

N°

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2022

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

KHALDI BELLAL

BRAHIMI WALID

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Thème :

Elaboration d'un semi-conducteur TiO_2 supporté sur la zéolite. Application à la dégradation du vert de malachite et du bleu de méthylène.

Devant le jury composé de :

HALEM Zohra	MCB	UAMOB	Président
IMESSAOUDENE Ali	MAA	UAMOB	Encadreur
BOUHJER Lazhar	MCA	UAMOB	Examineur
HAMRI Nadia	MAA	UAMOB	Co- Encadreur

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour nous avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de faculté de science de la nature et de la vie (Laboratoire de gestion et de valorisation ressources naturelle et assurances du SNVST) de l'Université A. M. OULHADJ - Bouira. Nous exprimons nos remerciements et notre profonde gratitude à notre encadreur **Monsieur IMESSAOUDENE Ali** enseignant à la faculté de science de la nature et de la vie de l'université de Bouira pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils, ses critiques judicieuses.*

*On associe ces remerciements à **Mme HAMRI Nadia**, Co-encadreur de ce mémoire, pour ces multiples et sincères efforts, ses orientations que nous ont permis de mener à terme ce travail.*

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité, et sans oublier les ingénieurs du laboratoire de chimie de l'université d'Akli Mohand-Oulhadj- BOUIRA.

Nous adressons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail. Finalement, il nous est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

DÉDICACES

Je dédie ce travail à mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans
ma vie

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Mes frères **Hakim, Lakhdar et Salah Eddine** et ma sœur **Nour Elhouda** qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance et de courage.

A tous mes amies

A tous mes camarades de la promotion de science de la matière.

A tout la famille **KHALIDI**

A mon binôme **Walid** et sa famille

A tous ceux que j'aime.

Billal.K

DÉDICACES

Je dédie ce travail à mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans
ma vie

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Mes frères et mes sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance et de courage.

A tous mes amies.

A tous mes camarades de la promotion de science de la matière.

A tout la famille **BRAHIMI**

A mon binôme **BELLAL** et sa famille

A tous ceux que j'aime.

Walid.B

Sommaire :

REMERCIEMENTS

DÉDICACES

Liste des figures

Liste des tableau

Liste des abréviations

Résumé..... A

Introduction générale

Introduction générale..... C

Chapitre I: généralités sur les colorants

I.1. Généralités sur les colorants 2

I.2. Méthode de dénomination et classification 3

I.2.1. Classification..... 3

I.2.1.1. Classification tinctoriale 3

I.2.1.2. Classification chimique 5

I.2.1.3 Classification technique..... 6

I.3. Procédés d'élimination des colorants 7

I.3.1. Les procédés physiques..... 7

I.3.1.1. Méthodes physico-chimiques: coagulation – floculation 7

I.3.1.2. Filtration sur membrane 8

I.3.1.3. Adsorption..... 8

I.3.2. Les procédés chimiques 8

I.3.3. Les procédés biologiques 9

I.4. Utilisation de colorants 9

I.5. Colorants utilisés pour l'étude 9

I.5.1. Le vert de malachite 9

I.5.1.1. Caractéristiques du vert de malachite 9

I.5.1.2. Synthèse du vert de malachite 11

I.5.1.3 Utilisations du vert de malachite 12

I.5.1.4. Toxicité du vert de malachite 13

I.5.2. Le bleu de méthylène (BM) 13

I.5.2.1. Caractéristiques du bleu de méthylène 13

I.5.2.2. Utilisations du bleu de méthylène 14

I.5.2.3. Toxicité du bleu de méthylène	14
Chapitre II: Généralités sur la photocatalyse et L'adsorption	
II.1. Introduction.....	17
II.2. La photocatalyse hétérogène.....	18
II.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	19
II.2.2. Aspects cinétiques du photocatalyseur	21
II.2.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse	22
II.2.3.1. Effet de la masse de catalyseur	22
II.2.3.2. Effet de la concentration initiale des colorants	22
II.2.3.2. Effet de l'intensité de flux lumineux	22
II.3. Avantages de la photocatalyse et ses applications	23
II.4. Matériaux à propriétés photocatalytique	24
II.4.1. Généralité sur les oxydes TiO ₂	24
II.4.1.1. Les propriétés générales	24
II.4.1.2. Caractéristiques cristallines.....	25
II.5. Les zéolithes	25
II.5.1. Historique et avancées majeures	26
II.5.2. Principales applications de la zéolithe.....	27
II.5.3. Les caractéristiques de la zéolithe	27
II.5.3.1. Caractéristiques d'échange d'ions	28
II.5.3.2. Caractéristiques d'acidité	28
II.5.3.3. Caractéristiques d'adsorption	28
II.6. Zéolithes et photocatalyse	29
II.6.1. Modifications du TiO ₂	29
II.6.2. Composites TiO ₂ supporté sur zéolithe	29
II.7. L'adsorption.....	30
II.7.1. Définition.....	30
II.7.2. Types d'adsorption	30
II.7.2.1. L'adsorption physique	30
II.7.2.2. L'adsorption chimique.....	31
II.7.3. Applications de l'adsorption.....	31
II.7.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	31
II.7.5. Cinétique d'adsorption.....	31
II.7.6. Isotherme d'adsorption.....	32

