 g/mol |
| Densité | Triarylméthane |

| | |
|------------------------------|--|
| Classe | 1.10 |
| Ionisation | Basic |
| Absorption Maximale | 596 nm |
| Visuel Transition | pH 0.1 - 3.5, jaune- bleu pH 3.5- 14, bleue- violet |
| Aspect | Solide vert violet foncé |
| Odeur | Inodore |
| Solubilité dans l'eau | 9 g/l dans l'eau à 20 °C |
| Volatilité | Négligeable |
| Utilité | Textile |

II.3. Préparation de solution

Solution mère en éthyl violet

La solution mère en éthyl violet (1g/l) a été préparée par dissolution de 175 mg dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les deux techniques expérimentales.

II.4.Réacteur photocatalyse utilisé

pour la photocatalyse hétérogène, le catalyse (TiO_2) est ajoutée dans le réacteur (500ml), puis la solution de colorant est ajoutée, l'irradiation commence après 3heures d'agitation pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint , un échantillon est prélevé après chaque 1heures , le TiO_2 est éliminé par filtration sur filtres millipores qui permettent la séparation des phases solides et liquides et analyse du filtrat pour spectrophotomètre

UV/ visible.

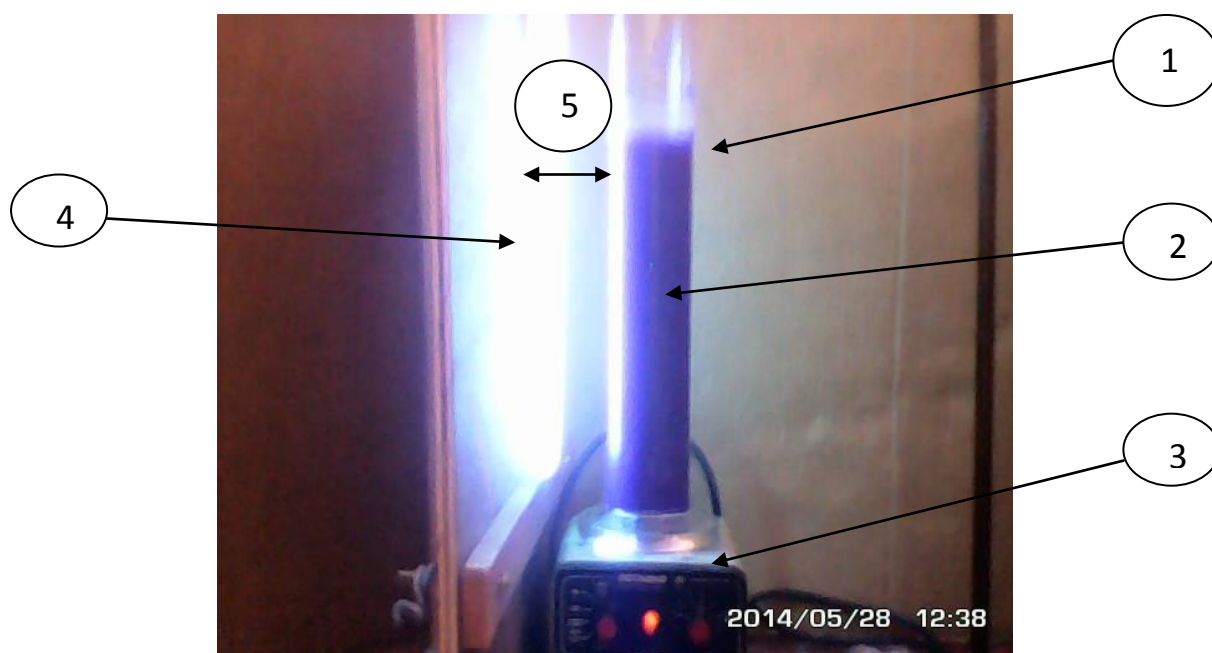


Figure II.1. Réacteur de photocatalyse

- 1 : réacteur (500ml)
- 2 : la solution (TiO_2 + résine + éthyle violet)
- 3 : agitateur
- 4 : lampe UV
- 5 : la distance entre réacteur et lampe UV (4cm)

II.5. Techniques analytiques

II.5.1. pH métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (jenway7310). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 6.22 et 8.

II.5.2. Analyses de la minéralisation

La détermination du carbone organique dissous permet de suivre la minéralisation de

l'effluent, elle peut être déterminée par deux méthodes qui sont basées sur l'oxydation chimique ou thermique des matières organiques. Le suivi de cette minéralisation est assuré par le COT-mètre O-I-Analytical 1010 (oxydation chimique).

Le COT-mètre permet le dosage du carbone inorganique (CI) puis du carbone organique dissous (COD). Ainsi l'échantillon à analyser est introduit dans le réacteur au moyen d'une boucle d'injection calibrée à volume programmable, suivi par l'addition (2 ml) de H_3PO_4 à 5% qui transforme les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- (CI) en CO_2 . [11]

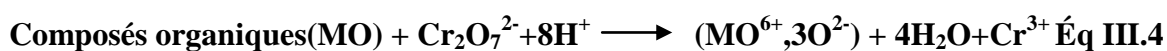
II.5.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables (biodégradables ou non) dosée par le bichromate de potassium à chaud et en milieu acide. Ce paramètre global est représentatif de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables.

Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. La DCO, donne une idée de la charge globale de pollution. Il convient toutefois de rester prudent quant à son interprétation car certains composés ne sont pas oxydés lors de l'essai normalisé tels que les hydrocarbures paraffiniques et cycloparaffiniques, sels ammoniacaux qui eux seuls représentent de 3 à 5% de la DCO

La DCO est déterminée au moyen d'un kit Nanocolor CSB 160 From de Macherey-Nagel (Düren, Germany), la gamme est choisie selon la DCO initiale estimée théoriquement du colorant.

Les échantillons sont prélevés au cours de l'irradiation à des intervalles de temps bien déterminés. Ainsi 2 ml de l'échantillon sont digérés en milieu acide pendant 2 heures et à $148^\circ C$ en présence du bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) et Ag^+ comme catalyseur. Le bichromate (solution de couleur orange) oxyde les composés organiques avec formation d'ions chromique (de couleur verte) selon l'Équation III.4. La valeur de la DCO exprimée en $mg.L^{-1}$ d'oxygène est déduite de la quantité de dichromate consommée par les composés.



