

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03**  
**FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**DÉPARTEMENT GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT**

N° d'ordre :.....

Série :.....

## **Mémoire**

**PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER**  
**EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**  
**OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉ DE L'ENVIRONNEMENT**

# **ELIMINATION DE LA RHODAMINE B PAR PHOTOCATALYSE EN PHASE AQUEUSE**

**Présenté par :**

**Fadhloune ABIR**

**Cheurfa Hela Mira**

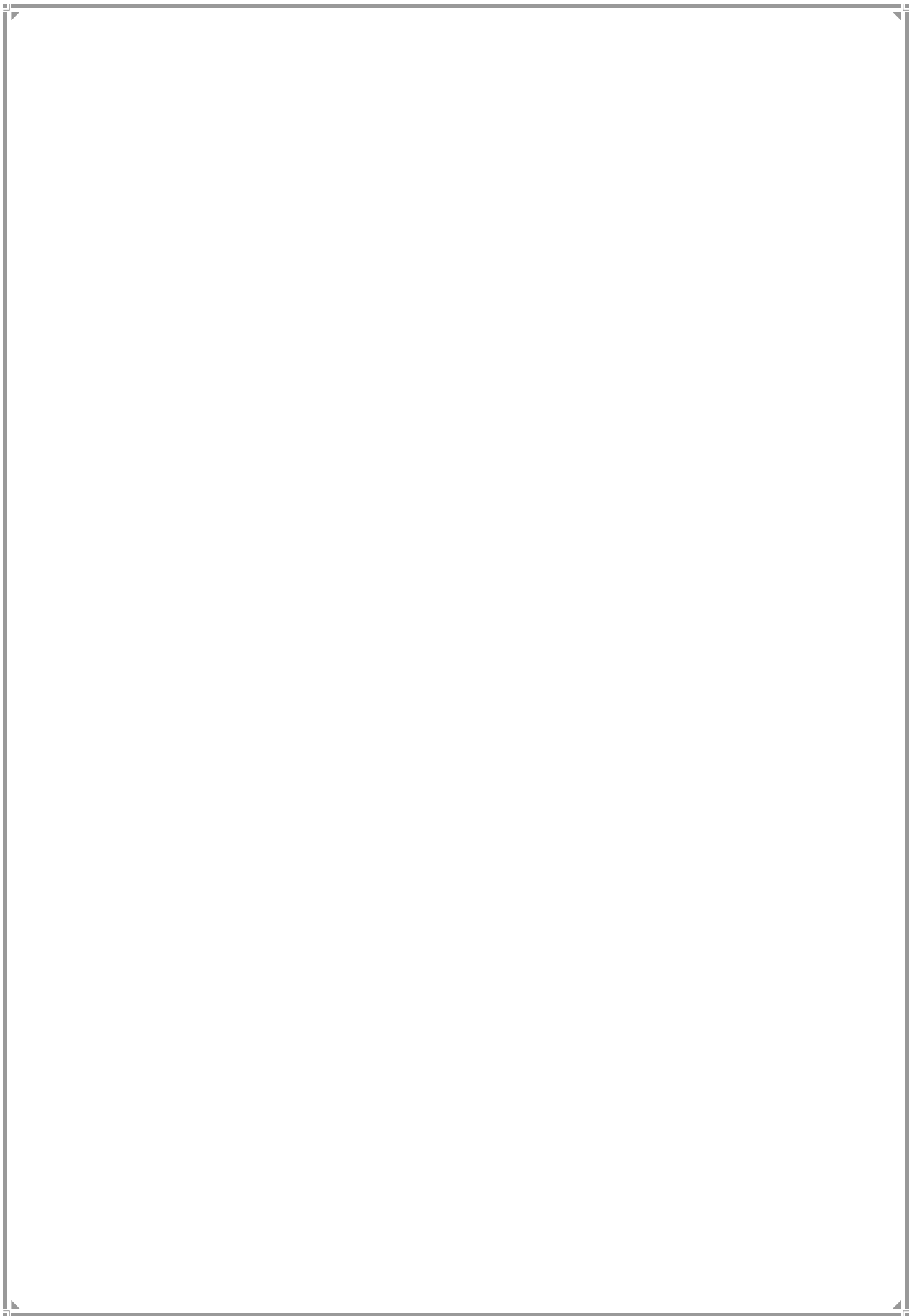
**Dirigé par :**

**Kiamouche Samir**

**Année universitaire**

**2019-2020**

**Session : Septembre**



## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire Hall de pilote à l'Université de Constantine 3 faculté de génie des procédés*

*Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Mr Kaimouche Samir pour nous avoir encadré tout au long de notre mémoire nous sommes très reconnaissantes pour son soutien, sa compréhension et son modestie, et c'est avec reconnaissance que nous remercions tous ceux qui ont contribué et nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'accomplissement de mission.*

*Nos vifs remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.*

*Nous remercions nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous.*

*Tous ceux qui nous ont aidés et assistés de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, trouvez par les biais de ces remerciements, l'expression de notre respect le plus profond.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce projet :*

*A ma chère mère « Soultana »*

*A la plus belle création de dieu sur terre,  
Source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de  
M'encourager et de prier pour moi. aucune dédicace ne saurait être  
assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les  
Sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant  
mon enfance et même à l'âge adulte*

*A mon père « ATHEMAN »*

*Pour un homme qui ne sera pas répété par le temps, à mon arbre qui Autre*

*A ma très chère sœur*

*A mon très chère frère « akrem bedr edine »*

*A mes amis « Chemachema Amine, Al hadef kenza, Boumana Djihane, Aissaoui Cheroufe,  
Asiounne chirase, Yahi Soulef ,cheurfa hellla mira*

*A ma chère Binôme CHEurfa Hella MIRA*

*A mes minous « Anis, Melouka, Abdou, Salah, Rassim »*

*A ma grande mère, que Dieu ait pitié d'elle*

*Je ne peux pas nier ton droit et merci pour le cadeau que tu m'as  
donné Ma mère, je demande à dieu de te garder au paradis.*

*ABIR*



# *Dédicace*

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.*

*Je dédie ce travail à :*

*La lumière de mes yeux mon père et ma mère : Cheurfa Salah , Chougui  
Chahrazed*

*A mon Cher Frère : Cheurfa Mouhamad El Mehdi*

*A mon cher ami : Ghanie . Jad*

*A mes amies : Nesrine . Zineb Aya . Rayene Sara . Abir . Nahela ET Soulef*

*A mon binôme : Fadhloune Abir*

*A toute la famille CHEURFA*

*HALA*



<i>Table de matière</i>	<b>Page</b>
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01
<b>Chapitre I :les Colorants</b>	
I-Généralités sur les colorants	03
I.1. Introduction	03
I.2. Les colorants	03
I.3. Classification des colorants	04
I.3.1. Classification chimique	04
I.3.2 Classification tinctoriale	06
I.4 Mécanisme de fixation des colorants	06
I.5 Utilisation des colorants	07
I.6 Impact des rejets textiles	07
I.6.1 Impact environnemental	08
I.6. 2 Impact sur la santé humaine	08
I.7 Normes et réglementation	08
1.8 Traitement des rejets colorés	09
1.8.1Physique	09
1.8.2Chimique	11

1.8.3 Biologique	11
<b>Chapitre II : procédé d'oxydation avancée</b>	
II.1 Généralités sur les procédés d'oxydation Avancée	13
II.2 Radicaux hydroxyles	14
II.2.1 Description et caractéristiques de $\bullet\text{OH}$	14
II.2.2 Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres	15
II.3. Les différents procédés d'oxydation avancée	15
II.3.1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	17
II.3.1.1 Procédé fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	17
II.3.1.2 Procédé de peroxonation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )	17
II.3.1.3 Couplage peroxyde/ultraviolet ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )	18
II.3.1.4 Procédé de ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )	19
II.4 Comparaison des POA	19
<b>Chapitre III : La photocatalyse en phase hétérogène</b>	
III.I. Généralités sur la photocatalyse	22
III.2 Photocatalyse hétérogène	22
III.3 Principe	23
III.4 Semi-conducteurs oxydes	24
III.5 Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène	25
III.6 Aspect cinétique	25
III.6.1 Réactions avec les substances adsorbées	26
III.7 Dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )	26

III.8 Oxyde de zinc (ZnO)	27
III.9 Principaux paramètres influençant la photocatalyse	28
III.9.1 Influence de la masse de photocatalyser	28
III.9.2 Influence de la concentration en catalyseur	29
III.9.3 Influence du flux lumineux	29
III.9.4 Influence de la concentration de polluant (réactif)	30
III.9.5 Influence de la température	30
III.9.6 Influence de la Longueur d'onde	31
III.10 Inhibition du processus photo catalytique	32
III.11 Avantages de la photocatalyse	32
<b>Chapitre IV : Matériels et Méthodes</b>	
IV.1 Introduction	34
IV.2 Produits chimiques utilisés	34
IV.2.1 Rhodamine B	32
IV.2.2 Hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	36
IV.2.3 Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>	37
IV.2.4 Peroxyde d'hydrogène	37
IV.2.5 Oxyde de zinc	38
IV.3 Méthode de mesure et matériels utilisés	38
IV.3.1 Préparation de la solution synthétique du colorant et mesure de $\lambda$ max	38
IV.3.2 Mesure de l'absorbance pour la détermination de la concentration du colorant	39
IV.3.3 pH mètre	41
IV.3.4 Centrifugeuse	42
IV.3.5 Agitateur	43
IV.3.6 Balance	43
<b>Chapitre V : Résultats et discussions</b>	



V.1 Introduction	45
V.2 Détermination UV-Visible de la rhodamine B	45
V.3 Droite d'étalonnage	46
V.4 Photolyse du Rhodamine B sous rayonnement solaire ( $\approx 400$ nm)	47
V.5 Photolyse combinée du Rhodamine B sous rayonnement solaire ( $\approx 400$ nm) / H <sub>2</sub> O	49
V.6 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/ TiO <sub>2</sub> )	50
V.7 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/ZnO)	51
V.8 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	52
V.9 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/FeO)	52
Conclusion générale	54
Références bibliographiques	55
Résumé	60

liste des figures		Page
<b>Chapitre I : les colorants</b>		
<b>Figure I. 1</b>	Structure colorant-fibre	06
<b>Chapitre II : les procédés d'oxydation Avancée</b>		
<b>Figure II.1</b>	Les différents procédés d'oxydation avancée	16
<b>Figure II.2</b>	Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (DORÉ, 1989)	18
<b>Chapitre III :la photocatalyse hétérogène</b>		
<b>Figure III.1</b>	Schéma de principe de la photocatalyse	24
<b>Figure III.2</b>	Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo catalyseur après excitation photochimique	26
<b>Figure III.3</b>	Schéma de la maille cristalline de TiO <sub>2</sub> sous ses formes anatase et rutile	27
<b>Figure III.4</b>	Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende, (c) hexagonal (wurtzite)	28
<b>Figure III.5</b>	Influences de la masse de photocatalyser	29
<b>Figure III.6 :</b>	Influence du flux lumineux	29
<b>Figure III.7</b>	Influence de la concentration de polluant (réactif)	30
<b>Figure III.8</b>	Influence de la température	31
<b>Figure III.9</b>	Influence de la longueur d'onde	32
<b>Chapitre IV : Matériels et Méthodes</b>		
<b>Figure IV.1</b>	Structure moléculaire de la Rhodamine B	35
<b>Figure IV.2</b>	Rhodamine B	35
<b>Figure IV.3</b>	Dioxyde de titane	37
<b>Figure IV.4</b>	Préparation de la Rhodamine B 10 mg/L.	39
<b>Figure IV.5</b>	Spectrophotomètre SHIMADZU.	39

<b>Figure IV.6</b>	Cuves de mesure	40
<b>Figure IV.7</b>	Loi de beer-lambert	41
<b>Figure IV.8</b>	pH-mètre jenway 3505	42
<b>Figure IV.9</b>	Centrifugeuse	43
<b>Figure IV.10</b>	Agitateur	43
<b>Figure IV.11</b>	Balance	44
<b>Chapitre : V Résultats et Discussions</b>		
<b>Figure V.1</b>	Détermination de $\lambda_{\max}$ de la Rhodamine B	45
<b>Figure V.2</b>	Rhodamine B à plusieurs concentrations.	46
<b>Figure V.3</b>	Droite d'étalonnage de Rhodamine B	47
<b>Figure V.4</b>	Photolyse de la Rhodamine B sous rayonnement solaire ( $\approx 400$ )	47
<b>Figure V.5</b>	Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du Rhodamine B par photolyse sous rayonnement solaire	48
<b>Figure V.6</b>	Dégradation du Rhodamine B par la photolyse (RS/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (état initiale et final)	49
<b>Figure V.7</b>	Dégradation du Rhodamine B par la photolyse (RS) et la photolyse (RS/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	50
<b>Figure V.8</b>	Influence de la masse du semi-conducteur sur la dégradation de Rhodamine B en présence de RS/TiO <sub>2</sub>	51
<b>Figure V.9</b>	Influence de la nature du semi-conducteur (TiO <sub>2</sub> et ZnO) sur la dégradation de la RB	51
<b>Figure V.10</b>	Influence de la nature du semi-conducteur ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et ZnO) sur la dégradation de la RB	52
<b>Figure V.11</b>	Influence de la nature du semi-conducteur (FeO et $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sur la dégradation de la RB	53

<b>Liste Des tableaux</b>		<b>Page</b>
<b>Chapitre I : les Colorants et les problèmes environnementaux</b>		
<b>Tableau I.1</b>	les principaux groupes chromophores et auxochromes	04
<b>Tableau I.2</b>	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	04
<b>Tableau I.3</b>	Classification chimique et structure des colorants	05
<b>Tableau I.4</b>	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	07
<b>Tableau I.5</b>	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	09
<b>Tableau I.6</b>	Comparaison des technologies physiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.	10
<b>Tableau I.7</b>	Comparaison des technologies physiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients	11
<b>Tableau I.8</b>	Comparaison des technologies biologiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients	12
<b>Chapitre II : les procédés d'oxydation Avancée</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Les différents procédés d'oxydation avancée et leurs entités réactives	14
<b>Tableau II.2</b>	Potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants	16
<b>Tableau II.3</b>	Comparaison des procédés d'oxydation avancée	20
<b>Chapitre III : photocatalyse hétérogène</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse	25
<b>Chapitre IV : Matériels et Méthodes</b>		
<b>Tableau IV.1</b>	Produits chimiques utilisés	34
<b>Tableau IV.2</b>	Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B	36
<b>Tableau IV.3</b>	Caractéristiques physico chimiques de l'Hématite	36
<b>Tableau IV.4</b>	Caractéristiques physicochimiques de peroxyde d'hydrogéné	37
<b>Tableau IV.5</b>	Les propriétés électriques de ZnO	38