II.7.6.1. Classification des isothermes d'adsorption (Classification de Giles)	33
Chapitre III: Matériel et méthodes	
III.1. Petit matériel.....	35
III.2. Produits utilisés	35
III.3. Appareillage.....	36
III.4. Les méthodes de préparation	36
III.4.1. Les méthodes par imprégnation	36
III.4.2. Les semi-conducteurs.....	36
III.4.3. Préparation d'un semi-conducteur TiO ₂ supporté par la zéolithe	37
III.5. Tests photocatalytiques	38
III.6. Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible	39
III.6.1. Spectrophotometrie UV-VISIBLE	39
III.6.2. L'étalonnage	40
III.6.3. Coefficient d'absorption.....	41
III.6.4. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	41
III.6.5. Filtration sur membrane.....	42
Chapitre IV: Résultats et discussions	
IV.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	44
IV.1.1. La Zéolite pure.....	44
IV.1.2. Le dioxyde de titane (TiO ₂).....	45
IV.1.3. Le dioxyde de Titane supporté sur la zéolithe	46
IV.2. Caractérisation des colorants.....	47
IV.2.1. Etalonnage de solutions.....	47
IV.2.1.1. Vert de Malachite.....	47
IV.2.1.2. Bleu de Méthylène	48
IV.3. Résultats des essais d'adsorption	48
IV.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	48
IV.3.1.2. Vert de malachite (VM).....	49
IV.4. Cinétique de dégradation du colorant par la photocatalyse	50
IV.4.1. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.....	50
IV.5. Cinétique de dégradation du BM par la photocatalyse	51
IV.5.1. Blue de méthylène [BM]= 8.6 mg/l.....	51
IV.5.2. Bleu de méthylène 17.2 mg/l.....	53
IV.6. Cinétique de dégradation du VM par la photocatalyse	56

IV.6.1. Vert de malachite 25mg/l	56
IV.6.2. Vert de malachite 35mg/l	58
Conclusion générale	
Conclusion générale	62
Référence	

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Figure I.1 : Structure d'un colorant basique.....	4
Figure I.2 : Structure moléculaire de cuve.....	4
Figure I.3 : les groupes réactifs des colorants réactifs.....	5
Figure I.4 : Structure chimique du vert de malachite.	10
Figure I.5 : Structure moléculaire du vert de la malachite.....	10
Figure I.6 : Formation d'un alcoolate tertiaire intermédiaire.....	11
Figure I.7 : Mécanisme de synthèse du vert de malachite.....	12
Figure I.8 : structure chimique de Bleu de Méthylène.....	14

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et photocatalyse

Figure II.1 : Absorption de photon par un semi-conducteur (SC).....	19
Figure II.2 : Interaction entre lumière et semi-conducteur (SC).....	20
Figure II.3 : Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (SC).....	20
Figure II.4 : Domaines d'application de la photocatalyse.....	24
Figure II.5 : Transition de phase de l'oxyde de titane.....	25
Figure II.6 : Structures cristallographiques de TiO_2 (Ti en vert, O en rouge) (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile.....	25
Figure II.7 : Trois zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite), la Tschernichite (au milieu) et la Stilbite (à gauche).....	27
Figure II.8 : Classification des isothermes d'adsorption de Giles.....	33
Figure III.1 :schéma de préparation de synthèse de TiO_2 Zéolithe.....	37
Figure III.2 : Montages (A) d'adsorption et (B) de photocatalyse.....	38

Figure III.3 : Photo du spectrophotomètre UV visible de model Agilent Technologies Cary60UV-Vis.....	39
Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre simple faisceau.....	40
Figure III.5 : Appareillage d'une Infrarouge IR (JASCO FT/IR-4200).....	42
Figure III.6 : Filtre membranaire 0.45µm	42
Chapitre IV : Résultats et discussion	
Figure IV.1 : Spectre IR de zéolite.....	44
Figure IV.2 : Spectre IR de TiO ₂ pure.....	45
Figure IV.3 : Spectre IR de TiO ₂ support sur la zéolithe.....	46
Figure IV .4 : Courbe d'étalonnage du Vert de malachite à 618 nm (pH=4.25).....	47
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène à 664 nm (pH=6.5).....	48
Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption de BM: [BM]= 8.6 g/L ; TZ= 0.5 g/l.....	49
Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de VM: [VM] = 25 mg/L ; TZ=0.5g/L.....	49
Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de VM : [VM]= 25 mg/L ; TI= 1g/L.....	50
Figure IV.9 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; Ti = 0.5 g/L.....	51
Figure IV.10 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; Ti = 1 g/L.....	52
Figure IV.11 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; TZ = 0.5 g/L.....	52
Figure IV.12 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; TZ = 1 g/L.....	53
Figure IV.13 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; Ti = 0.5 g/L.....	53
Figure IV.14 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; Ti = 1g/L.....	54
Figure IV.15 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; TZ = 0.5 g/L.....	54
Figure IV.16 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; TZ = 1g/L.....	55
Figure IV.17 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; Ti = 0.5 g/L.....	56