[11]

II. 5.4. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Helios α -Unicam spectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage d'éthyl violet

La solution aqueuse de colorant éthyl violet étudié, ont été préparée par dissolution respective de leur poudre dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (5, 10, 20,30,40 ,50mg/l). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de Beer -Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10} (I_0 / I) = \epsilon CL$ (2-1) ($\text{Log}_{10} (I_0 / I)$ représente l'absorbance A)

Avec: ϵ : Coefficient d'extinction.

C : Concentration

L : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées

- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

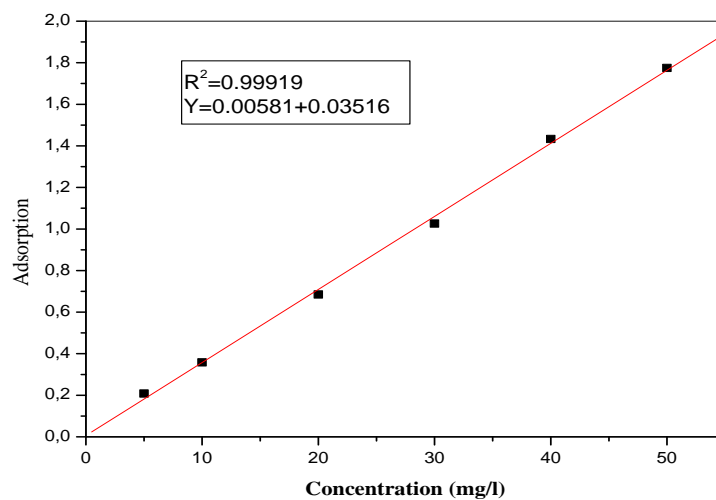


Figure II.2/ La courbe d'étalonnage d'éthyl violet pour un pH=6.22 ($\lambda_{\max}=595$)

T =25°C

Introduction

Dans ce chapitre d'étude, nous allons présenter l'oxydation photocatalytique d'EV (50mg/l) en présence d'un photocatalyseur : TiO_2 à pH libre et à température ambiante, irradiées par une lampe UV présentant un maximum d'adsorption à 595 nm.

Cette étude a pour but d'examiner la cinétique de dégradation de l'EV en fonction de temps d'irradiation et aussi d'examiner l'influence de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique de ce colorant en présence de TiO_2 .

III .1. Dégradation photocatalytique de l'EV

III.1.1. Photolyse directe

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la solution de colorant à traiter en l'absence de photocatalyseur, par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde judicieusement choisie pour que l'énergie des photons soit absorbée par la molécule. Les réactions photochimiques (réactions de dégradation) sont initiées par absorption de la lumière par le substrat (colorant) à dégrader. Le mécanisme photochimique induit par irradiation dépend du type de substrat étudié. Dans ce travail, la photolyse de colorant éthyle violet a été effectuée dans le réacteur et à pH naturel avec lampe Philips. Le volume irradié pour colorant étudié était de 500 ml. La concentration initiale était de 50mg.L^{-1} pour colorant. Les résultats obtenus ont confirmé que l'oxydation est négligeable en l'absence de catalyseur, en effet la diminution de la concentration du colorant est après une journée d'irradiation (24 h) de 0.14%, pour l'éthyle violet, Figure III.1. La dégradation de colorant a été donc principalement due à la réaction photocatalytique, Figure III.2. Nous sommes bien en présence d'un régime de photocatalyse hétérogène.

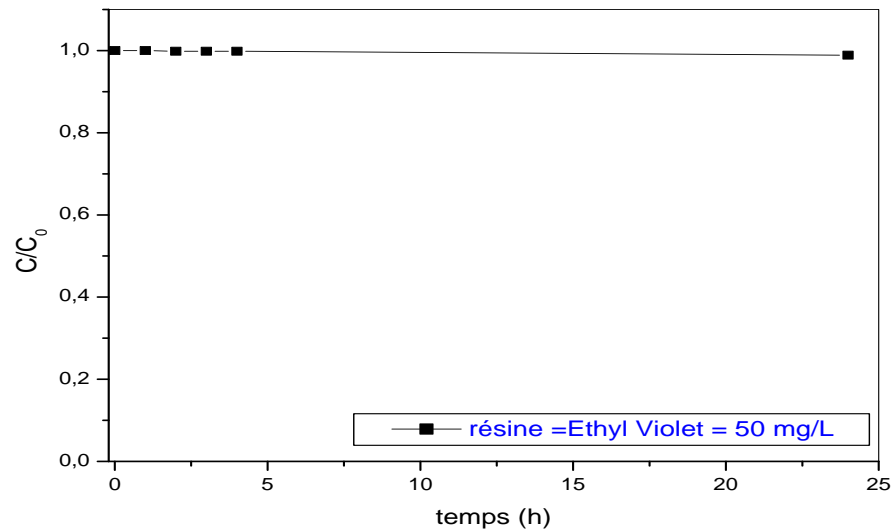


Figure III.1 : photolyse directe de l'éthyl violet.

Les résultats obtenus montrent que, la décoloration de la solution se produit de manière très lente. Nous pouvons dire que la diminution est inférieure à 0.14% pendant 24 heures du temps. Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photolyse pendant toute la durée du test.

III.1.2. Décoloration d'éthyl violet (TiO_2 /UV)

La dégradation photocatalytique de colorant choisi dans cette étude a été réalisée dans un réacteur à agité en présence du TiO_2 . Les concentrations initiale pour la solution de colorant traitées soit 50 mg.L^{-1} . Le colorant sont solubilisé dans de l'eau ultra pure afin d'éviter toute interaction ou effet de substances étrangères sur la cinétique de décoloration ou sur l'efficacité du media catalytique utilisé. Comme la température a très peu d'effet sur la cinétique de réaction. Les résultats pour le colorant étudié est présenté dans la Figure III.2. Une durée voisine de 12 h était nécessaire pour une décoloration quasi totale de l'EV à savoir 94.8%.