## Résultats et discussions

<b>Tableau V.1</b>	Les valeurs de la courbe d'étalonnages de la Rhodamine B	46
<b>Tableau V.2</b>	Rendement d'élimination de la RB pour différents semi-conducteurs	53

## Liste des abréviations

Abréviation	Signification
<b>A</b>	Absorbance sans unité
<b>BC</b>	La bande de conduction
<b>BG</b>	La bande de gap
<b>BI</b>	La bande interdite
<b>BV</b>	La bande de valence
<b>C</b>	Concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction)
<b>C</b>	Concentration du R B à l'instant t (mg/L).
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale du RB (mg/L).
<b>DBO5</b>	La demande biochimique en oxygène pendant cinq jours
<b>DCO</b>	La demande chimique en oxygène
<b>Eq</b>	Equation de la réaction
<b>eV</b>	Électron volte
<b>h<sup>+</sup></b>	Trous
<b>h<sub>v</sub></b>	Source lumineuse
<b>I</b>	Intensité lumineuse transmise
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)
<b>Kapp</b>	Constante de vitesse de réaction (min <sup>-1</sup> )
<b>L</b>	Longueur du trajet optique (en cm)
<b>OH<sup>•</sup></b>	Radicaux hydroxyle
<b>POA</b>	Procédés d'oxydations avancées.
<b>pH</b>	Potentiel d'Hydrogène
<b>RB</b>	Rhodamine b
<b>RS</b>	Rayonnement solaire
<b>SC</b>	Semi-conducteur
<b>S</b>	taux de recouvrement
<b>t</b>	Temps de dégradation exprimé en mn

<b>UV</b>	Ultra –violet
<b>V</b>	la vitesse de dégradation photocatalytique
<b><math>\varepsilon</math></b>	Coefficient d'extinction
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur
<b><math>\Phi</math></b>	Flux lumineux

***Introduction***  
***Générale***



## Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus économiques et sociaux, et son besoin par l'homme agrandit parallèlement avec L'augmentation des activités agro-industrielles et le degré de développement.

Les colorants parmi les polluants les plus dangereux. Ils sont utilisés dans des nombreux secteurs industriels tels que les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, en particulier dans les industries textiles. Les molécules de ces colorants, sont difficilement biodégradables, difficiles à dégrader par les méthodes classiques [1].

Depuis plusieurs années les recherches sont menées pour trouver de nouvelles technologies capables de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques. La photocatalyse a suscité un vif intérêt en raison de ses applications potentielles dans la protection de l'environnement et la production d'énergie propre. Grâce à elle, qui présente une technologie émergente utilisant des matériaux peu onéreux et largement disponibles. La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs, ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc...), avec des photons d'énergie adaptés au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, d'un nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur. La photocatalyse est à la base un phénomène naturel, combinée à l'utilisation d'énergie solaire, ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced oxydation process) font partie des progrès les plus récents dans le traitement de l'eau. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui permettent l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. La photocatalyse est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale plus précisément, sous l'effet d'un rayonnement émit à une longueur d'onde appropriée.

Dans ce travail, l'objectif est de réaliser expérimentalement l'élimination d'un colorant cinétique la Rhodamine B dans un réacteur cylindrique à l'aide de rayonnement solaire pour une exploitation dans le domaine des procédés de dépollution des eaux usées.

Notre travail se focalise sur la dégradation d'un polluant organique Rhodamine B, en utilisant les rayons du soleil comme source des photons et le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'hématite et l'oxyde de fer comme des catalyseurs.

Pour présenter le travail, le premier chapitre rappellera les différents types de colorant leurs impacts sur la pollution de l'environnement et le milieu récepteur, ainsi nous présentons les procédés d'oxydation avancé AOP en deuxième chapitre, le troisième chapitre représente la photocatalyse hétérogène qui est caractérisée par la production de radicaux hydroxyles et superoxydes, son principe, les catalyseurs qui sont utilisés et les domaines d'applications de ce procédé.

## **Introduction générale**

Le quatrième chapitre présentera une description des matériels et de la méthodologie suivie.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus discutés et interprétés.

Enfin on termine notre travail par une conclusion générale.

***Chapitre : I***  
***Les colorants***

## **IGénéralités sur les colorants**

### **I.1 Introduction**

Le colorant est un composé chimique utilisé pour produire des couleurs durables sur la surface des matériaux. À la fin des années 1850, tous les matériaux de teinture étaient fabriqués à partir de sources naturelles, telles que différentes parties de plantes ou certains animaux. Aux XIXe et XXe siècles, les chimistes fabriquaient des pigments à base de matériaux synthétiques. Ces colorants conservent mieux leurs couleurs que les colorants extraits de matériaux naturels et coûtent moins cher. À l'heure actuelle, l'industrie dépend en grande partie de colorants synthétiques[3].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t/an. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique, chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Des études ont montré que plusieurs colorants sont toxiques et mutagènes. Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel [4].

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [5].

### **I.2 Les colorants**

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'onde [6].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La transformation de la lumière blanche

## Chapitre I : Les colorants

en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certain groupe d'atomes appelés chromophore : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atome chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [7].

**Tableau I.1 :** Les principaux groupes chromophores et auxochromes [1].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Cabonyl (=C=O)	Amine tertiaire(-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

**Tableau I.2 :** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [8].

$\lambda$ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	Bleu-vert
7300 (pourpre)	Vert

### I.3 Classification des colorants

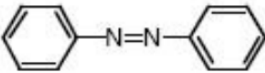
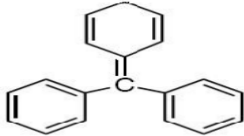
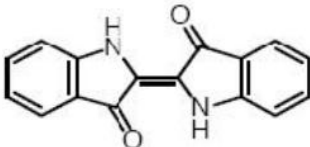
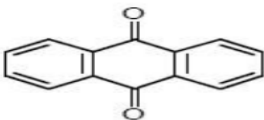
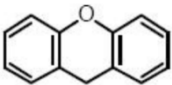
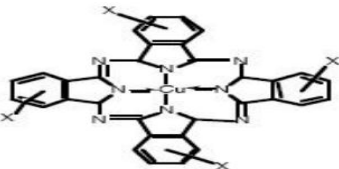
Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales).

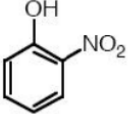
#### I.3.1 Classification chimique

## Chapitre I : Les colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [9]

**Tableau I.3 :** Classification chimique et structure des colorants

Classification chimique	Groupement caractéristique	Description
Les colorants azoïques		ils sont caractérisés par la présence d'un <u>groupement azoïque</u> également appelé <u>groupement azo</u>
Les colorants triphénylméthanés	 Structure du colorant triphénylméthanés	Comme le vert malachite.
Les colorants indigoïdes	 Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)	Ils sont dérivés de l' <u>indigo</u> .
Les colorants anthraquinoniques	 La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	ils sont dérivés de l' <u>anthraquinone</u> .
Les colorants xanthènes	 Structure moléculaire d'un colorant xanthènes	
Les colorants phtalocyanines	 structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre	

Les colorants nitrés et nitrosés		
----------------------------------	---	--

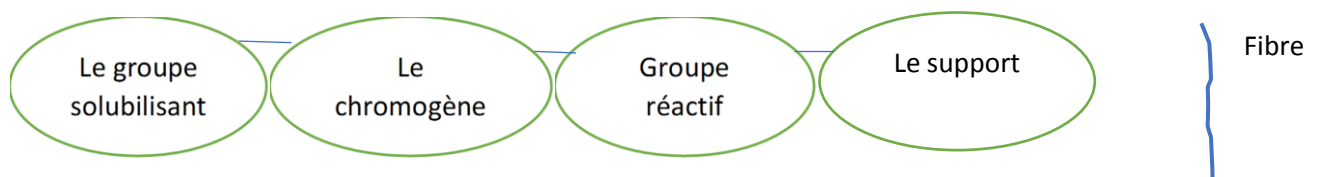
### **I.3.2 Classification tinctoriale**

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes[9] :

- Les colorants acides ou anioniques ;
- Les colorants basiques ou cationiques ;
- Les colorants développés ou azoïques insolubles ;
- Les colorants de cuve ;
- Les colorants réactifs ;
- Les colorants directs ;
- Les colorants à mordants ;
- Les colorants dispersés:

### **I.4 Mécanisme de fixation des colorants**

On peut schématiser la structure colorants-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit :



**Figure I. 1 :** Structure colorant-fibre

Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [6]. Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées[10].

Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

**Tableau I.4 :** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [11]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

D'après le tableau (I.4), on constate que parmi les colorants qui ont un taux de fixation élevé sont les colorants dispersés (80-92%) et basiques (97-98%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

### **I.5 Utilisation des colorants**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ❖ Pigments (industrie des matières plastique) ;
- ❖ Encre, papier (imprimerie) ;
- ❖ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- ❖ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- ❖ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- ❖ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- ❖ Carburants et huiles (industrie automobile etc.) ;
- ❖ Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.[12].



## **I.6 Impact des rejets textiles**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain[13].

### **I.6.1 Impact environnemental**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Le rejet direct de ces derniers dans l'environnement présente un grand danger sur la flore et la faune, ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...), et dans la faune la destruction d'une catégorie de poissons et de microorganismes...etc. [14].

### **I.6. 2 Impact sur la santé humaine**

L'exposition directe ou indirecte des êtres humains aux colorants peut conduire à certains dangers sur la santé humaine qui peuvent être résumés comme suit :

- Etre mutagènes ;
- Etre Genotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérogènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central[13].
- Augmentation de la perméabilité intestinale ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;

## **I.7 Normes et réglementation**

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte.L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique.

**Tableau I. 5 :** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [15].

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
température	°C	30	35
pH	-	6.5-8.5	6-9
DBO <sub>5</sub>	mg/L	150	200
DCO	mgO <sub>2</sub> /L	250	300
Matière décantable	mg/L	0.4	0.5
Matière non dissoute	mg/L	30	40
Oxydabilité	mg/L	100	120
Permanganate	mg/L	20	25

## **I.8 Traitement des rejets colorés**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par des étapes successives.

La première étape consiste à l'élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessilage, déshuilage...) et / ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent généralement trois types :

### **I.8.1 Physique**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption
- Filtration membranaire.

**Tableau I.6 :** Comparaison des technologies physiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.

Type de traitement	Méthode	Exemple	Avantages	Inconvénients
Physique	coagulation, floculation	Le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3, 18 H_2O$  Le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3, 9 H_2O$  Le sulfate ferreux $FeSO_4, 7 H_2O$ .	-Equipement simple ; -Décoloration relativement rapide ; -Réduction significative de la DCO.	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques Nécessaire -Coagulants non réutilisables -Fonctionnement onéreux. -Réduction spécifique de la couleur.
	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. - Formation de boue.
	Filtration membranaire.	- Osmose inverse -Microfiltration -Nanofiltration -Ultrafiltration	-Utilisation simple et rapide. -Pas d'addition de produits chimiques. -Faible consommation énergétique.	-Investissement important sélectif ; -Encrassement de membrane

## Chapitre I : Les colorants

			-Réduction de la couleur ; - Grands volumes traités.	
--	--	--	---	--

### I.8.2 Chimique

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations, que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl)
- Réduction (NaSO)
- Résine échangeuse d'ions.

**Tableau I.7 :** Comparaison des technologies chimiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [16,17].

Type de traitement	Méthode	Exemple	Avantages	Inconvénients
Chimique	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.  Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes cancérigènes).
	Réduction chimique	Chlorure d'étain Hydrosulphite	Décoloration efficace des colorants azoïques.	Formation d'amines aromatiques ; Dégradation incomplète.

### I.8.3 Biologique

## Chapitre I : Les colorants

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants.

Ils comportent des traitements aérobies et anaérobies permettant de dégrader partiellement ou totalement les matières organiques avant leurs rejets dans les milieux naturels [18,19].

**Tableau I.8 :** Comparaison des technologies biologiques de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients .

Type de traitement	Exemple	Avantages	Inconvénients
Biologique	aérobie	-Approprié aux colorants insolubles ;	-Spécifique à certains colorants ; -Décoloration variable ; -Grandes quantités de boue générées ; -Produits de dégradation inconnus ; -Besoins énergétiques importants ; -Beaucoup de produits toxiques non dégradés ; -Nécessite des grands réservoirs d'aération.
	anaérobie	-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction ; -Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur site.	

***Chapitre : II***  
***Procédée d'oxydation***  
***avancée***

## **II.1 Généralités sur les procédés d'oxydation Avancée**

Les procédés d'oxydation avancée font l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications depuis le début des années 1980.

Les POA ont été définis pour la première fois par Glaze et al [20] comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants : les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ). Ces procédés peuvent aussi inclure les procédés électrochimiques basés sur la production des  $\bullet\text{OH}$  hétérogènes à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène sous haute densité de courant comme pour le cas de l'oxydation anodique (OA) et l'OA en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (OA- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) .

Le tableau II.1 présente les principaux POA étudiés dans la littérature .Ces procédés sont basés sur l'utilisation d'un oxydant comme l'ozone , le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène en association avec un agent d'activation comme le rayonnement UV , un sel de fer [21]ou un utilisent des méthodes physiques pour générer des espèces radicalaires comme les faisceaux d'électrons ,la radiolyse , les ultrasons ,.....comme le radicale hydroxyle est formé par un trou les procédés d'oxydation avancée présentés dans le Tableau II.2, les étapes initiales d'oxydation des composés organique et minéraux seront identiques pour tous ces procédés si l'oxydation est initiée par le radical hydroxyle .

Parallèlement à la génération de radicaux hydroxyle, d'autres espèces actives peuvent aussi être libérées dans le milieu comme les radicaux hydroperoxydes ( $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ ) ou les espèces réductrices comme les électrons solvatés et les atomes d'hydrogène. Ces espèces autres que les radicaux hydroxyle peuvent aussi contribuer à la dégradation des composés ou avoir une influence sur les vitesses globales de réaction[ 17].

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être utilisés pour [ 17] :

- Oxyder des micropolluants organiques dans les unités de production d'eau potable. Le procédé  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  a ainsi été mis en œuvre à la fin des années 1980 pour oxyder des pesticides ;
- Augmenter la biodégradabilité ou diminuer la toxicité de la pollution organique dans les eaux usées industrielles avant un traitement biologique ;
- Décolorer des effluents industriels ;
- Oxyder totalement la pollution organique en  $\text{CO}_2$ .