Figure IV.18 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; Ti = 1 g/L.....	56
Figure IV.19 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; TZ = 0.5 g/L.....	57
Figure IV.20 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; TZ = 1 g/L.....	57
Figure IV.21 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; Ti = 0.5 g/L.....	58
Figure IV.22 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; Ti = 1 g/L.....	58
Figure IV.23 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; TZ = 0.5 g/L.....	59
Figure IV.24 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; TZ = 1 g/L.....	59

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Tableau I.1 : Principaux groupe chromophores et auxo-chromes, classé par intensité.....2

Tableau I.2: couleur de la verte malachite en fonction du pH.....11

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : l'interprétation des pics de zéolite.....45

Tableau IV.2 : l'interprétation des pics de TiO_246

Tableau IV.3 : l'interprétation des pics de TiO_2 support sur la zéolithe TZ.....47

Tableau IV.4 : Les constantes cinétiques de la dégradation du Bleu de méthylène.....55

Tableau IV.5: Constantes de vitesse de la réaction de photocatalyse du VM.....60

Liste des abréviations

BM : Bleu de Méthylène.

VM : Vert de Malachite.

UV : Ultra-violet.

IR : Infra Rouge.

C : Concentration.

A : Adsorption.

D.B.O : Demande Biologique en Oxygène.

D.C.O : Demande Chimique en Oxygène.

POA : procédés d'oxydation avancés.

SBU : Secondary Building Units.

pH : potentiel d'hydrogène.

SC : semi-conducteur.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

Eg : Bande de interdite.

h ν : Energie des photons.

λ : la longueur d'onde.

Ti: TiO₂.

Ti-Zeo : TiO₂ support sur la zéolite.

لتحفيز الضوئي غير المتجانس هو طريقة تستخدم بشكل متزايد لتطهير المياه الملوثة. في هذا العمل ، يتم إجراء التحلل الضوئي لأصبغ BM و VM ، المختارة كملوثات نموذجية ، في درجة حرارة الغرفة في تعليق مائي من TiO_2 النقي و TiO_2 المدعوم على الزيوليت في وجود نظام UV / TiO_2 . يتم تشجيع خليط التفاعل باستخدام مصباح. المحفز الضوئي الذي تم اختياره في هذه الدراسة عبارة عن محفز TiO_2 نقي و TiO_2 مدعوم على الزيوليت. تمت دراسة حركيات التحلل الضوئي وفقاً لعدة معايير ، تركيز الصبغة ، كتلة المحفز الضوئي. تمت نمذجة حركيات التحلل الضوئي بواسطة معادلة لانجموير-هينشلوود، والتي تم من خلالها تقييم ثابت المعدل k . تظهر هذه النتائج أن التحفيز الضوئي هو تقنية مناسبة جداً لتنقية المياه المحتوية على أخضر الملكيت وأزرق الميثيلين.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، التحلل الضوئي ، الأخضر المالاكيت ، الميثيلين الأزرق ، TiO_2 ، TiO_2 المدعوم بالزيوليت.

Résumé

La photocatalyse hétérogène est une méthode de plus en plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées. Dans ce travail, La photodégradation des colorants BM et VM, choisis comme polluant modèle, est réalisée à température ambiante dans une suspension aqueuse de TiO_2 pure et TiO_2 supporté sur la zéolithe en présence du système UV/TiO_2 . L'irradiation du mélange réactionnel est effectuée avec une lampe. Le photocatalyseur testé dans cette étude est catalyseur TiO_2 et TiO_2 supporté sur la zéolithe, La cinétique de photodégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, la concentration de colorant, la masse du photocatalyseur. La cinétique de dégradation photocatalytique a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle la constante de vitesse k a été évaluée. Ces résultats montrent que la photocatalyse est une technique très adaptée pour l'épuration des eaux renfermant de vert de malachite et bleu de méthylène.

Résumé

Mots clés: Adsorption, Photodégradation, Vert de malachite, Bleu de méthylène, TiO_2 , TiO_2 supporté sur la zéolithe.

Abstract

The heterogeneous photocatalysis is a method increasingly used to decontaminate polluted water. In this work, the photodegradation of the BM and VM dyes, chosen as model pollutants, is carried out at room temperature in an aqueous suspension of pure TiO_2 and TiO_2 supported on the zeolite in the presence of the UV/ TiO_2 system. The irradiation of the reaction mixture is carried out with a lamp. The photocatalyst tested in this study is a pure TiO_2 catalyst and TiO_2 supported on the zeolite. The photodegradation kinetics were studied according to several parameters, the concentration of dye, the mass of the photocatalyst. The photocatalytic degradation kinetics were modeled by the Langmuir-Hinshelwood equation, by which the rate constant k was evaluated. These results show that photocatalysis is a very suitable technique for the purification of water containing malachite green and methylene blue.

Keywords: Adsorption, Photodegradation, Malachite green, Methylene blue, TiO_2 , TiO_2 supported on zeolite.