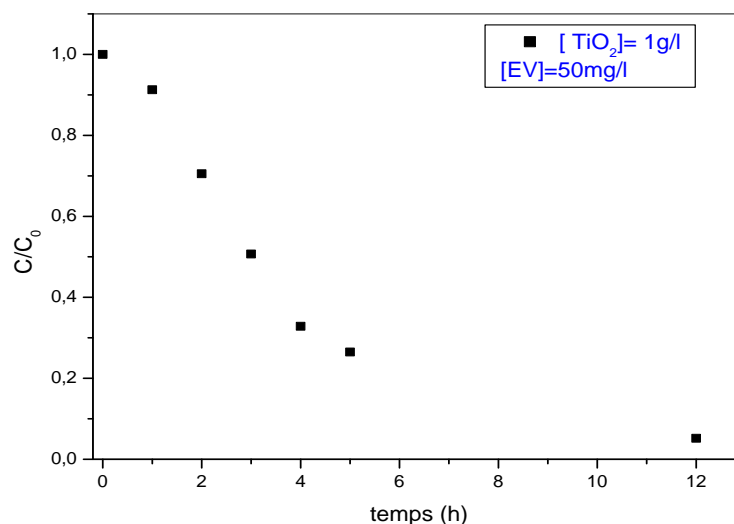


Figure III.2: Evolution de la concentration de colorant irradié par UV dans un réacteur en présence de TiO_2 .

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane TiO_2) par un rayonnement lumineux (UV).

III.3. Spectres de dégradation de colorant éthyle violet

Les spectres de décoloration de colorant étudié ont été suivis au cours de la photocatalyse. Une disparition progressive des pics a été observée pendant toute la durée d'irradiation, Figure III.3 .

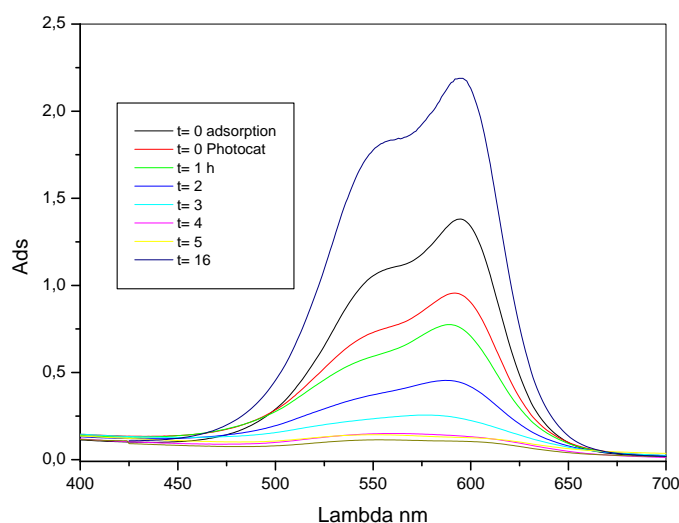


Figure III.3: Evolution des spectres des colorants en présence de TiO_2 et radiation UV

III.1.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène de l'EV

III.1.4.1. Effet de la concentration initiale du résine (support)

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels.

L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique de l'éthyle violet en fonction de la concentration initiale du résine (support) a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en résine on prend (10, 20, 40, 250, 500, 750 mg/l) à pH Natural à température ambiante et pour une concentration fixe en TiO_2 (1g /l).

Avant de précéder à l'étude photocatalyse de la dégradation de l'EV par le système

TiO_2 / UV, nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur le TiO_2 et résine pour vérifier la capacité d'adsorption de TiO_2 vis-à-vis du substrat et de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption

Après 2 heures d'adsorption, à $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique, les lampes sont allumées et le chronomètre est déclenché.

Les courbes de la figure.III.4. représentent les différentes concentrations d'adsorption et de dégradation simultanée d'éthyle violet sur le (TiO_2) en présence des irradiations UV

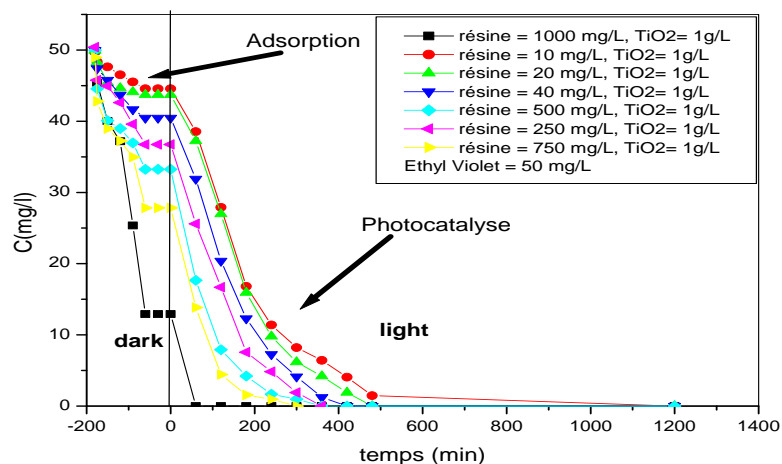


Figure III.4 : Effet de la concentration de résine sur l'adsorption et dégradation de l'éthyl violet.

La variation du rapport de la concentration $[C/C_0]$ en fonction du temps est représentée sur la Figure III.4.

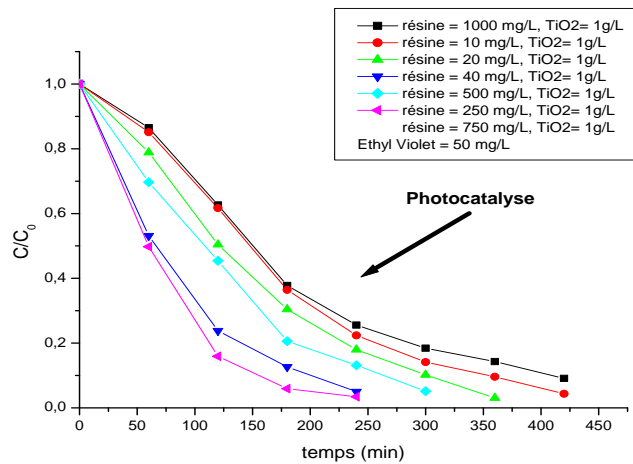


Figure.III.5 : rapport de la concentration $[C/C_0]$ en fonction du temps.

La figure montre bien que la dégradation d'éthyle violet est fortement influencée par la concentration initiale de résine. On constate, que la dégradation d'éthyle violet est plus rapide pour des concentrations de résine plus forte, l'augmentation de la concentration de résine de 10 à 1000mg/l augmente la dégradation de 11% à 100% dans une durée de 60 min.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale de colorant fait diminuer la probabilité des réactions entre la molécule du colorant et radicaux hydroxyle. Ceci peut être attribué à une diminution des sites actifs sur la surface photocatalyseur due au recouvrement de la surface par les molécules du colorant ce qui est directement proportionnel avec la concentration initiale d'EV.

Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de l'éthyl violet

Pour décrire les cinétiques de dégradation de ce colorant, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = - \frac{dc}{dt} = k_{ap}C \quad (\text{Eq.III.1})$$

Où

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l min)

k_{ap} : Constante apparente de dégradation (min^{-1})

C: Concentration en solution du colorant (mg/l)

t: Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante: $\ln(C_0/C) = k_{ap}t$ (Eq.III.2) [11]

Le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap} . La figure III.6 illustre le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales. Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (10, 20, 40, 250, 500, 750, 1000 mg/l) sont les suivantes : (0.2339, 0.24156, 0.3025, 0.3946, 0.61746, 0.8181, 1 min^{-1})

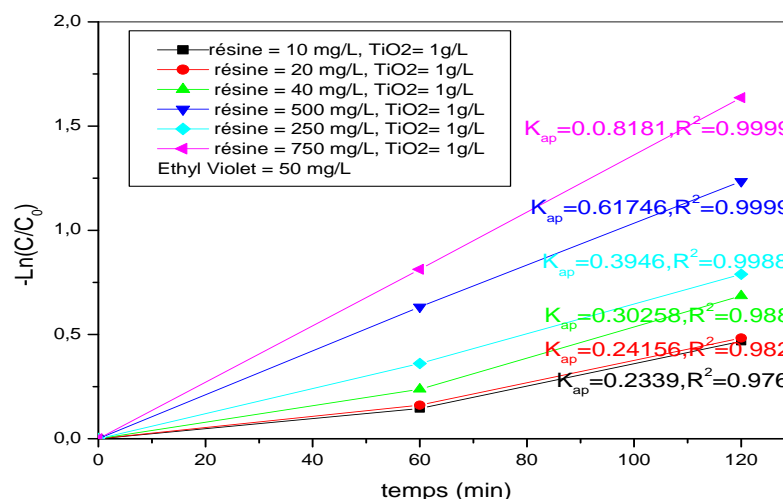


Figure III.6: Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour l'éthyl violet à différentes concentrations de résine.

La figure montre que, la dégradation photocatalytique de l'éthyl violet, suit en effet une cinétique de premier ordre.

Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique de solution de colorant est représenté sur la figure III.7.

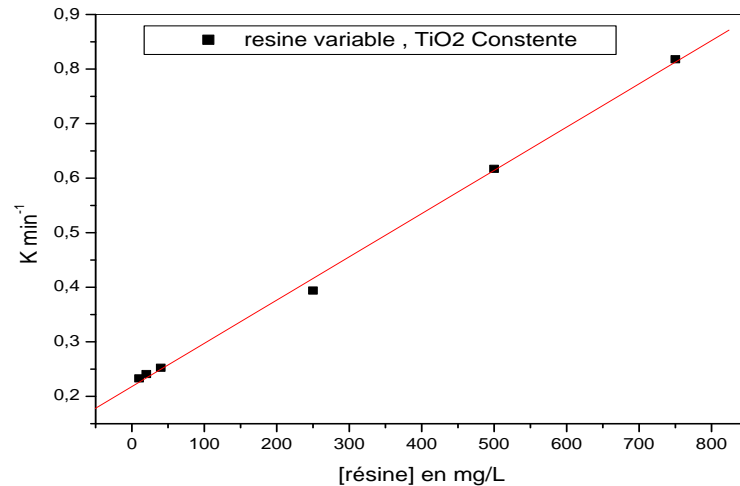


Figure III.7 : Effet de la concentration initiale de résine sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'éthyl violet.

La courbe de la figure indique que, la vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de la résine.

III.1.4.2 Effet de la concentration du TiO₂

L'effet de la concentration initiale de d'oxyde de titane(TiO₂) sur l'efficacité de dégradation photocatalytique d'éthyl violet (50mg/l) à été étudié pour des concentrations en TiO₂ comprise entre 250 à1500mg/l. Et pour les conditions expérimentales suivantes: [EV]= 50mg/l, t = 25°C, pH=6.22 et [résine]= 500 mg/l. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du EV sur ce semi- conducteur, a été faible pour ce temps de réaction figure III.8.

Après 2 heures d'adsorption, a t=0 de la cinétique de dégradation photocatalytique, les lampes sont allumées et le chronomètre est déclenché.

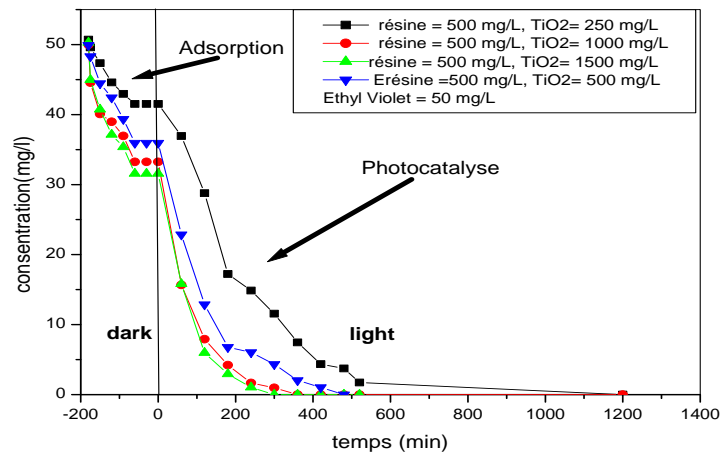


Figure III.8 : Effet de la concentration de TiO_2 sur la dégradation de l'éthyl violet.

La variation du rapport de la concentration $[C/C_0]$ en fonction du temps est représentée sur la Figure III.9.

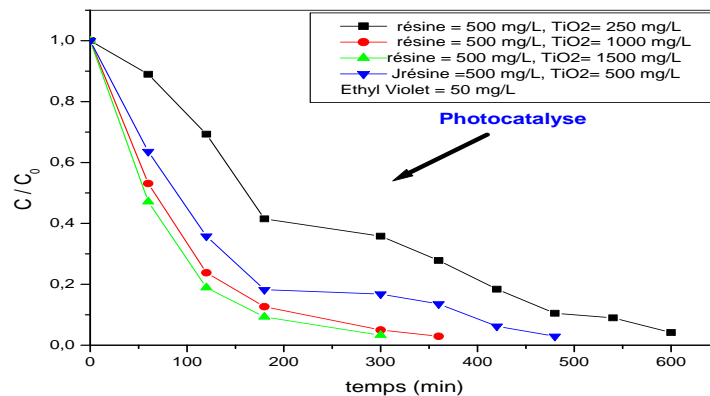


Figure.III.9 : rapport de la concentration $[C/C_0]$ en fonction du temps.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation d'éthyle violet augmente avec l'augmentation de concentration en TiO_2 de 250mg/l jusqu' à 1500mg/l. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO_2 et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux OH° qui peuvent participer à la dégradation d'éthyle violet.

