

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

UNIVERSITE CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DE PROCEDES

DEPARTEMENT DE GENIE PHARMACEUTIQUE

N° d'ordre :.... ..

Série :.... ..

Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière :Génie pharmaceutique

Spécialité :Génie pharmaceutique

Thème

**Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique du
Phénol, Nitrophénol, Safranine O et Jaune basique 28
Par les modèles Langumir-Hinshelwood et Serpone et al.**

Dirigé par:

Dr.BEKKOUCHE Salim

Présenté par :

ALLAS Kaouther

MAROUK Soumeya

RIBAH Zineb

Session juin 2017.

Table des matières	
Introduction générale	01
CHAPITRE I	
Revue Bibliographique	
1. Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)	04
1.1 Généralités	04
1.2 Description et caractéristiques du radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$	05
1.3 Les procédés d'oxydation avancés POAs	08
1.3.1 Procédés non-photochimiques	08
1.3.1.1 Procédé électrochimique	08
1.3.1.2 Sonolyse	09
1.3.1.3 Radiolyse	09
1.3.1.4 Réaction de fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	10
1.3.1.5 Peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	10
1.3.2 Procédés photochimiques d'oxydation avancés	11
1.3.2.1 Photolyse de l'eau ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}$) et des substances chimiques	11
1.3.2.2 Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)	12
1.3.2.3 Photolyse de l'ozone (UV/O_3)	13
1.3.2.4 Procédé $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	13
1.3.2.5 Procédé de photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	13
1.4 Photocatalyse hétérogène	14
1.4.1 Historique	14
1.4.2 Les semiconducteurs actifs en photocatalyse	15
1.4.3 Principe de la photocatalyse	15
1.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	16
1.5.1 Influence de la concentration en catalyseur	17
1.5.2 Influence de la concentration du polluant modèle de Langmuir-Hinshelwood	17
1.5.3 Influence du pH	17
1.5.4 Influence du flux lumineux	18
1.5.5 Influence de la structure cristalline	18
1.5.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	19

1.5.7 Influence de la composition aqueuse	19
1.5.8 Influence de l'oxygène dissous	19
1.5.9 Influence de la température	19
1.6 Avantage et limites d'application	20
2. Processus d'adsorption	20
2.1 Définition	20
2.2 Différentes étapes de l'adsorption	21
2.3 Mode d'adsorption	21
2.3.1 Physisorption	21
2.3.2 Chimisorption	21
CHAPITRE II Procédures Expérimentales et Méthodes D'analyse	
1. Introduction	23
2. Réactifs	23
2.1 Phénol	23
2.2 Nitrophénol	23
3. photocatalyseurs	24
4. Dispositifs expérimentaux	26
4.1 Montage utilisé	26
4.1.1 Réacteur	26
4.1.2 Suntest CPS+	26
4.2 Protocole expérimental	27
4.2.1 Préparation des solutions aqueuses des polluants	27
4.2.2 Méthodes d'analyses	28
• Chromatographie à haute performance (HPLC)	28
• Analyses par spectrophotométrie UV-Visible	30
• Spectre UV-Visible du phénol	31
• Spectre UV-Visible du Nitrophénol	32
5. Dégradation photocatalytique de Phénol et de Nitrophénol dans une suspension aqueuse de TiO ₂ P25, ZnO et Fe ₂ O ₃	34
5.1 Effet de la concentration initial sur la cinétique d'oxydation photocatalytique du	34