- **Tableau II.1** : Les différents procédés d'oxydation avancée et leurs entités réactives [17].

Procédés d'oxydation	Procédé	Entités réactives
Activation de O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> + OH <sup>-</sup>	O <sub>3</sub> , HO <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> , HO <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	O <sub>3</sub> + UV	O <sub>3</sub> , HO <sup>•</sup> , hv, HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	O <sub>3</sub> + Catalyseur solide	O <sub>3</sub> , autres espèces...
Activation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV	HO <sup>•</sup> , hv, HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>II</sup>	HO <sup>•</sup> , Fe[IV], HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> ...
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>III</sup>	HO <sup>•</sup> , Fe[IV], HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> ...
	Fe <sup>III</sup> + chélates + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe[IV], HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> ...
	Fe <sup>II</sup> ou Fe <sup>III</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV	HO <sup>•</sup> , Fe[IV], HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> ... hv
Autres procédés	O <sub>2</sub> + catalyseur + T élevée	R <sup>•</sup> , RO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	TiO <sub>2</sub> + UV	e <sup>-</sup> , h <sup>+</sup> , HO <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV	e <sup>-</sup> , h <sup>+</sup> , HO <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	TiO <sub>2</sub> + catalyseur + UV	e <sup>-</sup> , h <sup>+</sup> , HO <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	Procédés électrochimiques directs	HO <sup>•</sup> , H <sup>•</sup> HO <sup>•</sup> , H <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> / O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
	Faisceau d'électrons	HO <sup>•</sup> , H <sup>•</sup> , e <sup>-</sup>
	Ultrasons	HO <sup>•</sup> , H <sup>•</sup> , e <sup>-</sup>
	Radiolyse	

## II.2 Radicaux hydroxyles

### II.2.1 Description et caractéristiques de •OH

Le radical hydroxyle •OH, est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très fort et très peu sélectif, il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,70 V (tableau II.1), ce qui le rend capable d'oxyder les composés organiques d'une façon non sélective [22].

**Tableau II.2** : Potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants.



Oxydant	Pouvoir oxydant, E°(NHE), V
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}^\bullet + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^{2-}$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23

### II.2.2 Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres

En revanche certains éléments présents dans une eau à traiter pourraient limiter leur production ou leur action : ce sont les inhibiteurs de radicaux (Aguilar, 1992; Aguilar et al., 1993; Staehelin et Hoigne, 1985) qui réagissent avec les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  sans toutefois générer le radical superoxyde.

Dans les eaux naturelles, les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates et les hydrogéo-phosphates [ 23].

Il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles des espèces appelées promoteurs de radicaux libres (ions formiates, alcools et acides humiques) (Xiong, 1990), qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle.

### II.3. Les différents procédés d'oxydation avancée

Les POA peuvent être regroupés dans des catégories [22] :

#### - Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène :

Les radicaux sont générés par une réaction chimique ;

Fenton, ozone à pH élevé ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .

- **La photolyse homogène UV** : ces procédés emploient la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $^\bullet\text{OH}$ .

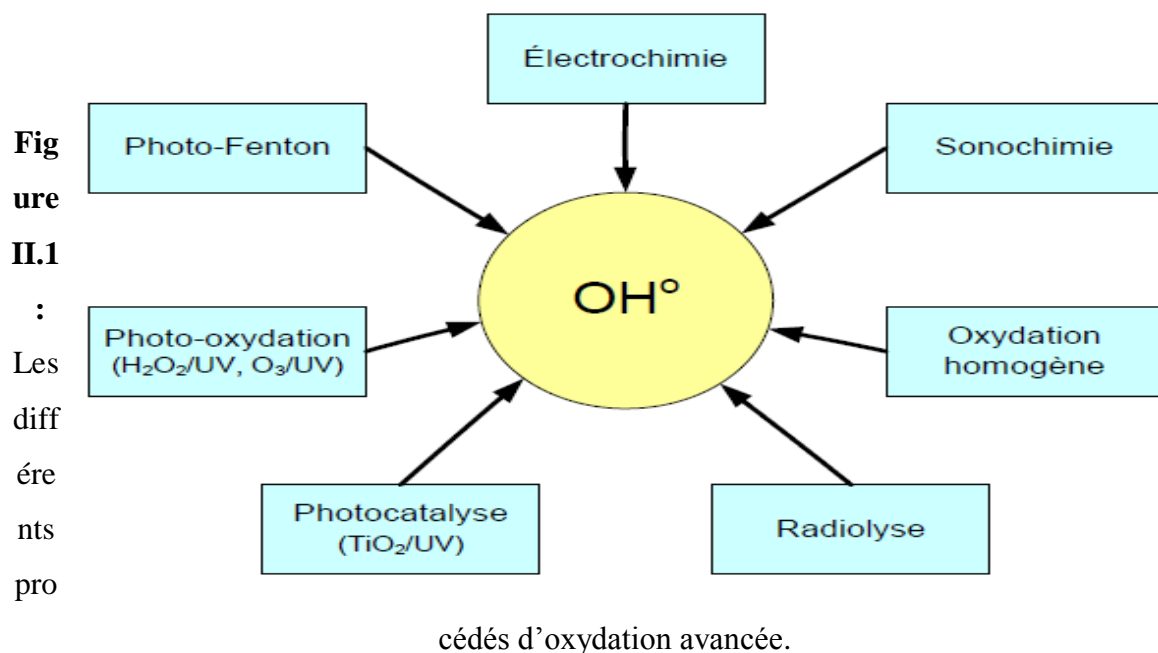
- **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

- **La radiolyse** : Des espèces  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}\bullet$ , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- $\gamma$ ) des solutions à traiter.

- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

- **Procédés électriques et sonochimiques** : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\bullet\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques .



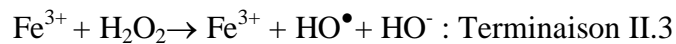
### II.3.1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

### II.3.1.1 Procédé fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

#### a) Mécanisme réactionnel

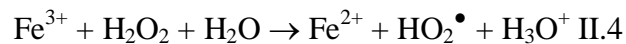
Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (LIN et LO, 1997). Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée.

La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934).



Pour de faibles rapports  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et en milieu suffisamment acide ( $0 < \text{pH} < 3$ ), les réactions d'initiation II.1 et de terminaison II.3 sont prédominantes.

L'augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  favorise, par contre, la réaction de propagation II.2 et la formation de radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2\bullet$  capable de réduire ensuite le  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et de propager le cycle de décomposition. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction II.4:



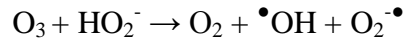
Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène [2].

### II.3.1.2 Procédé de peroxonation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )

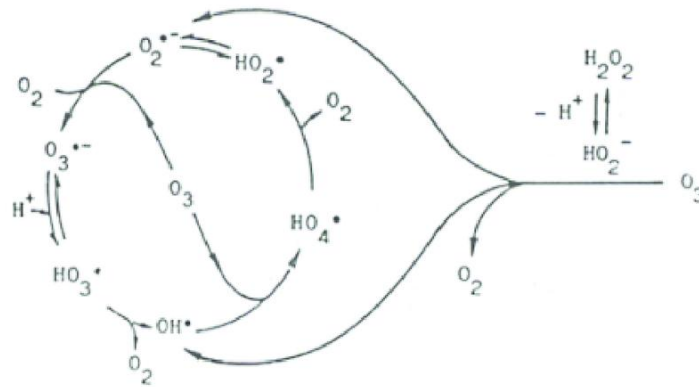
Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles [24].

#### a) Mécanisme réactionnel du système de peroxonation

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée ( $\text{HO}_2^-$ ;  $\text{pK}_a = 11,6$ ) sur l'ozone pour former des radicaux libres ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ ) selon la réaction suivante (PAILLARD et al., 1988) :



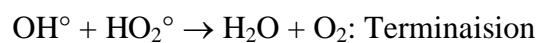
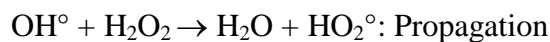
Une fois libérés lors de la réaction de  $\text{HO}_2^-$  avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Figure II.2). Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par PAILLARD et al. (1988). Le pH est alors de 7,7 et le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  est égal à 0,5 [24].



**Figure II.2** : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (DORÉ, 1989).

### II.3.1.3 Couplage peroxyde/ultraviolet ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison  $\text{O} - \text{O}$  de la molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène.



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs (CRISSOT, 1996) dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction

est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines (ECKENFELDER et al., 1992), pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. (DORÉ, 1989). Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne [24].

#### **II.3.1.4 Procédé de (O<sub>3</sub>/UV)**

Le procédé (O<sub>3</sub>/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 (<sup>•</sup>OH) sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels [25].

### **II.4 Comparaison des POA**

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé.

Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les pesticides. Dans leur étude sur les coûts opératoires correspondant à la réduction de 90% de la concentration initiale en nitrophénols, Goi et Trapido[26] ont mis en évidence que pour les quatre procédés testés : UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les coûts les plus faibles sont obtenus pour les procédés Fenton et photo-Fenton.

Les études d'Edelahi et al [27] et Kaichouh et al, sur la minéralisation de différents pesticides par plusieurs procédés conforte l'idée que les systèmes Fenton sont mieux adaptés aux pesticides plus que les autres POA.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (Tableau II.3), il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues

formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

**Tableau II.3 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée [28].**

Technique	Avantage	Inconvénient
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxydant puissant</li> <li>• Production relativement simple</li> <li>• Formation de H<sub>2</sub> O<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement très onéreux.</li> <li>- Réactions limitées par le transfert de masse d'O<sub>3</sub>.</li> <li>- Dégradation plus lente que les radicaux 'OH.</li> <li>- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>- Faible pénétration des UV dans l'eau trouble.</li> <li>- Sous-produits d'oxydation inconnus.</li> <li>- Minéralisation incomplète.</li> </ul>
<b>Procédé Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxydant puissant.</li> <li>• Décoloration rapide de la solution.</li> <li>• Minéralisation des colorants organiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite apport constant en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>- Régénération du catalyseur limitée.</li> </ul>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Source directe de radicaux hydroxyles.</li> <li>• Activation par UV et ou sel de fer (II/III).</li> <li>• Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transport, stockage et manipulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>• Nécessite d'ajout de réactif chimique.</li> <li>• Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>• Coefficient d'absorption H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> faible.</li> <li>• Eaux usées trouble posant des problèmes.</li> <li>• Production de sous-produits inconnus.</li> </ul>
<b>Photocatalyse hétérogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation simple</li> <li>• Dégradation efficace des polluant organique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible.</li> <li>• Limitation par le transfert de masse.</li> <li>• Récupération nécessaire du photo catalyseur après réaction.</li> <li>• Colmatage des filtres.</li> <li>• Efficacité et durée de vie de lampe limitée.</li> <li>• Eaux usées trouble posant des problèmes.</li> </ul>
<b>Electrocoagulation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible quantité de produits chimiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production de H<sub>2</sub> à la</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination efficace des polluant organiques.</li> <li>• Grande efficacité de courant</li> </ul>	<p>cathode empêchant la matière organique de précipiter.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Agglomération d'hydroxyde insoluble.</li> <li>• Formation de boue. Passivation de l'anode.</li> </ul>
<b>Electro- Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (<math>Fe^{3+}</math>, <math>Fe^{2+}</math> par exemple).</li> <li>• Simple d'utilisation.</li> <li>• Minéralisation efficace de polluant organiques aromatique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité de courant diminuant au cours du traitement.</li> <li>• Evolution de la réaction parasite de production de <math>H_2</math> pour des courants trop forts.</li> <li>• Précipitation de <math>Fe^{3+}</math> pour des pH trop élevés.</li> </ul>
<b>Plasma humide d'air</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple d'utilisation.</li> <li>• Peu coûteux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité limitée pour certains polluant organique.</li> <li>• Milieu corrosif.</li> </ul>

***Chapitre : III***  
***La photocatalyse hétérogène***



### **III.1 Généralités sur la photocatalyse**

Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : photos (lumière), kata (Vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition). La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans la réaction. A l'heure actuelle, on se réfère à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur et non une molécule ou un complexe métallique de transition [29].

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Certains des polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite l'utilisation de la photocatalyse hétérogène capable de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles. Le traitement photocatalytique présente plusieurs avantages :

- Transformation des polluants résistants en produits biodégradables.
- Minéralisation complète de la majorité des polluants.
- Diminution de la consommation d'énergie.
- Diminution de l'utilisation des produits chimiques nocifs [29].

Par conséquent cette technologie est considérée comme l'alternative de premier ordre dans le traitement des eaux usées et de l'air.

### **III.2 Photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

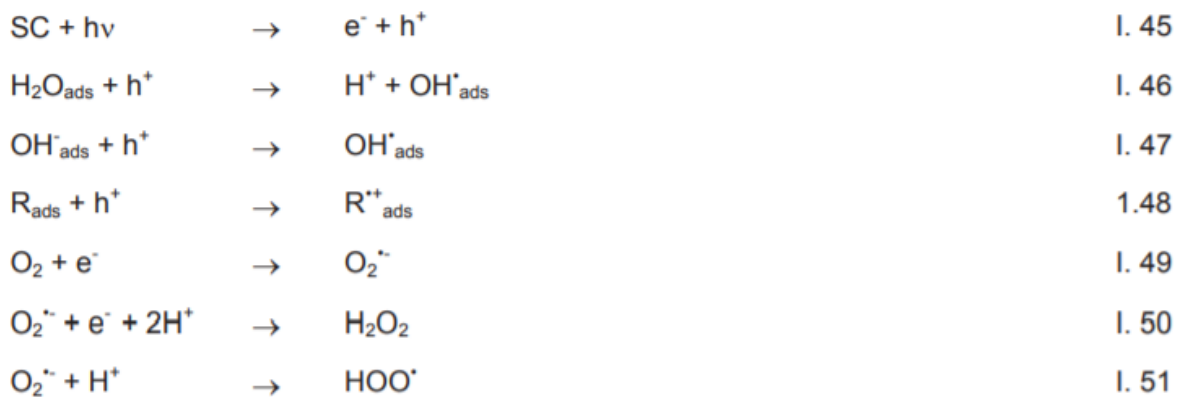
- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2- Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3- Réactions en phase adsorbée
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, WO<sub>3</sub>, GaP, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CdS . Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO<sub>2</sub> une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO<sub>2</sub>, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO<sub>2</sub> [30,31].