La valeur optimale ainsi obtenue est de 1500 mg/l. cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation de l'ordre 97.6% après 6 heures d'irradiation.

Le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap} . La figure III.13 illustre le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps à

différentes concentrations initiales. Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (250,500, 1000,1500mg/l) sont les suivantes : (0.00305, 0.51362, 0.71746 ,0.8329 min^{-1}).

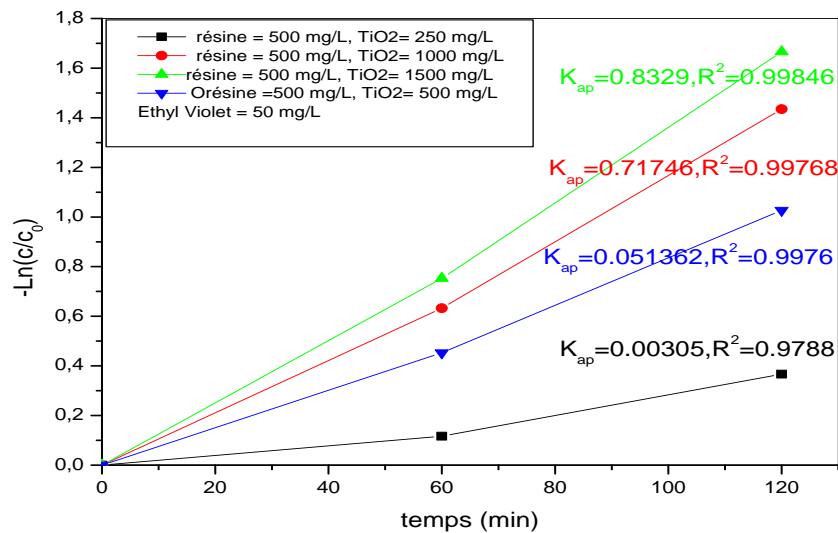


Figure III.10: Représentation de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour l'éthyl violet à différentes concentrations de TiO_2 .

La figure montre que, la dégradation photocatalytique de l'éthyle violet, suit en effet une cinétique de premier ordre.

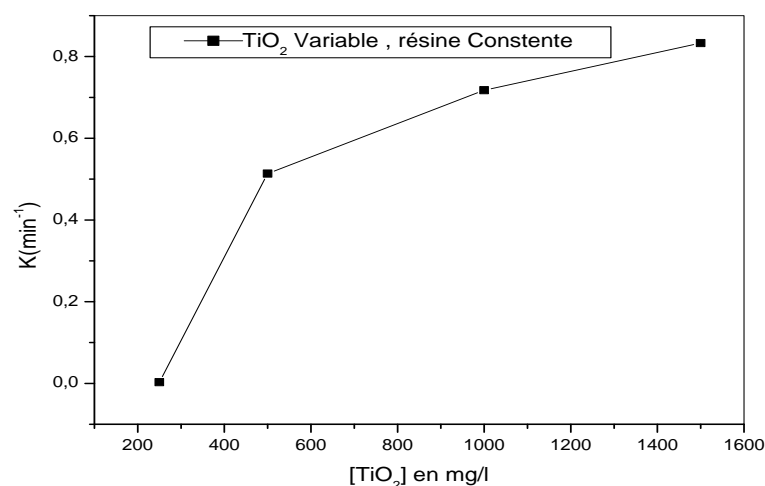


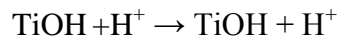
Figure III.11: Effet de la concentration initiale de TiO_2 sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'éthyle violet.

La courbe de la figure indique que, la vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de la TiO_2 .

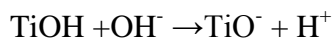
III.1.4.3. Effet du pH de la solution

L'influence du pH sur la transformation du EV photocatalysée par TiO_2 , a été étudiée dans des milieux de différents pH: (pH naturel du EV) et pH=8. Le pH initial de la solution a été ajusté à PH=8 par un tampon contient de NaOH.

Le pH est un paramètre qui a une influence importante parce qu'il implique l'ionisation de la surface de photocatalyseur. En effet, la surface du catalyseur devient positivement chargée dans le milieu acide, négativement chargée dans le milieu basique et le neutre à $\text{pH} \approx 6,38$. Pour ce dernier cas, ce point s'appelle le point de charge zéro ou "cpz") :



$$\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,38$$



$$\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,38$$

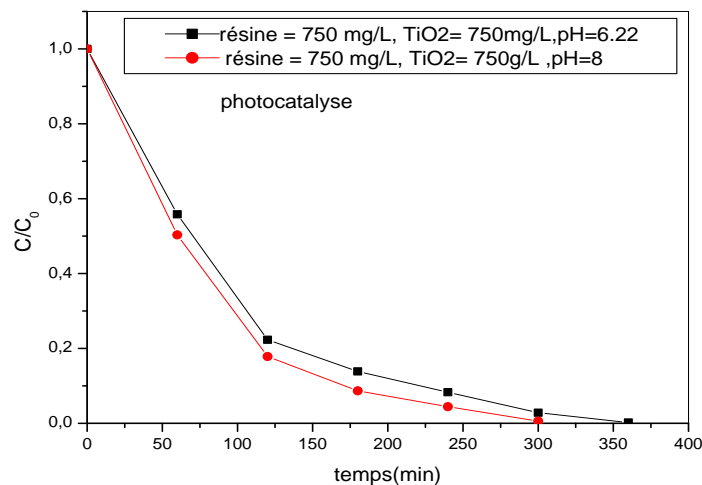
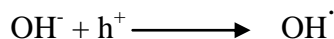


Figure III-12: Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique de l'EV en présence de TiO_2

Puisque le colorant a une structure cationique (c.-à-d. chargé positivement), le processus de décoloration de ce substrat a été favorisé dans le milieu basique figure (III-12), dû, d'une part à son adsorption sur la surface du photocatalyseur au moyen de forces électrostatiques, et d'autre part aux radicaux OH^\cdot Produits par la photoactivité de ce support par le rayonnement UV à 595 nm.