Introduction générale

Introduction générale

Le drainage naturel des eaux usées colorées n'est pas seulement nocif pour l'environnement, mais il affecte également de nombreux cycles biologiques. L'essor de l'industrie textile a augmenté les risques liés à ces eaux usées, engendrant une difficulté dans leur traitement, car les colorants ont une origine synthétique pour la plupart ainsi qu'une structure moléculaire complexe qui les rend plus stable et difficile à être biodégradés, la pollution engendrée par cette industrie menace directement l'environnement et la santé humaine rendant urgent le développement de méthodes de dépollution efficace et peu onéreuses.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour réduire les effets indésirables des eaux usées évacuées, ces traitements incluent des processus traditionnels tels que l'adsorption, la coagulation-floculation, l'irradiation et l'ozonation, Cependant ces techniques s'avèrent parfois inefficaces ou trop chères ce qui a poussé les scientifiques à se tourner vers les procédés d'oxydation avancée telle que la photocatalyse, cette dernière est considérée comme un procédé puissants pour le traitement des eaux usées et des eaux souterraines et superficielles contaminées. Cette méthode se base sur l'activation d'un semi-conducteur par une lumière adéquate, permettant d'oxyder intégralement la plupart des polluants organiques, cette oxydation conduit à une minéralisation totale des polluants tout en préservant l'intégrité de l'environnement [1].

Le présent travail vise à étudier l'adsorption et la photocatalyse de deux colorants cationiques, le vert de malachite ainsi que le bleu de méthylène sélectionnés en tant que polluants organiques, sur un semi-conducteur bien connu le dioxyde de titane (TiO_2) ainsi que le dioxyde de titane supporté sur une argile, notamment la zéolite.

Ce mémoire se compose de 3 parties :

❖ Dans le premier chapitre, nous présenterons une mise au point bibliographique sur les colorants en tant que polluants organiques considérés dans cette étude, nous nous intéresserons également à quelques généralités sur le procédé de photocatalyse, nous clôturerons cette partie bibliographique par les matériaux possédant des propriétés photocatalytiques.

❖ La deuxième partie intitulée 'matériel et méthodes', sera consacrée au matériel exploité, aux protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude ainsi que les différents paramètres pouvant influencer le processus, elle inclura également les techniques d'analyses correspondantes.

❖ Dans le troisième chapitre ‘‘Résultats et discussion’’, nous retracerons les résultats majeurs obtenus et tenterons de les discuter.

Enfin, nous clôturerons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre I: généralités sur les colorants

I.1. Généralités sur les colorants

Les colorants sont des produits capables de teindre une substance d'une manière plus ou moins durable, les possèdent deux propriétés spécifiquement indépendantes l'une de l'autre, la couleur et son aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile, une coloration implique donc une interaction entre la molécule du colorant et la substance à colorer par formation d'une liaison sélective. [2]

Les colorants synthétiques ont été utilisés pratiquement partout depuis la naissance de l'humanité dans différents domaines du quotidien que ce soit pour la peinture et la coloration tels que le papier et le textile mais aussi dans d'autres domaines très variés, aujourd'hui ils dominent le marché d'autant que leurs propriétés sont largement adaptables à leur utilisation.

Dans l'industrie textile. Tous ces colorants sont composés de composés aromatiques principalement des plantes comme l'Alizarine et l'Indigo [3]. Les colorants sont des matières auto-colorantes qui peuvent être fixées sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances dépend de leur composition chimie [4]. Les colorants se caractérisent par leur capacité d'absorption de lumière du spectre visible (380-750 nm). Conversion Réflexion, transmission ou diffusion dues à l'absorption sélective d'énergie par un groupe particulier d'atomes chromophore. Les molécules du colorant sont des chromogènes. Plus il existe de groupes chromophores plus la volonté de donner un électron est grande, plus la couleur sera foncée [5].

De manière générale, les colorants se composent d'un assemblage de groupes chromophores, auxochromes ainsi que de structures aromatiques conjuguées (cycle benzéniques, anthracène, térylène, etc.) comme représenté dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Principaux groupe chromophores et auxochromes, classé par intensité.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxo-chromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2. Méthode de dénomination et classification

Il existe une multitude de colorants synthétiques chimiquement différents. Ces derniers sont classés par des noms de code indiquant différentes nuances ainsi que des noms de codes indiquant leur classe. Il existe de nombreux critères de classification en fonction de l'utilisation (nuances, application, qualification), Composition chimique (colorants Azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.)[6].

I.2.1. Classification

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques, etc.).[7]

I.2.1.1. Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome. [8]

➤ **Colorants à mordant**

Les plus utilisés étant les dichromates ou complexes de chrome, préférée pour la teinture de la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes. [9]

➤ **Colorants acides ou anioniques**

Ces colorants permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Souvent constitués d'un groupe chromophore et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant la solubilisation aqueuse. [10]

➤ **Colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des cations colorés utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart d'entre eux sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques (figure I.1). [9]