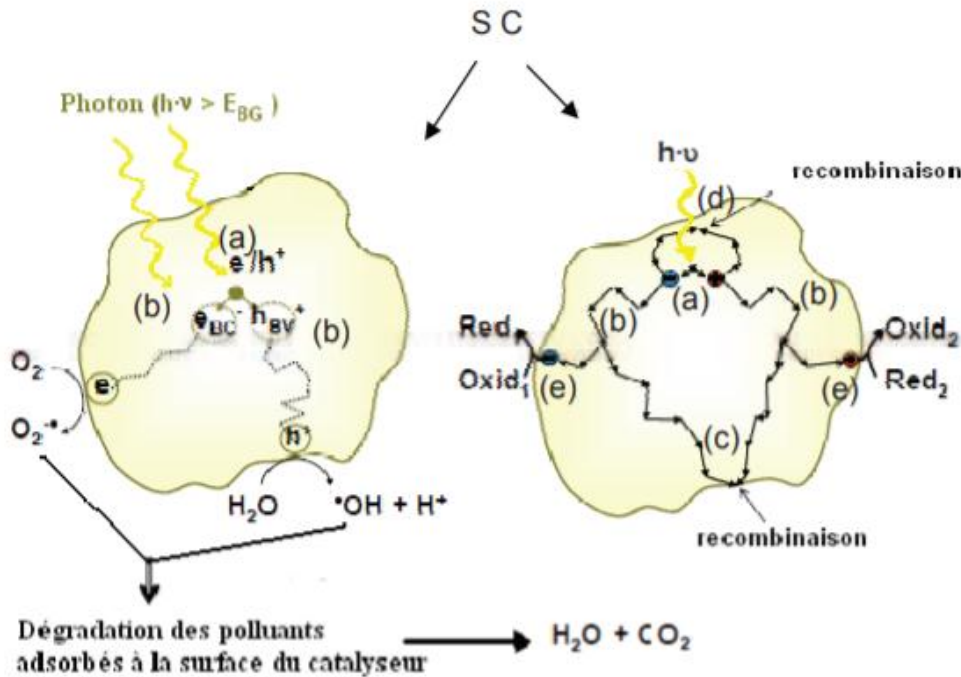
### III.3 Principe

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) [Eq. I.45] (Figure III.1).

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H<sub>2</sub>O, les anions  $OH^-$  et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  [Eq. I.46-48]. Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le O<sub>2</sub> pour former des radicaux



superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et par la suite H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Eq. I.49-51] [32].



**Figure III.1:** Schéma de principe de la photocatalyse [33].

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

#### III.4 Semi-conducteurs oxydes

En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi-conducteur. A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou « band gap »). La bande interdite de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, BV) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental BC). Différents oxydes et sulfures sont utilisés :  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ , etc. Le tableau III.1 regroupe les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs et leurs énergies de bande gap. Jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement quantique ont été obtenues avec le dioxyde de titane  $TiO_2$  de structure anatase[34].

**Tableau III.1:** Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse

Semi-conducteur	Eg (eV)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3
TiO <sub>2</sub> (rutile)	<u>3</u>
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2
WO <sub>3</sub>	2,8
ZnO	3,2

### III.5 Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène

Du fait de son pouvoir destructif de molécules les plus diverses, les applications de la photocatalyse se sont développées ces dernières années. Plusieurs sociétés de traitement des eaux proposent des systèmes basés sur cette discipline. Les premiers prototypes en France ont été proposés par Alsthrom. Ils concernent notamment des réacteurs destinés à l'épuration des effluents phytosanitaires du monde agricole. La purification de l'air et la désodorisation des espaces confinés (rames de métro, lieux publiques) est une autre application de la photocatalyse hétérogène sur le TiO<sub>2</sub>. Au niveau industriel, le principe de la photocatalyse est mis à profit dans les verres autonettoyants. L'enduction des façades de bâtiments par des couches de peinture à base de TiO<sub>2</sub>, permet leur auto-entretien [2].

D'autres technologies faisant appel au dioxyde de titane sont actuellement en cours de développement voire en phase de commercialisation.

### III.6 Aspect cinétique

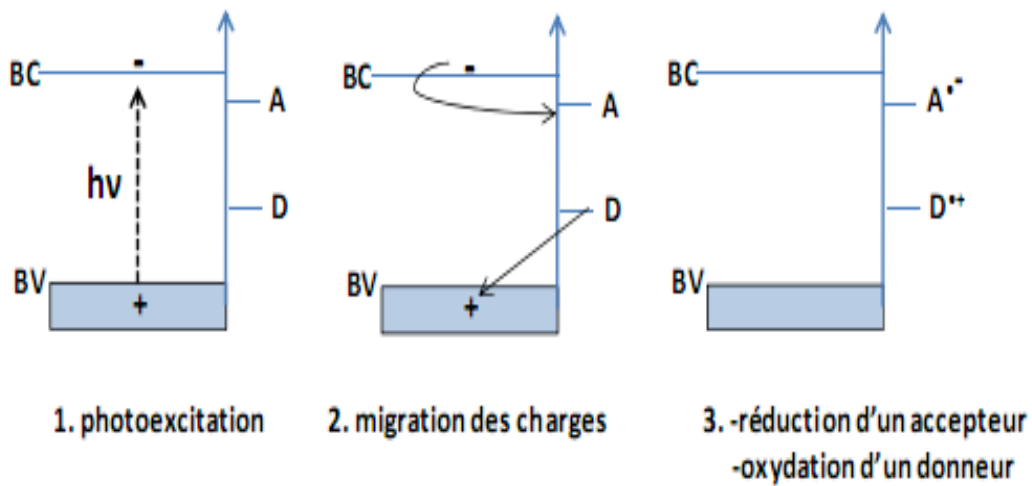
Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus : l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique consiste en une réaction de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi [35].

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur ;
- Adsorption sur le catalyseur ;
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées);
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique);

- Désorption du produit de la réaction ;
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

### III.6.1 Réactions avec les substances adsorbées

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Eq. I-73 et I-74) à la condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction [36]. Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur [37].



**Figure III.2 :** Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique.

Les ions-radicaux formés (Eq. I-73 et I-74) peuvent réagir chimiquement de différentes façons : i) réagir entre eux, ii) réagir avec d'autres substrats adsorbés, iii) transférer leur charge au semi-conducteur, iv) diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

### III.7 Dioxyde de titane ( $TiO_2$ )

Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) est le matériau le plus fréquemment utilisé dans les applications photo catalytiques en raison de son faible coût, sa stabilité, sa non toxicité, et de son inertie chimique et biologique [38].  $TiO_2$  est un matériau important dans un large éventail

d'applications commerciales, en tant que pigment dans certaines formulations telles que les peintures, les dentifrices et les crèmes solaires en raison de sa couleur blanche. Il est également utilisé dans diverses applications telles que le fractionnement de l'eau, l'auto-nettoyage, la stérilisation, les matériaux antibuée, la lithographie, la dégradation de composés organiques, et la prévention de la corrosion des métaux. Le dioxyde de titane existe dans la nature sous trois formes cristallines différentes, à savoir anatase, brookite et rutile (Figure III.3), cette dernière étant la plus abondante et la plus stable du point de vue thermodynamique [39]. Cependant, l'anatase est la plus photo-active des trois formes en raison de sa plus grande mobilité des porteurs de charge et du plus grand nombre de groupes hydroxyles en surface. En effet, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent selon la nature de la phase, mais aussi de la structure cristalline [40]. Les différences de structure induisent des différences de propriétés entre les deux formes. Ainsi, la phase rutile n'absorbe pas bien l'oxygène, ne piège pas bien des électrons, d'où un nombre de recombinaisons électron-trou plus important [41].

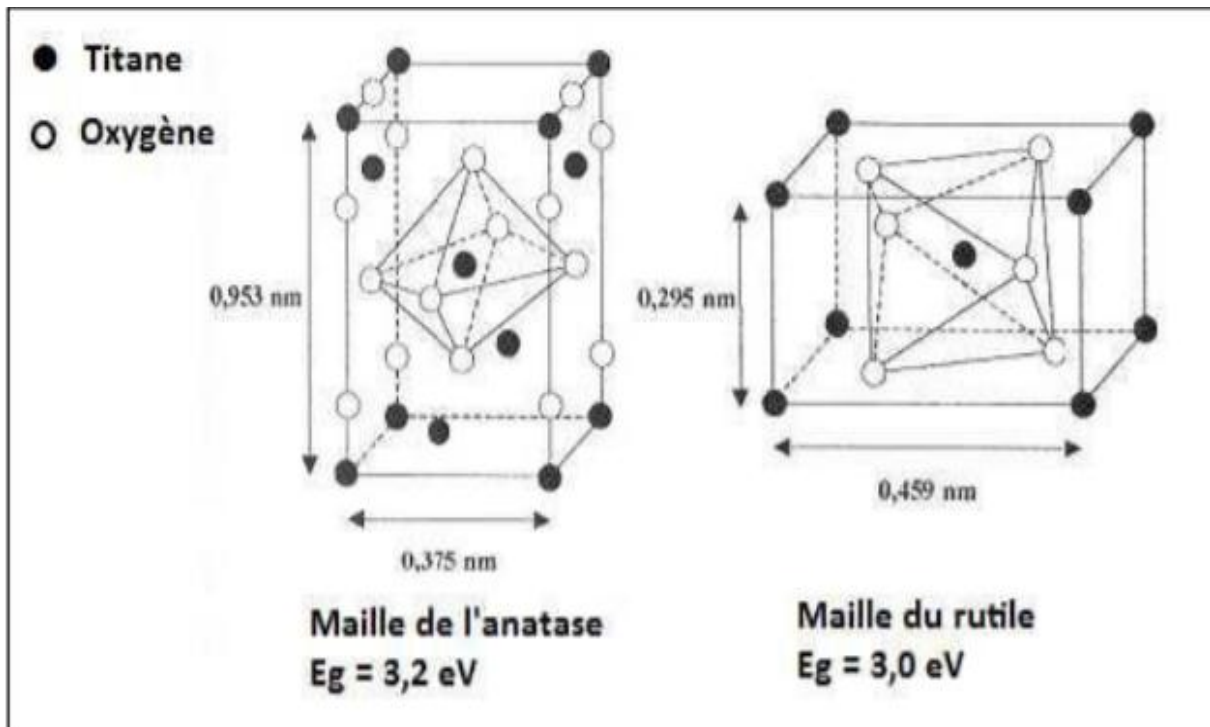
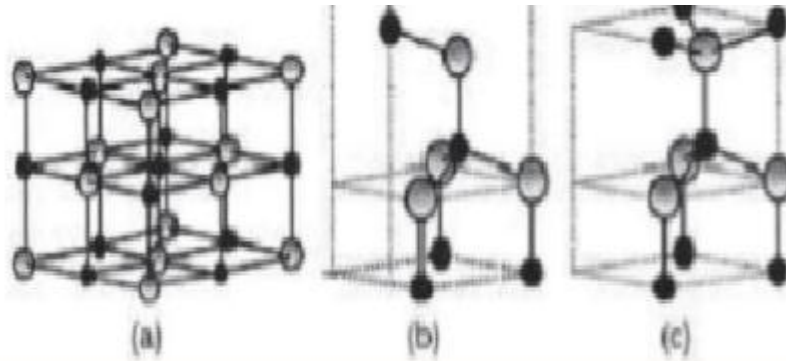


Figure III.3 : Schéma de la maille cristalline de  $\text{TiO}_2$  sous ses formes anatase et rutile [41].

### III.8 Oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique  $\text{ZnO}$  il est sous forme de poudre blanc, la poudre est

largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincite minérale mais la majorité de zinc utilisé dans l'industrie est produit par synthèse. L'oxyde de zinc cristallise suivant trois structures différentes qui sont l'hexagonale wurtzite de paramètre  $a=3,249\text{Å}$  et  $c=5,205\text{ Å}$ , le cubique zinc blende et la cubique rocksalt [2]



**Figure III.4 :** Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende, (c) hexagonal (wurtzite)

### III.9 Principaux paramètres influençant la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux et la température et la longueur d'onde sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytique ont fait l'objet de nombreuses études [42]. [43]. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont par exemple : l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous, etc.

#### III.9.1 Influence de la masse de photocatalyseur

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des condition expérimentales. [44]

En effet, jusqu' à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photo catalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières

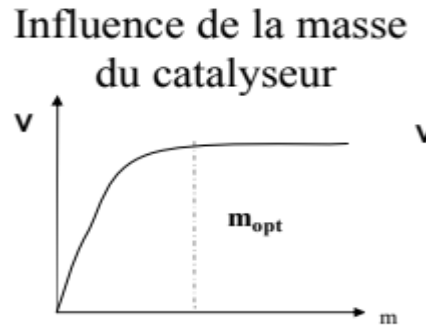


Figure III.5 : Influences de la masse de photo catalyseur[44]

### III.9.2 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo réacteur. Herrmann [45] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d’une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO<sub>2</sub>]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO<sub>2</sub>. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d’écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

### III.9.3 Influence du flux lumineux

Il a été démontré que la vitesse des réactions photo-catalytiques est proportionnelle au flux lumineux. A de faibles intensités lumineuses, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique (premier ordre). En revanche, au-delà d’une certaine valeur, la vitesse évolue selon une loi d’ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux. L’augmentation du flux photonique n’induit plus une augmentation dans la vitesse de dégradation mais ceci va favoriser la recombinaison des paires électrons-trous. [44]

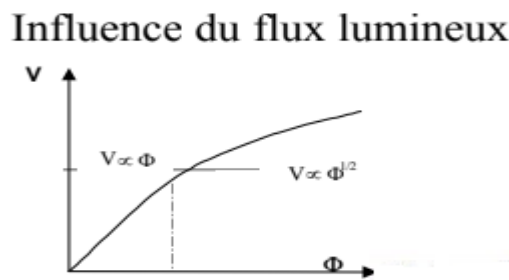


Figure III.6 : Influence du flux lumineux[44]



### III.9.4 Influence de la concentration de polluant (réactif)

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première par Ollis pour décrire des réactions liquide-solide.[32]

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.
- Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $v$  est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant  $c$ 'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [Figure III.7].