Ce phénomène pourrait être attribué aussi à l'augmentation des radicaux OH^\bullet selon la réaction suivante.



III.1.5. Evolution de la DCO et du COT

La décoloration plus ou moins rapide des solutions accompagnée de la décroissance de la bande d'absorption maximale dans la région visible de colorant étudié confirme une élimination du groupe chromophore (Figure III.3).

La qualité de dépollution des eaux ne peut être jugée uniquement par la connaissance de l'efficacité de la dégradation de la substance cible, mais il est indispensable de la minéraliser ainsi que ses sous-produits afin de s'assurer de la meilleure décontamination possible.

La détermination de la toxicité d'un effluent est aussi une donnée importante. En outre, le contrôle d'une opération de traitement peut être déterminé par la mesure des Paramètres globaux tels que le COT, DCO.

Variation de la COT

Le traitement par photocatalyse d'une solution contenant initialement le colorant (éthyl violet) donne lieu à une diminution graduelle du COT (carbone organique total) en fonction du temps d'irradiation, Figure III.13.

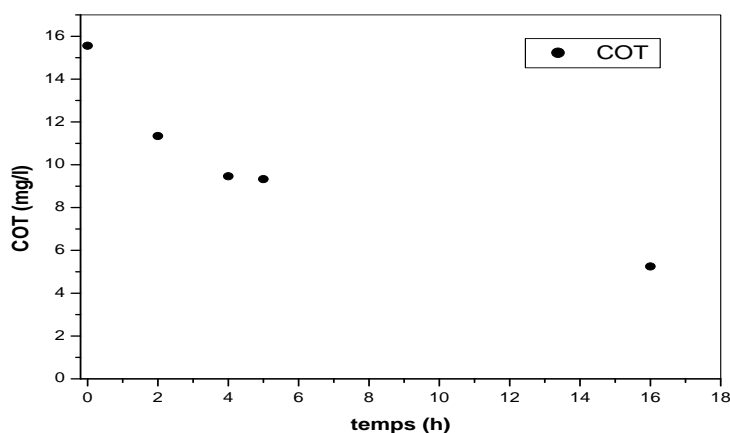


Figure III.13: Evolution de la COT d'EV

La quantité de carbone organique total, COT résiduel à 5 h d'irradiation, est 59.96%, pour EV.

Après décoloration complète de colorant, la quantité de matière organique (COT) encore en solution représente moins de 33.74%, de la quantité de matière carbonée initiale pour EV.

Variation de la DCO

La DCO représente tout ce qui est susceptible de consommer de l'oxygène dans l'eau, elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées. La DCO est exprimée en $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, l'évolution de la DCO pour colorant est illustrée sur la Figure III.14. A 16 h d'irradiation, il ne reste que $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de EV soit 99.9% de décoloration. Pour une concentration initiale en colorant égale à $66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la quantité de DCO restante est de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ soit 3.84% de la valeur initiale ($52 \text{ mgO}_2/\text{l}$), ce qui prouve qu'il y'a des sous-produits oxydables. La moitié (50%) de l'EV a été dégradée après 5h; ce qui correspond à une réduction de DCO égale à $19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ soit 36.53%.

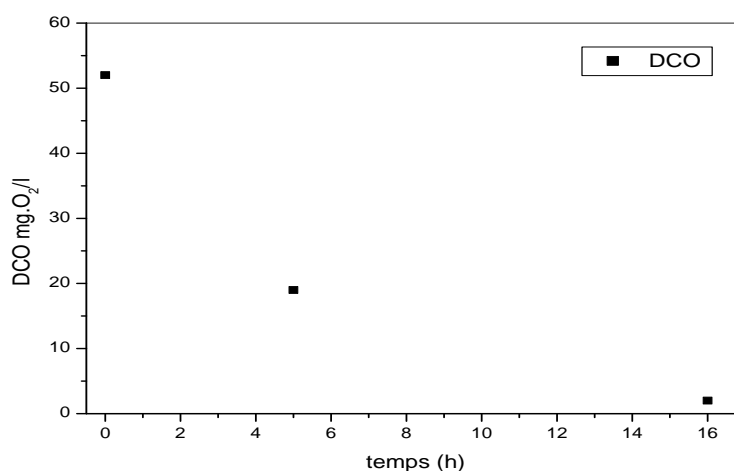


Figure III. 14 : Evolution de la DCO d'éthyle violet (EV).

Cette diminution du taux de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale mais également sur ses sous produits d'oxydation. On peut affirmer que la décoloration de la solution est due à la disparition des groupes chromophores des molécules des colorants.

Conclusion générale

L'étude de la dégradation de colorant nous ont permis de montrer la faisabilité d'un traitement de colorant éthyle violet par photocatalyse avec TiO_2 supporté sur résine. le système étudiés (TiO_2/UV) ont conduit à une décoloration suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes photocatalytique différents, donnant peut être de sous-produits à structure chimique. La photolyse de colorant étudié a montré que l'oxydation est négligeable en absence de photocatalyseur, puisque la diminution de la concentration du colorant est après une journée d'irradiation (23 h) est de 0.14%, pour l'EV. Les résultats obtenus montrent que le procédé d'oxydation avancée permettent de décolorer efficacement le colorant choisi. Nous avons étudié la dégradation jusqu'à la minéralisation totale de ce colorant (éthyl violet) par le procédé TiO_2/UV .

L'étude de l'effluence de différents paramètres affectant la photocatalyse hétérogène de l'éthyl violet, a montre que :

- ❖ La dégradation photocatalytique de l'éthyl violet est corrélée à l'adsorption de ce colorant sur le catalyseur.
- ❖ La photodégradation dépend de la concentration initiale en résine. La vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la résine.
- ❖ Le processus de dégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1.
- ❖ Le pH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure des Valeurs de pH base.
- ❖ L'utilisation du TiO_2 pour la dégradation des colorants, est une méthode efficace. Mais y a des inconvénients qui limitent l'utilisation de cette méthode a une grande échelle.
- ❖ L'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier l'éthyl violet.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents,

*Qui ont su me donner les ailes nécessaires pour réussir mon envol dans la vie,
tout en sachant la peine qu'ils auraient le jour de me voir partir au loin. En
remerciement de ce beau geste, ce mémoire leur est dédié.*

À mes frères,

À mon frère Mahfout et sa femme hanan .