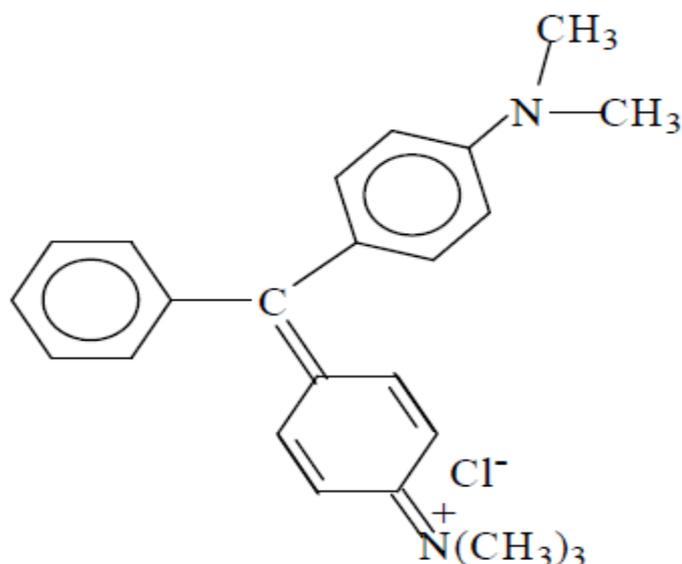


Figure I.1 : Structure d'un colorant basique.[9]

➤ Colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés, ces derniers présentent une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie.

Cette catégorie est fortement importante due à leur qualité de résistance, ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et des indigoïdes. Certains colorants de cuve sont utilisés dans les pigments de l'industrie des vernis étant donnée leur grande stabilité à la lumière (figure I.2) [11]

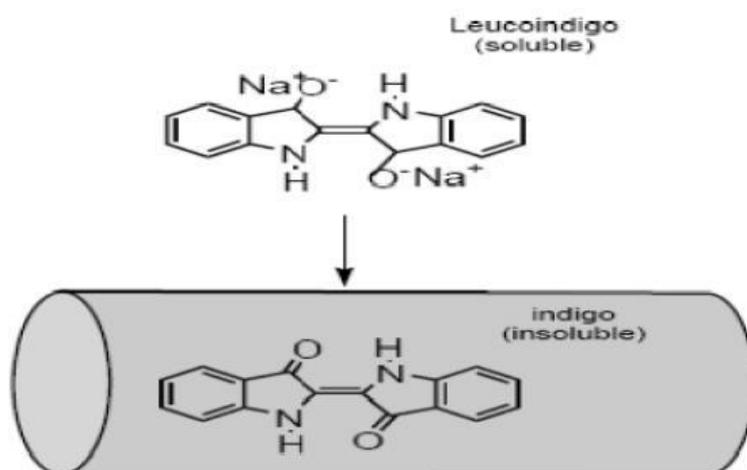


Figure I.2 : Structure moléculaire de cuve.[11]

➤ **Colorant réactifs**

Cette catégorie est constituée d'une partie colorante chromogène sur laquelle sont fixés un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente solide avec les fonctions hydroxydes de la cellulose et le NH_2 et H des polyamides, ces colorants ont la structure ci-dessous [11]

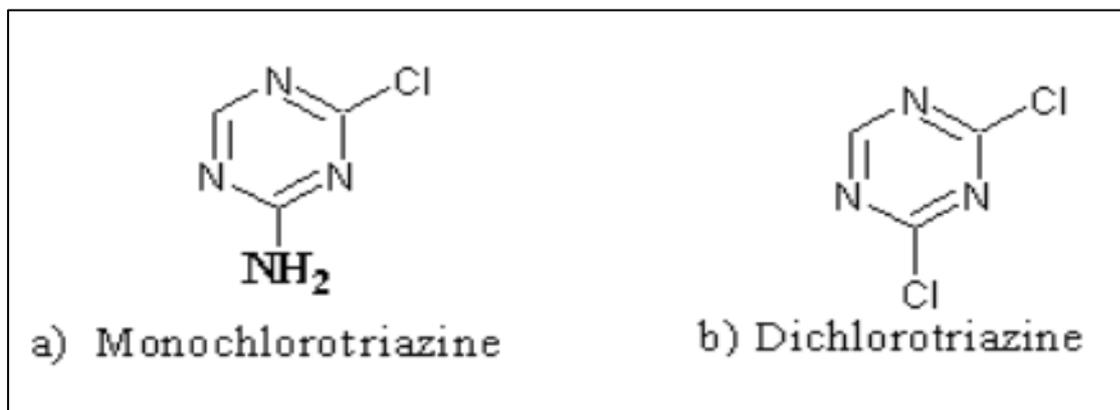


Figure I.3 : les groupes réactifs des colorants réactifs.[11]

I.2.1.2. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore :

➤ **Colorant azoïque insoluble**

Textile, alimentaire, cosmétique, Médicaments. L'industrie textile représente la plus grande partie du marché colorant. Ces composés sont caractérisés par des liaisons azoïques ($-\text{N}=\text{N}-$), deux groupes alkyle ou aryle identiques ou différents (azo symétrique et azoïque dissymétrique) [12]. Ils sont notamment cancérigènes et très résistants à la biodégradation [13].

➤ **Colorants anthraquinoniques**

Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone, l'anthraquinone constitue un chromogène très important qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH , NH_2 , NR_2 .

➤ **Colorants indigoïdes**

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel, il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.

➤ **Thiazines**

Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote, ils sont notamment d'usage dans le textile, la médecine et la pharmacie et dans le domaine de la peinture.