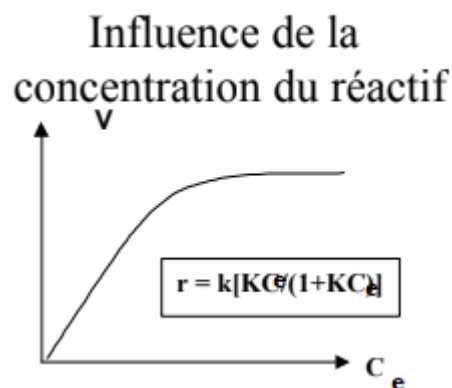


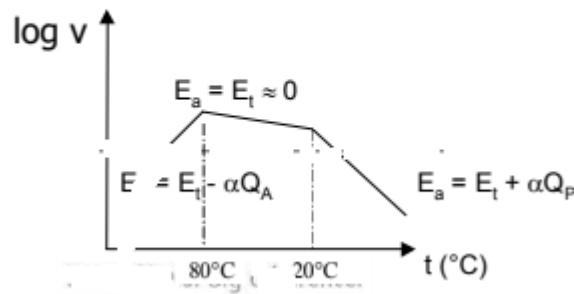
Figure III.7 : Influence de la concentration de polluant (réactif)[44]

### III.9.5 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. 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. [46]

### Influence de la température



**Figure III.8 :** Influence de la température[44]

### III.9.6 Influence de la Longueur d'onde

La variation de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suit le spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite. Le  $\text{TiO}_2$ , ayant une énergie de bande de 3,2 eV, absorbe dans le proche UV-  $\lambda < 387$  nm. Il est donc possible d'utiliser la lumière solaire comme source d'énergie pour la dégradation des polluants organiques, mais cela entraîne un faible rendement énergétique puisque seulement 5% du spectre solaire est utilisé. En outre, il doit être vérifié que les réactifs n'absorbent pas à cette longueur d'onde afin de conserver la photo activation exclusive du catalyseur pour un vrai régime catalytique hétérogène, [45]

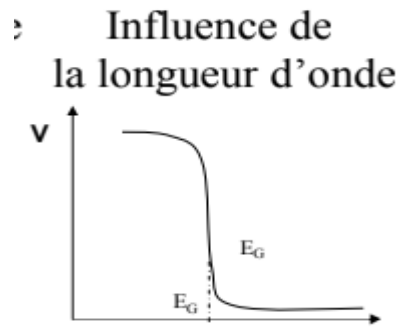


Figure III.9 : Influence de la longueur d'onde [44]

### III.10 Inhibition du processus photocatalytique

Il a été rapporté qu'au moins une partie de l'encrassement du photocatalyseur est causée par des intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique. Crittenden et al. [47] ont examiné l'inactivation du  $\text{TiO}_2$  dans la dépollution de l'eau contaminée par du carburant. Les cations peuvent inhiber les sites actifs par des dépôts de cations métalliques photo réduits à la surface du catalyseur, ce qui interfère avec le processus de transfert d'électrons Certains ions inorganiques (chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate) peuvent rentrer en concurrence avec les substances organiques sur les sites actifs des photocatalyseurs (adsorption et compétition). La vitesse de disparition du polluant est ralentie par les chlorures, sulfates et phosphates, qui interagissent avec le photocatalyseur à un pH au-dessous du point de charge nulle (6,3 pour  $\text{TiO}_2$ ) et à des concentrations plus élevées que celles des eaux naturelles. Les particules organiques et inorganiques peuvent se déposer à la surface du catalyseur et interférer avec l'activité photocatalytique. Dans la "détoxification" de l'eau souterraine contaminée par le carburant, des résultats satisfaisants ont été obtenus après l'étape de prétraitement dans lequel les particules en suspension sont filtrées, les espèces ioniques supprimés et de l'oxygène a été ajouté, afin de renforcer la dégradation. .

### III.11 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [32] :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants

- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

***Chapitre : IV***  
***Matérielles et méthodes***

## IV.1 Introduction

Rappelons que cette étude a pour objectif d'éliminer un colorant de textile par les procédés d'oxydation avancée. Ce chapitre présentera une description des différentes méthodes expérimentales et d'analyses, ainsi que le matériel et les produits utilisés au cours de ce travail, pour l'évaluation des différents paramètres étudiés.

Les différentes procédures expérimentales utilisées consistent à :

- La préparation de la solution synthétique du colorant « Rhodamine B ».
- Mesure du pH
- Mesure d'absorbance pour la détermination de la concentration du colorant

## IV.2 Produits chimiques utilisés

Dans ce projet nous avons utilisé des produits chimiques afin de réaliser l'étude de dégradation de la Rhodamine B :

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés

Produits	Quantité	Formule
Rhodamine B	25 g	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Oxyde de titane	15 g	$TiO_2$
Peroxyde	200 ml 10%	$H_2O_2$
Hématite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ )	15 g	( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ )
Oxyde de zinc	15 g	$ZnO$
Oxyde de fer	15 g	$FeO$

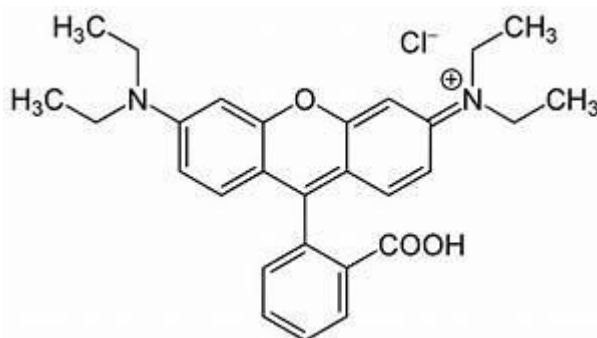
### IV.2.1 Rhodamine B

La rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie

telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence[48].

La Rhodamine B est un colorant Xanthènes fortement rouge, largement appliqué en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [49]. Il a été couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique, il est aussi utilisé comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le jute, le cuir et le coton.

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison des effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Aux Etats-Unis (les couleurs dans les règlements alimentaires) ont classé la Rhodamine B comme un colorant illégal.[49]



**Figure IV.1** : Structure moléculaire de la Rhodamine B.[50]



**Figure IV.2** : Rhodamine B.

**Tableau IV.2** : Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B[51]

Propriété	Valeur de la propriété
Masse moléculaire	479 g/mol
Nombre de donneurs de liaison hydrogène	1
Nombre d'accepteurs de liaison hydrogène	5
Nombre d'obligations rotatif	7
Masse exacte	478.202321 g/mol
Masse monoisotopique	478.202321 g/mol
Surface polaire topologique	52.8 Å <sup>2</sup>
Nombre d'atomes lourds	34
Complexité	811
La forme moléculaire	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masse volumique	0,79g/cm <sup>3</sup>
Solubilité	50 g/L à 20 C dans l'eau
Température de fusion	210 - 211 °C
Indice de réfraction	554 nm

#### IV.2.2 Hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'hématite est le plus stable des oxydes de fer d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et pression. Il est abondant, non toxique et photo corrosif résistant, c'est un matériau photo catalytique efficace, en raison de sa bande de gap de 2,2 eV.

Les oxydes de fer sont déjà utilisés dans le domaine cosmétique en tant que pigments dans divers produits. Dans ce cas, ce sont leurs propriétés optiques, dans le domaine de visible qui sont utilisées[49].

**Tableau IV.3** : Caractéristiques physico chimiques de l'Hématite [49]

La formule brute	( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Masse volumique	5,24 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	1565 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau. Lentement soluble dans HCl
pH (PZC)	4,4



### IV.2.3 Dioxyde de titane $TiO_2$

Le dioxyde de titane, également appelé titane ( $TiO_2$ ), un minéral blanc, opaque et naturel existant sous un certain nombre de formes cristallines, dont les plus importantes sont le rutile et l'anatase. Ces formes d'oxyde naturelles peuvent être extraites et servir de source pour le titane commercial. Le dioxyde de titane est inodore et absorbant. Sa fonction la plus importante sous forme de poudre est en tant que pigment largement utilisé pour conférer blancheur et opacité[52].



Figure IV.3 : Dioxyde de titane.

### IV.2.4 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique de formule  $H_2O_2$ . Sa solution aqueuse est appelée eau oxygénée, elle est incolore et légèrement plus visqueuse que l'eau, sont utilisées pour le blanchiment du papier et du textile ainsi que dans le traitement des effluents {53}.

Tableau IV.4 : Caractéristiques physicochimiques de peroxyde d'hydrogéné

Formule	$H_2O_2$
Masse molaire	34,0147 g/mol
Masse volumique	1,45 g/cm <sup>3</sup>
Nom iupac	Hydrogène peroxyde

### IV.2.5 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO il est sous forme de poudre blanc, la poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est présent dans la croûte terrestre comme un zincite minérale mais la majorité de zinc utilisée dans l'industrie est produite par synthèse. L'oxyde de zinc cristallise suivant trois structures différentes qui sont l'hexagonale wurtzite de paramètre  $a = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c = 5,205 \text{ \AA}$ , le cubique zinc blende et le cubique rocksalt[2].

Le tableau suivant présente quelques propriétés de ZnO.

**Tableau IV.5 :** Propriétés électriques de ZnO.

<b>Propriétés électriques</b>	
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5,658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975
Chaleur spécifique (w.m-1.K-1)	
à 20°C	37
à 1000°C	4
Eg (eV) à 27°C	3,1~3,2
Liaison Zn-O (Å°)	2,016
Liaison O-O (Å°)	5,304

### IV.3 Méthode de mesure et matériels utilisés

#### IV.3.1 Préparation de la solution synthétique du colorant et mesure de $\lambda_{\text{max}}$

Pour cette expérience, nous avons préparé une solution de 10 mg/L de la Rhodamine B, à une température ambiante.

A l'aide d'un réacteur de volume de 500 mL et un barreau magnétique sous agitation, la solution reste homogène, et pour se faire protéger du rayonnement UV émis, le réacteur doit être recouvert par un film d'aluminium. La mesure de la longueur d'onde par le spectrophotomètre UV-Visible a permis d'obtenir un  $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$  (voir Chapitre V Détermination UV-Visible de la rhodamine B).



**Figure IV.4:** Préparation de la Rhodamine B 10 mg/L.

### **IV.3.2 Mesure de l'absorbance pour la détermination de la concentration du colorant**

Le spectrophotomètre est une méthode d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance d'une substance chimique en solution, à une longueur d'onde donnée ou sur une plage des données du spectre.

Selon la loi de Beer Lambert, l'absorbance d'une solution chimique dépend de la nature de la concentration de cette substance ainsi que de la longueur d'onde à laquelle on l'étudie.

L'absorbance de solutions mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse, elle est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV de type SHIMADZU à  $\lambda=542$  nm[54].



**Figure IV.5 :** Spectrophotomètre SHIMADZU.

La spectrophotométrie est une méthodologie extrêmement courante pour :[55]

- Déterminer la concentration d'une molécule.
- Suivre la cinétique de formation d'un produit au cours d'une réaction enzymatique.
- Mesurer l'absorbance d'un éluât au cours d'une séparation par chromatographie pour tracer le profil d'éluion.
- Apprécier le degré de pureté d'une molécule purifiée.

Elle présente les avantages suivants :

- Les molécules biologiques sont en solution.
- C'est une méthode facile à mettre en œuvre et les mesures sont simples à obtenir.
- Méthode qui permet de tester l'effet de divers paramètres (pH, température,...).
- L'appareillage est parmi les moins onéreux pour ce genre de gros matériel de laboratoire.

**a) Cuves de mesure**

Précautions d'usage :

- Il faut choisir le type de cuve adaptée à la longueur d'onde :
  1. Quartz pour les ultra-violets (190 - 400 nm) ;
  2. Verre ou polystyrène pour le visible (400 nm - 800 nm) ;
- Ne pas mettre les doigts sur les faces dépolies des cuves ;
- Bien orienter la cuve par rapport à l'axe du faisceau lumineux ;
- Supprimer les bulles d'air.

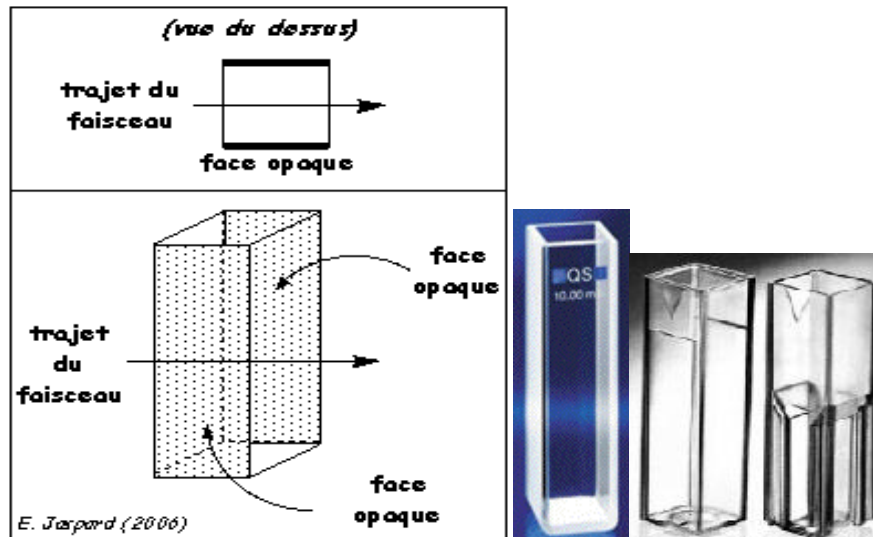


Figure IV.6 : Cuves de mesure .[55]

**b) Loi de Beer-Lambert**

L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer - Lambert :  $A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot L \cdot C$  [55]

- $A$  = absorbance sans unité
- $I_0$  = intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)
- $I$  = intensité lumineuse transmise
- $\epsilon$  = coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde) :
  - Si la concentration du soluté est en M (ou mol/L),  $\epsilon$  est en  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ , c'est le coefficient d'extinction molaire :  $\epsilon_M$
  - Si la concentration du soluté est en % (masse/volume),  $\epsilon$  est en  $g^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$ , c'est le coefficient d'extinction pondéral :  $\epsilon_{1\%}$
- $L$  = longueur du trajet optique (en cm)
- $C$  = concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction)

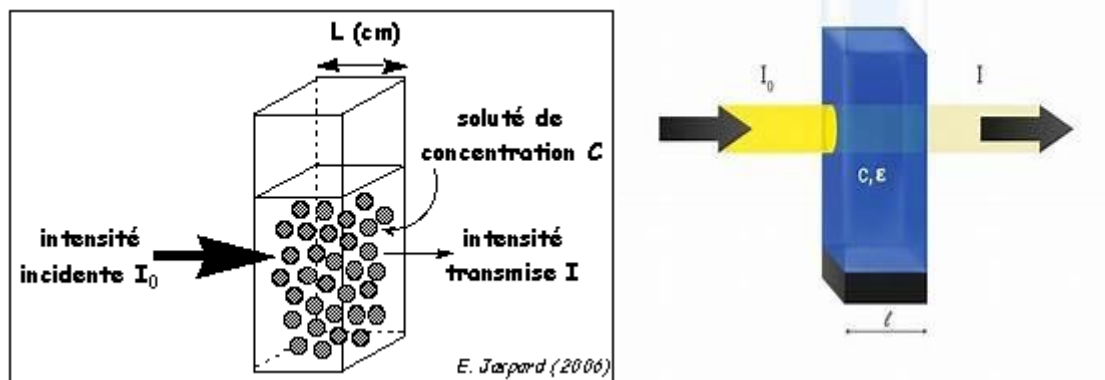


Figure IV.7 : Loi de Beer-Lambert.