À mon frère Alhassan et sa femme Habiba et leur petit bijou Wissam.

À mes frère salah,karim,chamsdin.

À mes sœurs,

À ma sœur Samia et son mari Nabil et leur petit bijou Abd Alah

À mes sœurs Karima ,Saida et Nouira.

À toute ma famille,

À tous mes amis,



Chapitre I :

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... | 9 |
| Figure I.2. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles..... | 11 |
| Figure I.3:Caractéristiques du radical OH^\bullet | 14 |
| Figure I.4 : structure anatase de TiO_2 | 20 |
| Figure I.5 : structure rutile de TiO_2 | 21 |
| Figure I.6: Schéma simplifié du mécanisme de photocatalyse et Principe de la photocatalyse hétérogène..... | 23 |
| Figure I.7 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH..... | 24 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure II.1. Réacteur de photocatalyse | 29 |
| Figure II.2/ La courbe d'étalonnage d'éthyl violet pour un $\text{pH}=6.22$ ($\lambda_{\text{max}}=595$) $T=25^\circ\text{C}$ | 32 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III.1 : photolyse directe de l'éthyl violet..... | 34 |
| Figure III.2: Evolution de la concentration de colorant irradié par UV dans un réacteur en présence de TiO_2 | 35 |
| Figure III.3: Evolution des spectres des colorants en présence de TiO_2 et radiation UV ... | 36 |
| Figure III.4 : Effet de la concentration de résine sur la dégradation de l'éthyl violet..... | 37 |
| Figure.III.5 : rapport de la concentration $[C/C_0]$ en fonction du temps. | 37 |
| Figure III.6: Représentation de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour l'éthyl violet à différentes concentrations de résine | 38 |
| Figure III.7 : Effet de la concentration initiale de résine sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'éthyl violet | 39 |
| Figure III.8 : Effet de la concentration de TiO_2 sur la dégradation de l'éthyl violet..... | 40 |
| Figure.III.9 : rapport de la concentration $[C/C_0]$ en fonction du temps. | 40 |
| Figure III.10: Représentation de $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour l'éthyl violet à différentes concentrations de TiO_2 | 41 |
| Figure III.11: Effet de la concentration initiale de TiO_2 sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'éthyl violet. | 42 |
| Figure III-12: Influence du pH sur le processus de décoloration photocatalytique de l'EV en présence de TiO_2 | 43 |
| Figure III. 13 : Evolution de la COT d'éthyl violet (EV)..... | 44 |

| | |
|---|----|
| Figure III. 14 : Evolution de la DCO d'éthyl violet (EV). | 45 |
|---|----|

Chapitre I :

| | |
|--|----|
| Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante | 2 |
| Tableau I.2: Classification des colorant synthétiques..... | 3 |
| Tableau I.3 : Comparaison des avantages et des inconvénients des techniques de dépollution des effluents textiles | 6 |
| Tableau I .4 : différence entre physisorption et chimisorption | 8 |
| Tableau I.5 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau..... | 10 |
| Tableau I.6 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques..... | 13 |

Chapitre II :

| | |
|---|----|
| Tableau II.1 : Caractéristiques de résine..... | 27 |
| Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques d'éthyl violet | 28 |

- [1] **C.LINDBERG** ; Control and estimation strategies applied to the activated sludge process . Thèse :Department of Materials Science Systems and control Group , Uppsala University , sweden. 1997
- [2] **I.ARSLAN** ; « treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation , ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation » ; J.Hazard Mater, 85(3) PP 229-241(2001).
- [3] **Tan. I.A.W, A.L. Ahmad, B.H. Hameed**. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials 154 (2008), 337–346
- [4] **M. CAPON, V. COURILLEU, C. VALETTE**, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [5] **U. PAGGA, D. BROWN**, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [6] **M. CREPY**, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [7] **D. CHEBLI** ; « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique » thèse de doctorat ; université FERHAT ABBAS ; 2012 ; p6-9.
- [8] **R. TAFER** , « photodegradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque) », mémoire magister en chimie UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE , 2007, p21-22.
- [9] **Y.J.M. Montgomery**, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [10] **R. Calvet, M. Terce**, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [11] **S.U. Khan**, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.
- [12] **N. Senesi, Y. Chen**. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), pp. 37–90.
- [13] **R. Huchon** ; thèse de doctorat en Activité photocatalytique de catalyseur déposés sur différents supports « média » : Application à la conception d'un photoreacteur pilote Université de Claude Bernard-Lyon ; 2006.

- [14] **S.Chitour** : chimie de surfaces Introduction à la catalyse, p272 ,1981
- [15] **M. Belmouden**, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [16] **E. Guivarch Z. Trevin, S. Lahitte, C. Oturan.**, Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, Environmental Chemistry Letters, 1 (1), pp.38-44, (2003) .
- [17] **C. EDELAHI M ;** " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [18] **M . LAPERTOT**, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", thèse doctorat; University of Dijon, (2006).
- [19] **O.Legrini, Oliveros E, Braun A.M.**, Photochemical Processes for Water-Treatment. Chem Rev, 93(2) (1993), pp. 671-698.
- [20] **S. Parra, V.Sarria, S.Malato, P.Péringier, C. Pulgarin**, Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon, Applied Catalysis B: Environmental 27, pp. 153-168,(2000).
- [21] **J.STAEHELIN., J. HOIGNE.**, Decomposition of ozone in water, rate of inhibition byhydroxide ions and hydrogen peroxide, Environmental Sciences & Technology, 16,676-681,(1982).
- [22] **G. V.BUXTON , C. L.GREENSTOCK , W. P. HELMAN, A. B. ROSS,** , Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 17, 613-759(1988).
- [23] **S. H.BOSSMAN, E. OLIVEROS , S.GOB , S. SIEGWART, , E. DAHLEN, P . PAYAWAN**, Jr. L. P., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. Journal of Physical Chemistry A, 102 (1998), 5542-5550.
- [24]**VOLLHARDT, K. P. C., SCHORE, N.**, Traité de chimie organique, 2e Ed, Bruxelles :DeBoeck Université, 1995.
- [25]**HORVATH, M., BILITZKY, L., HÜTTNER, J.**, *Ozone.*, R. J. H. Clark (editor), Elsevier (1985).