➤ **Xanthènes**

Composés hétérocycles de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques, ces colorants sont présents dans le textile, l'alimentaire les cosmétiques et l'impression.

➤ **Phtalocyanines**

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

➤ **Colorants triphénylméthane**

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique, cette catégorie est souvent utilisé en tant qu'indicateur de pH .

➤ **Colorants nitrés et nitrosés**

Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I.2.1.3 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile comprennent généralement des groupes Acides sulfoniques qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau et permettent molécule de colorant qui se lie ioniquement au site chargé du réseau Tissu polymère, il existe deux classifications techniques notamment les colorants naturels et les colorants synthétiques [14].

➤ **Colorant naturel**

Souvent extraits à partir de plantes (bois, fleurs, fruits), microorganismes et animaux. Aujourd'hui, l'utilisation des colorants naturels diminue notamment à cause de leur coût élevé. D'autre part, ils restent largement utilisés dans la nourriture, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques étant donné leur compatibilité avec la santé humaine.

➤ **Colorants synthétiques**

Ils dominent le marché actuel, du fait que leurs caractéristiques peuvent être adaptées avec précision à leur utilisation. Ils sont principalement synthétisés à partir de produits pétroliers contenant du benzène (toluène, naphthalène) [15]. Grâce à leur synthèse simple, ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie textile, ils possèdent une production rapide et une grande gamme de couleurs [16].

Les fabricants de matériaux de coloration ne spécifient pas leur structure mais déposent un marqueur protégé indiquant le processus de coloration et d'application. Ainsi, chaque colorant est référencé par sa couleur, sa marque et son cordon, qui permet des nuances (par exemple, le jaune 3, c. Rouge acide 266, C. BASCL BLEU 41 et C.VAT. BAT NOIR 27) Ou de leur qualité (Résistance à la lumière). La production totale de colorant est extrêmement importante par an [17, 18].

I.3. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés physiques, chimiques et biologiques:

I.3.1. Les procédés physiques

I.3.1.1. Méthodes physico-chimiques: coagulation – floculation

Ce terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimique en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de la cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques .Par

ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisés pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : Leur régénération ou réutilisation reste le seul issu mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation –coagulation.[19]

I.3.1.2. Filtration sur membrane

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.

Dans ce procédé, on distingue: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nano filtration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire.

D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran [20].

I.3.1.3. Adsorption

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique. [21]

I.3.2. Les procédés chimiques

Les méthodes d'élimination chimiques, contrairement aux méthodes physiques, sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement. Ceci dit, on distingue beaucoup de procédés chimiques, notamment les techniques d'oxydation qui sont généralement appliquées, pour le traitement des composés organiques, dits dangereux, présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [22].

I.3.3. Les procédés biologiques

Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO₂) et à la formation de molécules d'eau (H₂O), comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un, ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Cependant, bon nombre de colorants synthétiques utilisés dans le domaine textile se sont avérés résistants à la biodégradation. Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation: aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène) [23].

I.4. Utilisation de colorants

Ils peuvent être utilisés dans les domaines suivants [24]:

- ❖ Industrie textile, manteau, cuir (décoration, bâtiment, tissu à usage médical).
- ❖ Industrie plastique (pigment).
- ❖ Impression (encre, papier).
- ❖ Industrie pharmaceutique (colorant).
- ❖ Industrie cosmétique (dont coloration capillaire).
- ❖ Industrie alimentaire (colorant alimentaire).

I.5. Colorants utilisés pour l'étude

I.5.1. Le vert de malachite

Le nom "vert malachite" vient du nom du minéral carbonaté : La malachite, il est également connu sous le nom de vert d'aniline ou de vert diamant B [25].

I.5.1.1. Caractéristiques du vert de malachite

- ✓ **Formule chimique** : C₅₂H₅₄N₄O₁₂ [26]
- ✓ **Nomenclature** : triphénylméthane diamine.
- ✓ **Masse moléculaire** : 927,00 g/mol.
- ✓ **Longueur d'onde maximale** : 618 nm.
- ✓ **Aspect** : Cristaux vert foncé.