Phénol dans un Suntest CPS+ dans une suspension aqueuse de ZnO et de Fe ₂ O ₃	
5.2.Effet de la concentration initial du Nitrophénol sur la cinétique d'oxydation photocatalytique	36
CHAPITRE II	
Modélisation des résultats expérimentaux	
1. Introduction	40
2. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique	40
❖ Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Okitsu)	41
❖ Modèle de Serpone et al	42
2.1 Modélisation des résultats expérimentaux du phénol	43
2.1.1 Vitesse initial de la dégradation photocatalytique	43
2.1.2 Constantes de la Vitesse de dégradation	44
2.1.3 Application des modèles d'Okitsu et Serpone et al. à la modélisation de la cinétique de dégradation	45
2.2 Modélisation des résultats expérimentaux du Nitrophénol	47
2.2.1 Vitesse initial de la dégradation photocatalytique	47
2.2.2 Constantes de Vitesse de la photocatalyse	48
2.2.3 Application des modèles d'Okitsu et Serpone et al. à la modélisation de la cinétique de dégradation	50
2.3 Modélisation des résultats expérimentaux de la SO	52
2.3.1 Vitesse initial de la dégradation photocatalytique	52
2.3.2 Détermination des constantes de vitesse de la dégradation	53
2.3.3 Application des modèles d'Okitsu et Serpone et al. à la modélisation de la cinétique de dégradation	54
2.4 Modélisation des résultats expérimentaux du colorant (BYE 28)	56
2.4.1 Vitesse initial de la dégradation photocatalytique	56
2.4.2 Constantes de la Vitesse de dégradation	56
2.4.3 Application des modèles d'Okitsu et Serpone et al. à la modélisation de la cinétique de dégradation	58
Conclusion générale	63
Annexes	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Revue Bibliographique

Figure I.1	Application des différentes techniques de traitement des eaux en fonction de la charge organique et du volume à traiter.	5
Figure I.2	Application des techniques de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.	5
Figure I.3	Principe de la photocatalyse. le processus électronique.	16
Figure I.4	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.	18

CHAPITRE II

Procédure Expérimentale Et Méthodes D'analyse

Figure II.1	photocatalyseurs utilisés : a : TiO ₂ , b : ZnO, c : Fe ₂ O ₃ .	24
Figure II.2	Réacteur utilisé.	26
Figure II.3	Appareil SUNTEST CPS+.	27
Figure II.4	Appareil HPLC Shimadzu.	29
Figure II.5	chromatogramme HPLC du phénol.	29
Figure II.6	Suivi de la dégradation photocatalytique du phénol par spectrophotométrie UV-Visible et par HPLC.	30
Figure II.7	Spectrophotométrie UV-Visible, type (JASCO V-630).	32
Figure II.8	Spectre UV du Phénol à 50 mg L ⁻¹ .	32
Figure II.9:	spectre UV-Visible de Nitrophénol.	33
Figure II.10	Courbes d'étalonnages de phénol(a) et de Nitrophénol(b).	33
Figure II.11	Influence de la concentration initiale de Phénol sur la cinétique de dégradation photocatalytique du Phénol dans une suspension aqueuse de : a : ZnO, b : Fe ₂ O ₃ .	35
Figure II.12	Influence de la concentration initiale de Nitrophénol sur la cinétique de dégradation photocatalytique du Nitrophénol dans une suspension aqueuse de (TiO ₂ P25 (a), ZnO (b) et Fe ₂ O ₃ (c)).	37

Résumé

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'efficacité et l'applicabilité d'un procédé d'oxydation avancée, pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques chimiques qui doivent être réduits ou éliminés complètement. Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour but de contribuer à l'étude de la dégradation du Nitrophénol et du phénol par la photocatalyse hétérogène (UV/catalyseur). Nous avons travaillé à une température ambiante dans des suspensions aqueuses de TiO_2 , ZnO et Fe_2O_3 .

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les AOPs utilisés actuellement pour la minéralisation des polluants organiques ont été menés. Dans le second chapitre, nous avons décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus. La dégradation du Nitrophénol et du phénol est effectuée par l'action oxydante des radicaux Hydroxyles produits dans le milieu à traiter, ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non-sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Dans le troisième chapitre, la modélisation du processus photocatalytique de dégradation des polluants abordée dans ce mémoire (SO, BYE28, Nitrophénol, Phénol) a été examinée vis à vis des différents modèles issus de la littérature : le modèle classique de Langmuir-Hinshelwood, et de Serpone. Une corrélation satisfaisante a été trouvée entre les constantes de vitesse de photodégradation des polluants avec la concentration initiale, dont il permet de prévoir l'emplacement de la dégradation photocatalytique.

Key Words : Photocatalyse; AOPs; Catalyseur ; Adsorption ; dégradation.