- [26] **TOMIYASU, H ; FUKUTOMI, H., GORDON, G.**, Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*. 24 (1985), 2962-2966.
- [27] **DUGUET, J. P., ANSELME, C., MALLEVIALLE, J.**, New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water. *Water Supply*, 8. 465-474(1990).
- [28] **R.HERNANDEZ, , M.ZAPPI, , J. COLUCCI , R. JONES ,** Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 92, 33-50(2002).
- [29] **H.J.H. Fenton**, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899-910.
- [30] **J.T. SPADARO, L. ISABELLE**, V. Renganathan, *Envir. Sci. Techn.* 26 1389-1383(1994).
- [31] **J.B. DE HEREDIA, J. TORREGROSA, J.R. DOMINGUEZ, J.A. PERES**, *Chemopshere* 45 85-90(2001).
- [32] **F. HABER, J. WEISS**, *Proc. Roy. Soc. A.* 134 , 332-351(1934).
- [33] **J. BANDARA, C. MORRISON, J. KIWI, C. PULGARIN, P. PERINGER, J.** *Photochem. Photobiol. A: chem.* 99 (1996) 57-66.
- [34] **F. Sunada, A. Heller**, *Environ. Sci. Technol.* 32 282-286(1998).
- [35] **H. Gallard**, Modélisation cinétique de la décomposition de H_2O_2 et de composés organiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation $H_2O_2/Fe(II)$ et $H_2O_2/Fe(III)$. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1998.
- [36] **B. H. WAN, WONG, K. M., MOK, C. Y.**, Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution. *Journal of Agrical & Food Chemistry*, 42 (1994), 2625-2630.
- [37] **J.KOCHANY, R. MAGUIRE, J.**, Sunlight photodegradation of metalochlor in water. *Journal of Agricol Food & Chemistry*, 42 (1994), 406-412.
- [38] **Y.SUN , J. PIGANATELLO., J.** ,Evidence for a surface dual hole radical mechanism in the TiO_2 photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Environmental Sciences & Technology*, 29, 2065-2072(1995).
- [39] **M. MILLER, R ; SINGER, G.M ; ROSEN, J.D ;BARTHA, R.**, Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988), 1724-1730.
- [40] **O.LEGRINI , OLIVEROS, E., BRAUN, A. M.**, Photochemical process for water. *Chemical Reviews*, 93, 671-698(1993).

- [41] **N.BARKA** ; L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Aghadir, Maroc (2008).
- [42] **R. LIDE D** ; Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79e Ed., Cleveland (OH) : Chemical Rubber Co., (1999), pp. 8-86.
- [43] **S.F. KANG, C.H. LIAO, H.P. HUNG**, J. hazard. Mat. 65 (1999) 317-333.
- [44] **B. TOCK** ; Catalyse acido basique, Technique de l'ingénieur, J 1200.
- [45] **VASANTH K. K ; SUBANANDAM K ; RAMAMURTHI V , SIVANESAN S.**, "College of Technology", Anna University, in Chennai -India. Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment: Principle Design and Operation February, (2004).
- [46] **C. KARUNAKARAN, P. ANILKUMAR**, J. Molecular Catal. A: Chem. 265 153-158(2007).
- [47] **Y.BESSEKHOUD, D.ROBERT ;J.V.WEBER**, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 157 47- 53(2003).
- [48] **F. SUNADA, A. HELLER**, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 282-286.
- [49] **N.TAKEDA, N. IWATA, T. TORIMOTO, H. YONEYAMA**, J. Catal. 177 (1998) 240-246.
- [50] **KONSTANTINO K.I., ALBANIS A.T.**, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways, Appl Catal B : Environ. 42 (2003) 319-335.
- [51] **TANAKA K., ABE K., SHENG C. Y ; HISANAGA T.**, Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment, Envir. Sci. Technol. 26 (1992) 2534-2536.
- [52] **B. GOODENOUGH J.**, Physical Review, 117, 1442, (1960).
- [53] **D. CROMER ,K. HERRINGTON.**, Journal of American Chemical Society, 77, 4708, (1955)
- [54] **J.C.SIMON, B. DAUBY, S. NONET** ; Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), Revue Scientifique des ISILF n°22, 2008.
- [55] **Y.MOKHBI** ; Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, Thèse de Magister, université de K.M.Ouargla, 2011.

[56] **S.HAMMAMI** ; Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, université Paris-Est et Tunis El Manar ,2008.

[57] **A.B.REFFAS** ; étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés a partir du marc de café, thèse doctorat, université M Constantine, 2010

[58] Recueil des nomes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).

Résumé

La photocatalyse hétérogène est une méthode de plus en plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées. Dans ce travail, La photodégradation du colorant éthyle violet, choisi comme polluant modèle, est réalisée à température ambiante dans une suspension aqueuse de TiO_2 en présence du système UV/ TiO_2 . L'irradiation du mélange réactionnel est effectuée avec une lampe. Le photocatalyseur testé dans cette étude est catalyseur commerciaux TiO_2 . La cinétique de photodégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, la concentration en résine, la masse du photocatalyseur et le pH initial. La cinétique de dégradation photocatalytique a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle la constante de vitesse k ont été évaluées. Ces résultats montrent que la photocatalyse est une technique très adaptée pour l'épuration des eaux renfermant de l'éthyle violet.

Mots clés: Adsorption, Photodégradation, Ethyl violet, TiO_2 , Traitement de l'eau.

Abstract

The heterogeneous photocatalysis is a method increasingly used to decontaminate polluted water. In this work, the photodegradation of the dye purple ethyl, selected like model pollutant, is carried out with room temperature in an aqueous suspension of TiO_2 in the presence of system UV/ TiO_2 . The irradiation of the reactional mixture is carried out with a lamp. The photocatalysor tested in this study is catalyst commercial TiO_2 the kinetics of photodegradation was studied according to several parameters, the concentration out of resin, the mass of the photocatalysor and the initial pH. The kinetics of photocatalytic degradation was modelled by the equation of Langmuir-Hinshelwood, by which the constant speed K were evaluated. These results show that the photocatalysis is a technique very adapted for the purification of water containing of purple ethyl.

Keywords: Adsorption, Photodegradation, TiO_2 , purple ethyl, Water purification.