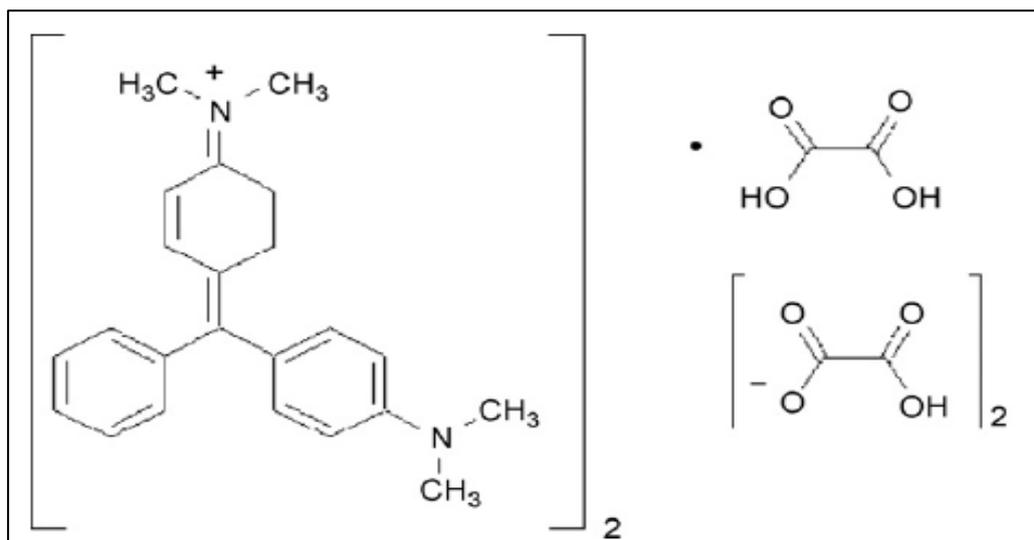


Figure I.4 : Structure chimique du vert de malachite. [26]

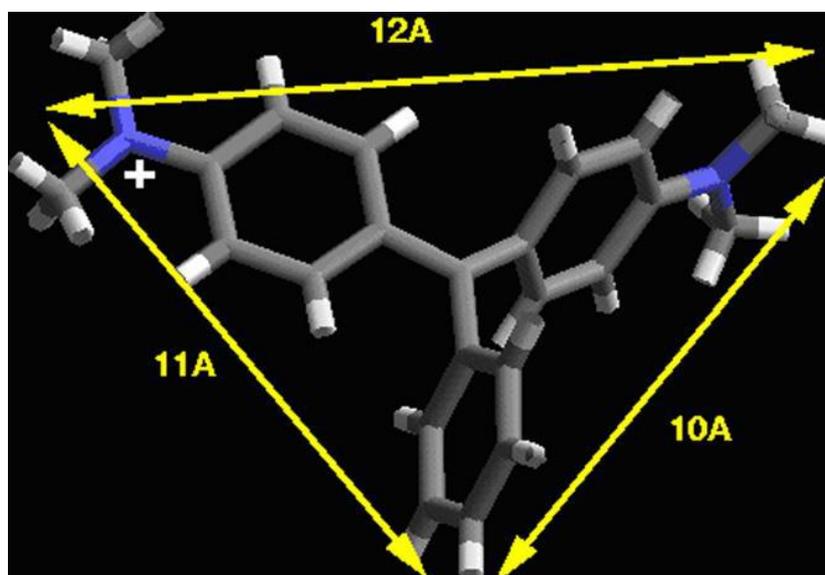


Figure I.5 : Structure moléculaire du vert de la malachite. [27]

✓ **pH** : Le vert de malachite a deux zones de courbure. L'un est en milieu très acide et l'autre en milieu très basique (pK_{a1} : 1,3, pK_{a2} : environ 12,5).

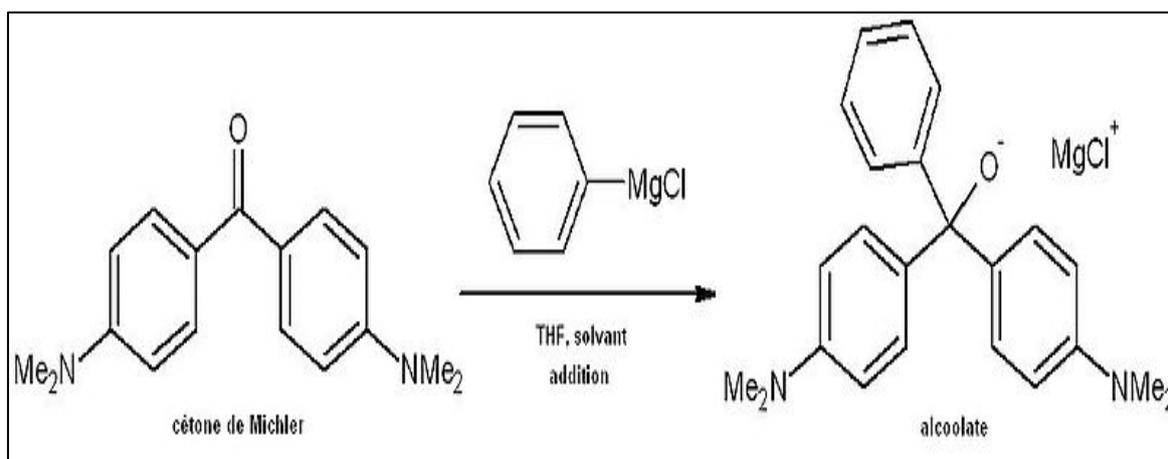
Il existe trois formes différentes identifiées par des couleurs distinctes qui aident à déterminer le pH de la solution (tableau II).

Tableau II.2 couleur du vert de malachite en fonction du pH.