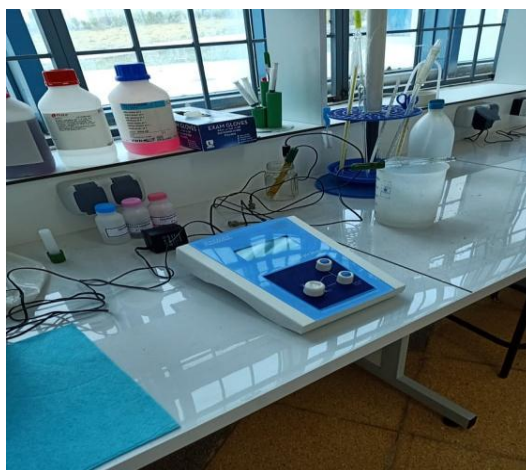
**IV.3.3 pH mètre**

Le pH-mètre est un appareil qui permettant de mesurer le pH d'une solution .il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.

Le pH mètre utilisé au cours de ce travail (pH mètre jenway 3505), muni d'une électrode de verre combinée.

- Pour ajuster le pH de la Rhodamine B, on utilise :
  - 1) Une solution d'acide chloridrique, pour l'augmenter
  - 2) Une solution d'hydroxyde de sodium, pour le diminuer

Le pH des solutions est une mesure de l'activité chimique des hydrons (appelés aussi couramment protons) qui est mesurée à l'aide d'un pH-mètre de type 3505.



**Figure IV.8:** pH-mètre jenway 3505.

#### **IV.3.4 Centrifugeuse**

Une centrifugeuse est un appareil destiné à imprime une force centrifuge, grâce à un mouvement de rotation extrêmement rapide à un mélange généralement liquide /solide. La force centrifuge qui s'exerce vers l'extérieure de l'axe de rotation et permet la sédimentation au fond du tube des particules les plus lourdes, le liquide plus léger surnageant.

L'accélération obtenue s'exprime en (g), elle est fonction de la vitesse angulaire (w) et de la distance a l'axe de rotation (r) exprimée en cm selon la formule :

$$g = r w^2$$

Centrifugation a été réglée à 1500 tr/min pendant 3 min[56].



**Figure IV.9 :** Centrifugeuse.

### **IV.3.5 Agitateur**

Instrument quasi-indispensable dans un laboratoire de chimie, l'agitateur magnétique comme son nom l'indique permet d'agiter une solution en utilisant la force magnétique. De nombreux modèles existent sur le marché. Sur la plupart d'entre eux, un moteur électrique dont la vitesse est réglée électroniquement entraîne un disque ou un cylindre magnétique qui à son tour entraîne un barreau aimanté aussi appelé « turbulent ». La vitesse de rotation varie généralement de 60 à 1200 tours/minute.



**Figure IV.10 :** Agitateur.

### **IV.3.6 Balance**

La balance de laboratoire est un instrument de mesure de base servant à évaluer des masses inconnues que on cherche à déterminer.

Le principe de fonctionnement de ces balances repose sur les variations des caractéristiques électriques de certains matériaux lorsqu'ils sont soumis à des compressions mécaniques. Ces



variations électriques sont mesurées et envoyées à un cadran qui permet de donner une indication sur la masse de la charge inconnue qui a comprimé le matériau.



**Figure IV.11 : Balance.**



***Chapitre : V***  
***Résultats et discussions***

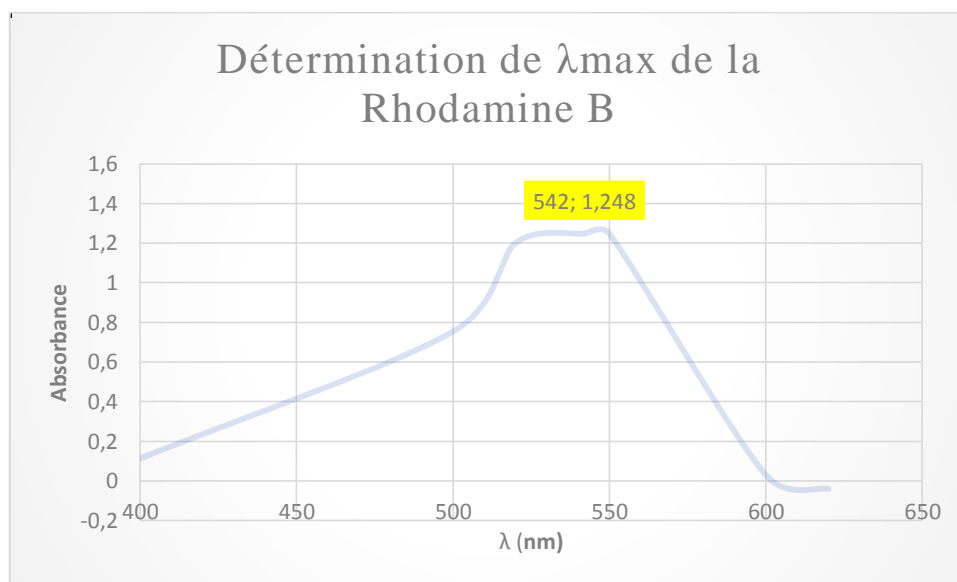
## V.1 Introduction

Dans ce chapitre nous étudierons la dégradation d'un colorant Rhodamine B, utilisé dans la fabrication de cosmétique, textile et pharmaceutique, par les procédés d'oxydation avancée suivants : Photolyse (Rayonnement solaire), Rayonnement solaire/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Rayonnement solaire/TiO<sub>2</sub>, Rayonnement solaire/ZnO, Rayonnement solaire/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rayonnement solaire/FeO. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance de la rhodamine B qui diminue en fonction du temps de traitement, et pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle.

## V.2 Détermination UV-Visible de la rhodamine B

La première approche consiste de la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Le spectre UV/Visible du Rhodamine B (Figure V.1) à pH (pH=6,72) et en milieu dilué ([RB]= 10 mg/L), été mesurée dans le domaine spectral entre 400 à 620 nm ce qui a permis de déterminer une longueur d'absorbance maximale égale à 542 nm.



**Figure V.1** : Détermination de  $\lambda_{\max}$  de la Rhodamine B.

### V.3 Droite d'étalonnage

Cette étude a été réalisée à pH= 6,72, afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la droite d'étalonnage pour le colorant utilisé dans le domaine des concentrations entre 1- 15 mg/L. Les résultats sont illustrés sur le tableau V.1 et la figure V.2.

**Tableau V.1** : Les valeurs de la courbe d'étalonnages de la Rhodamine B

Concentration (mg/L)	Absorbance
1	0,078
2	0,12
5	0,307
10	0,594
15	0,84



**Figure V.2** : Rhodamine B à plusieurs concentrations.

La droite d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance de la Rhodamine B en fonction de leur concentration a été tracée. La figure V.2 illustre que la linéarité est respectée donc dans ce domaine de concentration la Rhodamine B respecte la loi de Beer-Lambert.

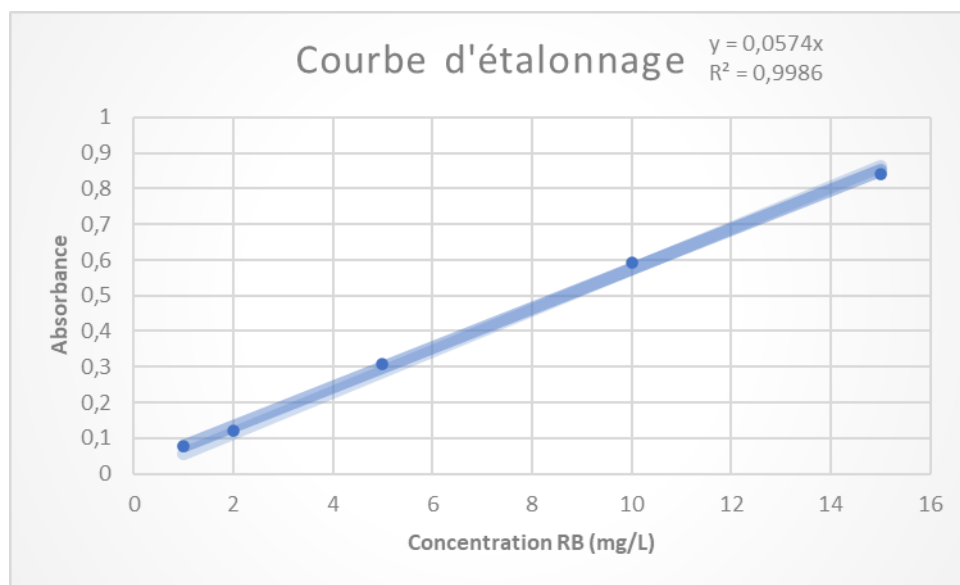


Figure V.3 : Droite d'étalonnage de Rhodamine B.

#### V.4 Photolyse du Rhodamine B sous rayonnement solaire ( $\approx 400$ nm)

L'étude de dégradation d'un colorant Rhodamine B à une concentration massique de 10 mg/L, par la photolyse directe sous rayonnement solaire ( $\approx 400$  nm) à une température de  $20^\circ\text{C}$  et un pH de 6,72, conduite à la diminution de la concentration de substrat avec un faible rendement de 34,81 % durant 300 min d'exposition, comme le montre la figure V.3.

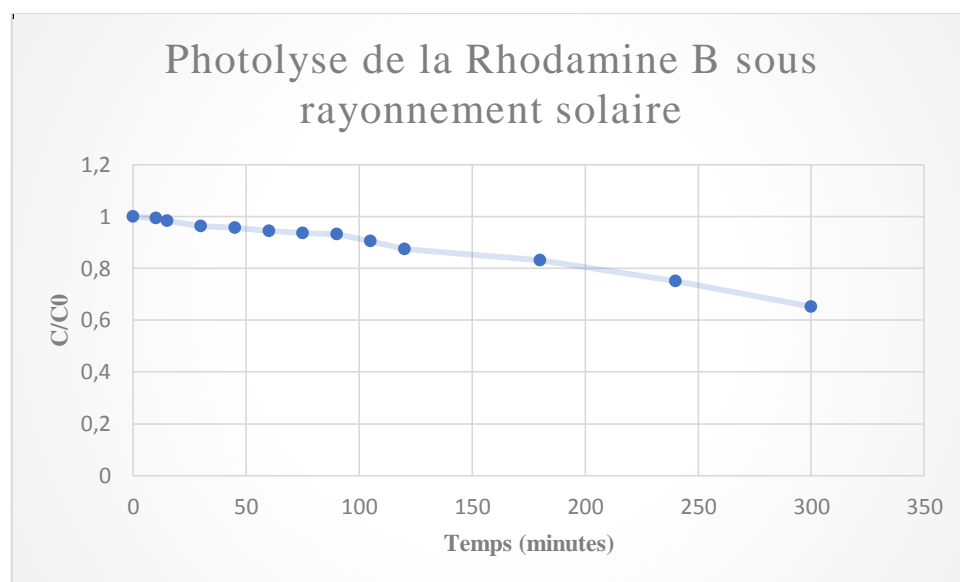
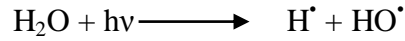


Figure V.4 : Photolyse de la Rhodamine B sous rayonnement solaire ( $\approx 400$  nm).

La photolyse de l'eau, contribue à la dégradation des molécules organiques en solution aqueuse. Elle est considérée comme une source importante des radicaux OH •, par la réaction suivante [57].



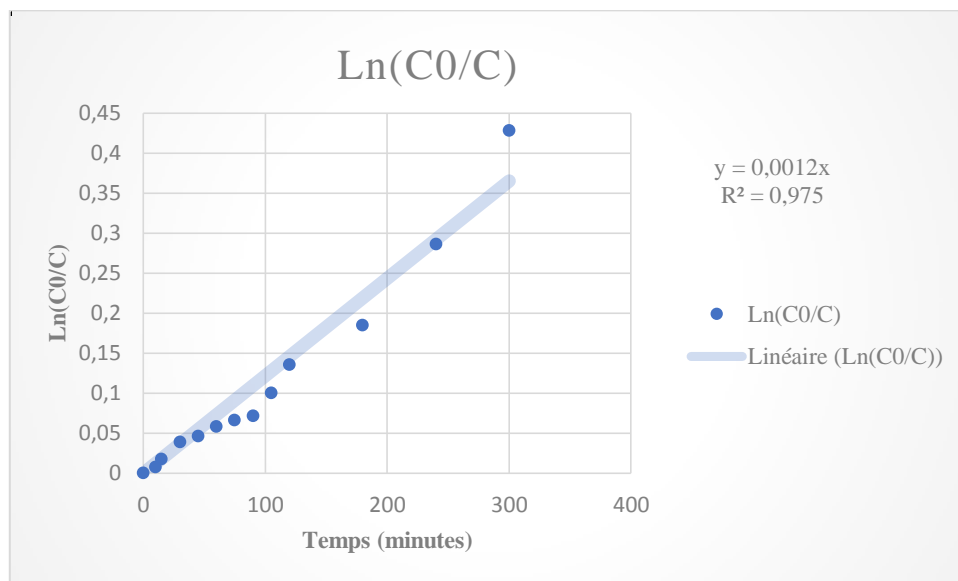
L'ordre cinétique de la réaction de dégradation du Rhodamine B par la photolyse sous rayonnement solaire :

Comme il est montré dans la (Figure V.3), la décroissance de la concentration présente une allure exponentielle donc la variation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps (Figure V.4) donne une droite de très bonne linéarité car le coefficient de corrélation est égal à 0,975 avec une constante de vitesse égale à la pente de la droite  $k_{app}=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Ce qui conduit à dire que la photolyse sous rayonnement solaire du Rhodamine B suite une cinétique pseudo premier ordre selon l'équation de la vitesse suivante :

$$V = -dc/dt = k_{app} t$$

Après intégration :

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



**Figure V.5 :** Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du Rhodamine B par photolyse sous rayonnement solaire.

Avec

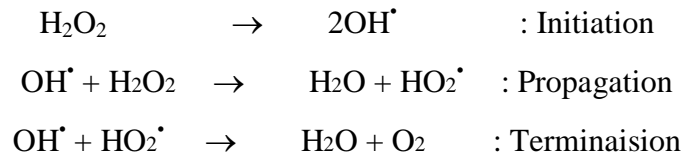
$k_{app}$  : constante de vitesse de réaction ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

C : concentration du colorant à un instant t (mg/L) ;

$C_0$  : concentration du colorant à t = 0 min (mg/L).

### V.5 Photolyse combinée du Rhodamine B sous rayonnement solaire ( $\approx 400 \text{ nm}$ ) / $\text{H}_2\text{O}_2$

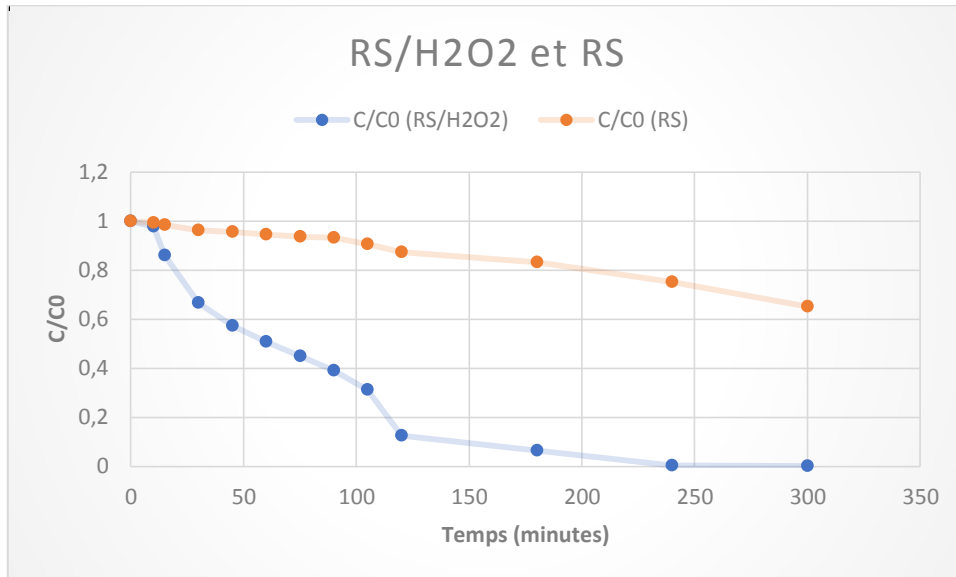
Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison oxygène-oxygène de la molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [58,59] :



Dans cet essai nous avons ajouté 10 mL de peroxyde d'hydrogène (20%) à 500 mL de la Rhodamine B [10 mg/L], pH = 6,72, température 20°C et on met le mélange sous rayonnement solaire (RS) et agitation, pendant 300 minutes.



**Figure V.6 :** Dégradation du Rhodamine B par la photolyse (RS/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (état initiale et finale).

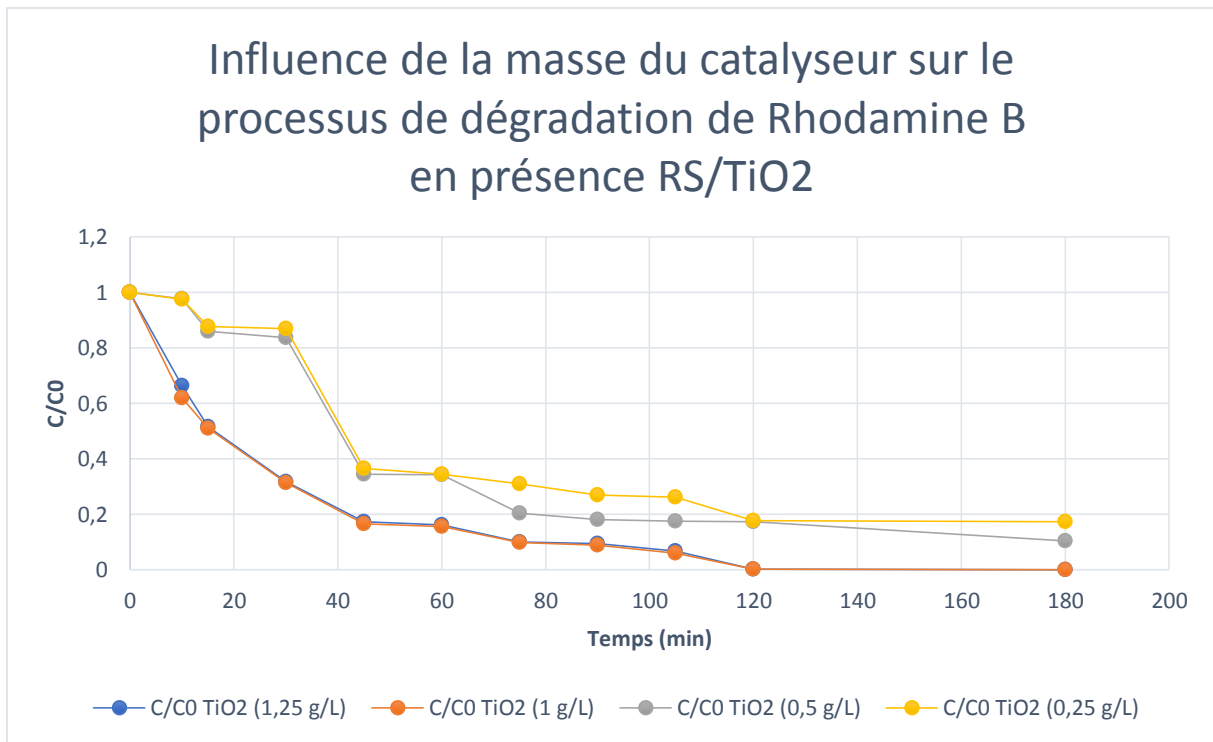


**Figure V.7 :** Dégradation du Rhodamine B par la photolyse (RS) et la photolyse (RS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

La figure V.5 montre que l'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la dégradation de la Rhodamine B, avec un bon rendement de 99,8 % durant 300 minutes d'exposition.

#### V.6 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/ TiO<sub>2</sub>)

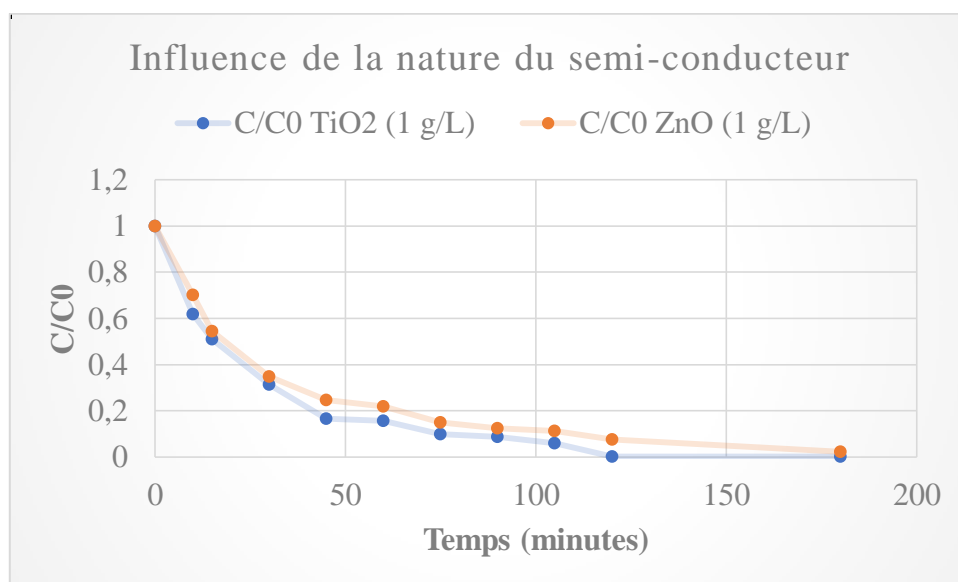
Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la concentration du semi-conducteur dont le but d'optimiser la concentration de TiO<sub>2</sub> nécessaire pour l'absorption des photons émis par le soleil, l'effet de la masse du photocatalyseur sur la dégradation de la rhodamine B a été étudié à l'aide des échantillons contenant des concentrations de TiO<sub>2</sub> allant de 0.25 à 1.25 g/L et une concentration initiale de la Rhodamine B fixe de 10 mg/L, à pH = 6.72 et une température de 20°C. Nous constatons d'après la figure V.6 que la masse optimale du photocatalyseur pour une meilleure dégradation est fixé à 1 g/L, avec un taux d'élimination de 99,83 % durant 180 minutes.



**Figure V.8 :** Influence de la masse du semi-conducteur sur la dégradation de la Rhodamine B en présence de RS/TiO<sub>2</sub>.

### V.7 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/ZnO)

Dans cette étude nous avons utilisé un semi-conducteur ZnO de concentration 1 g/L et dans les mêmes conditions précédentes ([RB] = 10 mg/L, pH = 6,72 et T° = 20°C), dont le but est de comparer l'efficacité de ZnO par rapport à celle de TiO<sub>2</sub>.



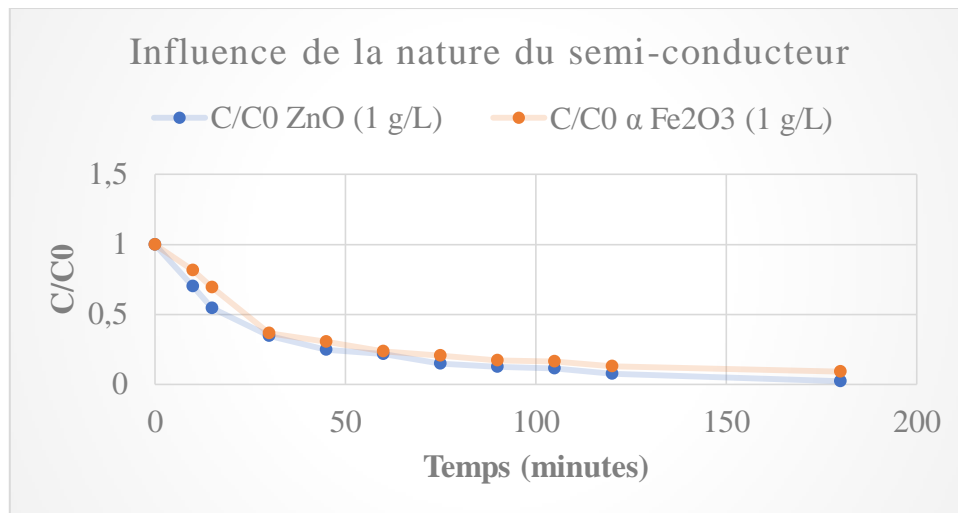


**Figure V.9 :** Influence de la nature du semi-conducteur (TiO<sub>2</sub> et ZnO) sur la dégradation de la RB.

A partir de la figure V.7 nous remarquons que le TiO<sub>2</sub> est plus efficace que le ZnO, avec un taux d'élimination de la RB de 99,83% pour TiO<sub>2</sub> contre 97,70% pour ZnO.

### V.8 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Pour cette étude nous avons utilisé par un semi-conducteur  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de concentration 1 g/L et dans les mêmes conditions précédentes ([RB] = 10 mg/L, pH = 6,72 et T° = 20°C), dont le but est de comparer l'efficacité de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à celle de ZnO, ce dernier est moins efficace par rapport au TiO<sub>2</sub> comme nous avons remarqué précédemment.

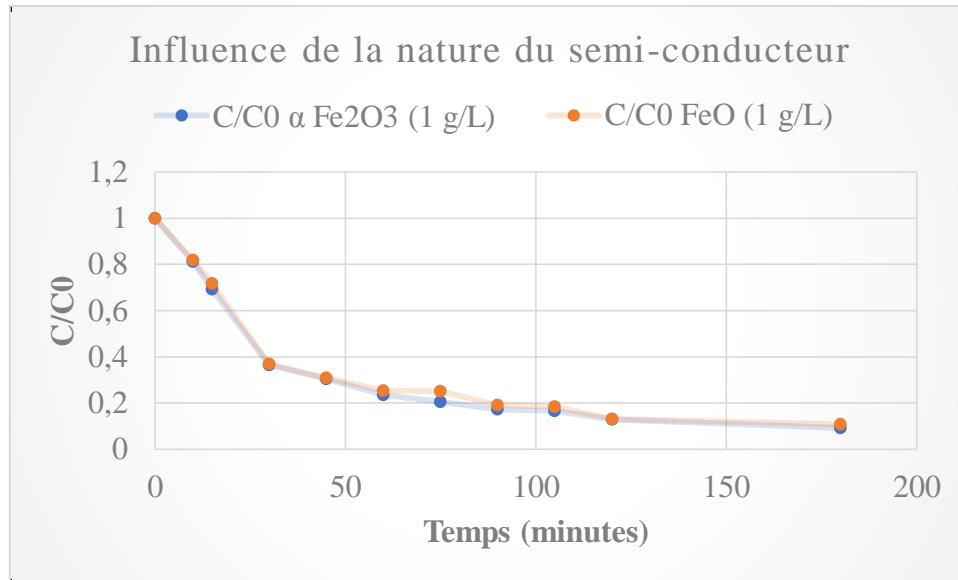


**Figure V.10 :** Influence de la nature du semi-conducteur ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) sur la dégradation de la RB.

D'après la figure V.8 nous remarquons que le ZnO est plus efficace que l' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec un taux d'élimination de la RB de 97,70% pour ZnO contre 90,70% pour  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donc on peut constater que le TiO<sub>2</sub> reste le mieux efficace.

### V.9 Photocatalyse hétérogène du Rhodamine B (RS/FeO)

Dans cette étude nous avons utilisé un semi-conducteur FeO de concentration 1 g/L et dans les mêmes conditions précédentes ([RB] = 10 mg/L, pH = 6,72 et T° = 20°C), dont le but est de comparer l'efficacité de FeO par rapport à celle de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce dernier est moins efficace par rapport au ZnO comme nous avons remarqué précédemment.



**Figure V.11:** Influence de la nature du semi-conducteur (FeO et  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur la dégradation de la RB.

D'après la figure V.9 nous remarquons que l' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus efficace que le FeO, avec un taux d'élimination de la RB de 90,70% pour  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contre 89,15% pour le FeO, donc on peut confirmer d'après les résultats expérimentaux que le TiO<sub>2</sub> est le meilleur catalyseur pour dégrader la rhodamine B suivi par le ZnO, l' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en dernier le FeO.

**Tableau V.2 :** Rendement d'élimination de la RB pour différents semi-conducteurs.

Semi-conducteur	Rendement d'élimination de la RB
TiO <sub>2</sub>	99,83 %
ZnO	97,70%
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90,70%
FeO	89,15%

**Remarque :**

En raison des mesures appliquées au laboratoire de travail pendant la pandémie COVID-19, nous avons annulé pas mal des expériences telles que : l'influence de pH, l'influence de température, l'utilisation des lampes UV et le couplage des semi-conducteurs.

***Conclusion  
Générale***

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B, utilisée dans la fabrication de cosmétique, textile et pharmaceutique en utilisant les procédés d'oxydation avancés homogènes et hétérogènes par les catalyseurs : Rayonnement solaire/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Rayonnement solaire/TiO<sub>2</sub>, Rayonnement solaire/ZnO, Rayonnement solaire/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rayonnement solaire/FeO.

Nous remarquons que les résultats obtenus indiquent que :

- L'étude de dégradation d'un colorant Rhodamine B par la photolyse directe sous rayonnement solaire ( $\approx 400$  nm) conduit à la diminution de la concentration de substrat avec un faible rendement de 34,81 % durant 300 min d'exposition,
- L'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> montre que l'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décoloration de la Rhodamine B, avec un bon rendement de 99,8 % durant 300 minutes d'exposition.
- L'étude comparative entre TiO<sub>2</sub> et ZnO nous indique que le pourcentage de décoloration de la Rhodamine B avec le TiO<sub>2</sub> est de 99,83% contre 97,70% pour ZnO.
- La comparaison de l'efficacité de décoloration de la rhodamine B en ajoutant  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à celle de ZnO est moins efficace donc par conséquent elle est moins efficace également pour le TiO<sub>2</sub>
- FeO classé le dernier en termes d'efficacité avec un taux d'élimination de 89,15% durant 180 minutes de traitement.

## *Références bibliographiques*

## Référence bibliographique

- [1] BNAISSA Akila , " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine , 2011.
- [2] FILALI Mohammed Salah ,SASSI Idris ;La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO<sub>2</sub> fixe sur support ; MASTER en Hydraulique .Université Abderrahmane MIRA de Bejaia le **21/06 /2016**
- [3] : H. Zollinger, color a multidisciplinary approach. willy, Switzzland,1999.
- [4] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati de l'eau Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement', Revue des sciences, Volume 24, numéro 3, 2011.
- [5] RAMADE . F , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience
- [6] J.A.Moore, « Chimie organique moderne, travaux pratique» ,MASSON,(1975)
- [7] FIANDRIN-Bletty M .Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976
- [8] JUSTER N. J., Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, 39 (11) (1962), pp. 596-601.
- [9] ZHENWANG L, ZHENLUC L, JLANJAN L. The pt dye molecular structure and its chromophoriclumnescencesmechanism, 15<sup>th</sup> word conference on non-destructive testing , Rome. 15-21 october 2000
- [10] WALACE.T.R. Traitement biologique de l'eau de teinture synthétique et un textile eaux usées industrielles contenant des colorants azoïque composés. Ces MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique juin (2001).
- [11] DOS Santos A.B, Reactive decolourisation of deys by thermophilic anaerobic granular sludge. These

## Référence bibliographique

- [12] BENALI Med Aymen ; Elimination du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse par adsorption sur charbon actif MASTER ACADEMIQUE , Filière: Génie des Procédés et Pétrochimie, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued [j] 2016/ 2017
- [13] Melle SAID Fatima Zahra, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Université Abou Bakr Belkaid-TLEMCEM -Faculté des Sciences Département de Chimie Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement Mémoire de: MAGISTER, 2013-2014
- [14].FGHIRE ,Rachid .ELBOUHALIL ,Hamid. ESSHAIMIE , Mouhsine. KHOUHADOU, Abdellatif caractérisation d'un colorant naturel .Université cadiyyad 2005/2006.
- [15].JOURNAL OFFICIEL , de La repulique Algerienne au 23 avril 2006
- [16] HAMMAMI Samiha ,Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, THÈSE pour obtenir le grade de Docteur de l'Université, Paris-Est et Tunis El -Manar,p14\_15, Institut Francilien des Sciences Appliquées
- [17] Amourache -Benazzouz Mounia, Etude de l'élimination de bleu de méthylène et de composés organique toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, claviceps purpurea hébergé par Elytrigia repens L'implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études, diplôme de doctorat, université de 8 Mai 1945 Guelma, soutenu le 21/02/2019, p 22
- [18] ADOSINDA M., MARTINZ M., NELSON L., SILVESTER A. J.D., QUEIROZ M. J., Chemosphere 52 967–973. (2003)
- [19] LOPEZ C., VALADE A. G., COMBOURIU B., MIELGO I., BOUCHOUN B., LEMA J. M., ANAL.Biochem. 335, 135– 149. (2004)
- [20] GLAZE W. H., KANG J. W., CHAPIN D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone Sci. Eng. 9 (1987) 335-352.
- [21] GARCIA-SEGURA, Sergi et BRILLAS, Enric. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. Water research, 2011, vol. 45, no 9, p. 2975-29
- [22] BOUANIMBA Nour, Etude Comparative De La Dégradation Photochimique Et Photocatalytique De Quatre Colorants: Impact De La Structure Chimique Et Corrélation Entre L'adsorption Et L'activité Photocatalytique De Tio2 ^, DOCTORAT En SCIENCES, Faculté des sciences exacte Département de chimie, Université - Constantine 1 ; Soutenue Le 12 Juin 2014
- [23] ZAVISKA François, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement, Modélisation du traitement de micropolluants organique par oxydation électrochimique ,p130
- [24] ZAVISKA François, DROGUINI Patrick, GUY Mercier et JAIN-FRANCOIS Blais. <https://id.erudit.org/iderudit/038330ar> DOI : <https://doi.org/10.7202/038330ar> Aller au sommaire du numéro ,p10, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des

## Référence bibliographique

effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Volume 22, numéro 4, 2009

[25] KAHOUL Saliha .BELHACHANI Nadia, Utilisation d'un procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux industrielles, Faculté des science appliqué Département de génie des procédés Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de master ,année universitaire : 2015/2016,p 15

[26] GOI A, TRAPIDO M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. Chemosphere, 46 (2002) 913-922

[27] EDELAHI .M.C, OTURAN N, OTURAN M.A, PADELLEC Y, BERMOND A, El KACEMI K. Degradation of diuron by the electro-Fenton process. Environ. Chem. Lett., 1 (2004) 233-236.

[28]KESRAOUI-ABDESSALEM, Aida. Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. 2008. Thèse de Doctorat.

[29]AYACHI, Ahmed Abdelhakim. Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires. 2015.

[30] HERMANN J.M, GUILLARD C., AGUELLERO A., TEJEDOR A., PIEDRA L., FERNADEZ-ALBA A.,-Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. Catalysis Today, 54 (1999) 353-367.

[31] KONSTANTINOOU K.I., ALBANIS A.T., - Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. AppliedCatalysisB:Environmental, 42 (2003) 319-335.

[32] HELALI, Sihem. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV- A/UV- B) Thèse de Doctorat ; 2012.

[33] MILLS.A, HUNTE .S.L, An overview of semiconductor photocatalysis., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 1-35 (1997).

[34] FOURLOUL Bendhiba, Etude comparative de la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B par des matériaux synthétisés différemment, Faculté des Sciences et de la Technologie Département de Génie des procédés, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2019

[35]ZIDANI Leila, Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA. Thèse pour obtenir le grade de Magister de l'Université de Batna

[36] LINSBIGLER, A.L , GUANGQUAN. L, YATES J.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces. : principes. mechanisms. and selected results, Chem. Rev., 95, 1995, 735-758.

[37]R.W. Matthews, Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, J. Catal., 111, 1988, 264-272.

[38] MILLS A, LEE S. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. J. Photochem. Photobiol. A.152 (2002)233–247.



## Référence bibliographique

- [39] HADDOU M. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène :procédes Fenton, photo Fenton et photocatalyse, thèses a l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, Thèse, 2010
- [40] OHKO Y, SAITOH S, TATSUMA T, FUJISHIMA A. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO<sub>2</sub> coating for type 304 stainless steel. J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B24-B28.
- [41] Tatsuma T, Saitoh S, Ohko Y, Fujishima A. TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability. Chem. Mater. 13 (2001) 2838-2842.
- [42] ROBERT D., PISCOPO A., [41] TATSUMA T, SAITOH S, OHKO Y, FUJISHIMA A. TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability. Chem. Mater. 13 (2001) 2838-2842.
- WEBER J.V., - Selective solar photodégradation of organopollutant mixtures in water. Solar Energy, 77 (2004) 553-558.
- 17.PAZ, Y. - Preferential photodegradation- why and how? ComptesRendusChimie, 9 (2006) 774-787
- [43] . PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V., - Applied Cata. B: Env. 35(2001) 117-114
- [44] ALEXANDERCAXOIR - Davide, traitement d'eaux huileuse par photocatalyse hétérogène : application a la dépollution des eaux de cales , diplôme de doctorat , l'université Claude Bernard Lyon l'école doctorale de chimie de lyon ,2011 ,p 44\_46
- [45] HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 (1999) 115 129.
- [46] SIMON, J. C., DAUBY, B., et NONET, S. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). Revue scientifique des ISILF, 2008, vol. 22, p. 18-20.
- [47]. ATHEBA, Grah Patrick. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. 2009. Thèse de doctorat..
- [48] CHOUMANE Ahmed , Etude de l'élimination de la rhodamine b par adsorption sur la bentonite brute et traite ,Université Dr. MOULAY TAHER -SAIDA ,2013/2014.
- [49] HAMIDI Nawel ET KACEM Meriem , Dégradation photocatalytique de la rhodamine b en milieu hétérogène , Diplôme de MASTER EN CHIMIE ,Université ABOU BAKER BELKAID -TELMCEN .2016/2017 .P 19.20 .21
- [50] ARFA Sara ET BENTALEB Soiumla , étude Expérimental D'adsorption d'un colorant cationique rhodamine b sur argile naturelle ,modélisation par application d'un plan factoriel ,diplôme de master en chimie ,Université de saida ,De moulay taher ,2017/2018
- [51] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-B>,<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/usa> ,20/07/2020

## Référence bibliographique

[52] <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>,23/07/2020

[53] DJABAR Raouf ; Etude de la décoloration bm en milieu hétérogène ,faculté de sciences de l'ingénierat départements de génie des procédées ;mémoire de master université BADJI Moukhtar Annaba

[54]<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-spectrophotometrie-15118/?fbclid=IwAR2FOQG9K2YslTrwETgqGbNW810-ZHHUvK1-5HfkB0PzABsbDWIBfMw55IU>

[55]<http://biochimej.univangers.fr/Page2/TexteTD/8TPmethodologie/3Spectrophotometrie/1Spectrophotometrie.htm> .28/07/2020

[56]<https://biologiesansfrontieres.org/wp-content/uploads/2018/04/Fiche-infos-BSF-Humatem-Centrifugeuse.pdf>

[57] Mohamed El Amine. K, Dégradation photo catalytique des composés organiques en solution aqueuse en présence de TiO<sub>2</sub> et des oxydes de fer. Influence des acides Carboxyliques, thèse de doctorat, université des frères mentouri constantine .2016

[58] BUXTON G.U., C.L. GREENSTOCK, W.C HELMAN et A.B. ROSS, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513-759, 1988.

[] CRISSOT F., Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogene en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 152 p, 1996

## *Résumé*

## Résumé

L'étude réalisée dans ce travail s'intéresse à la dégradation de la Rhodamine B, par le procédé photocatalytique homogène et hétérogène : Photolyse (Rayonnement solaire), Rayonnement solaire/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Rayonnement solaire/TiO<sub>2</sub>, Rayonnement solaire/ZnO, Rayonnement solaire/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rayonnement solaire/FeO. La rhodamine B est un colorant cationique très utilisé dans la fabrication cosmétique, l'industrie textile et pharmaceutique.....etc. Cette substance pénètre dans l'environnement par les rejets industriels ce qui entraîne des problèmes de pollution des milieux aquatiques.

La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, et le meilleur résultat est obtenu par la photocatalyse hétérogène (rayonnement solaire /TiO<sub>2</sub>) pour une durée suffisamment faible avec un taux de dégradation 99,83%.

**Mots clé :** UV-visible, photocatalyse, rayonnement solaire, Rhodamine B, pollution organique, semi-conducteur.

## Abstract

The study carried out in this work is concerned with the degradation of Rhodamine B, by the homogeneous and heterogeneous photocatalytic process: Photolysis (Solar radiation), Solar radiation / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Solar radiation / TiO<sub>2</sub>, Solar radiation / ZnO, Solar radiation /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Solar radiation / FeO. Rhodamine B is a cationic dye widely used in cosmetics, textile and pharmaceutical industries ... etc. This substance enters the environment through industrial discharges, which causes pollution problems in aquatic environments.

The degradation of this substance was followed by UV-Visible spectrophotometry, and the best result is obtained by heterogeneous photocatalysis (solar radiation / TiO<sub>2</sub>) for a sufficiently low duration with a degradation rate of 99.83%.

**Keywords:** UV-visible, photocatalysis, solar radiation, Rhodamine B, organic pollution, semiconductor.

## ملخص

تركز الدراسة التي تم إجراؤها في هذا العمل على تحلل مادة Rhodamine B، من خلال عملية التحفيز الضوئي المتجانسة وغير المتجانسة: التحلل الضوئي (الإشعاع الشمسي)، الإشعاع الشمسي / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، الإشعاع الشمسي / TiO<sub>2</sub>، الإشعاع الشمسي / ZnO، الإشعاع الشمسي /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، الإشعاع الشمسي / FeO. رودامين ب هي صبغة كاتيونية تستخدم على نطاق واسع في مستحضرات التجميل والمنسوجات والصناعات الدوائية ... إلخ. تدخل هذه المادة إلى البيئة من خلال التصريفات الصناعية مما يسبب مشاكل تلوث في البيئات المائية.

تبع تحلل هذه المادة القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية، وتم الحصول على أفضل نتيجة بواسطة التحفيز الضوئي غير المتجانس (الإشعاع الشمسي / TiO<sub>2</sub>) لمدة منخفضة بدرجة كافية بمعدل تحلل 99.83%.

**الكلمات المفتاحية:** الأشعة فوق البنفسجية المرئية، التحفيز الضوئي، الإشعاع الشمسي، رودامين ب، التلوث العضوي، أشباه النواقل.