Couleur du vert de malachite	Forme Acide : Jaune	Forme classique (neutre) : bleu-vert	Forme basique : incolore
Zone de virage du pH	0,2 – 1,8	11,5 – 13,2	> 13,2

I.5.1.2. Synthèse du vert de malachite

L'addition du réactif de Grignard (chlorure de phénylmagnésium C_6H_5MgCl) à la cétone de Michler (ou 4,4-bis (diméthylamino) benzophénone (Me_2NPh) $2CO$) forme un alcoolate tertiaire intermédiaire. [28]

**Figure I.6** : Formation d'un alcoolate tertiaire intermédiaire.[28]

Dans la seconde étape, l'hydrolyse en milieu acide fort (HCl 1N) produit un alcool tertiaire intermédiaire. Ce dernier se déshydrate spontanément dans le mélange réactionnel pour former des carbocations hydrosolubles stables. Le vert de malachite est stabilisé par méso-mérisme.

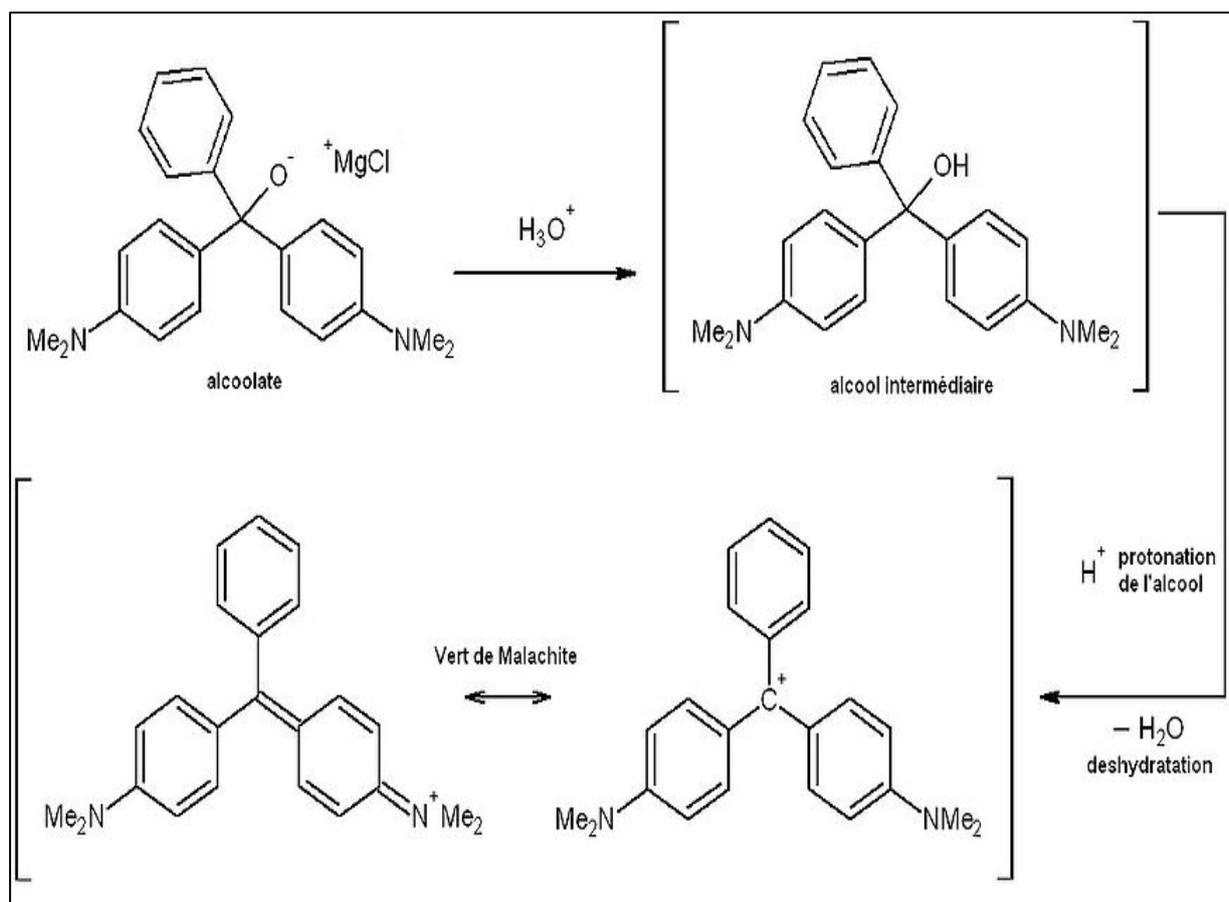


Figure I.7 : Mécanisme de synthèse du vert de malachite.[28]

I.5.1.3 Utilisations du vert de malachite

Le vert de malachite est le colorant le plus couramment utilisé pour teindre le coton, la soie, le papier, le cuir, la laine et le jute, et pour la production de peintures, d'encre et de distilleries. Il est largement employé partout dans le monde.

Fongicides et répulsifs contre les ectoparasites utilisés dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour traiter les infections bactériennes chez les poissons et les œufs de poisson [29,30]. Il est également utilisé comme suit :

- ✓ Désinfectant, mais uniquement à usage externe des plaies et des ulcères [31] ;
- ✓ Colorants alimentaires, additifs alimentaires [32] ;
- ✓ Désinfectant médical [32] ;
- ✓ Indicateur de pH coloré en chimie.

I.5.1.4. Toxicité du vert de malachite

En 1992, le Canada a rapporté des risques importants liés la santé des personnes mangeant du poisson ayant été traité à l'aide de vert de malachite, le composé a par la suite été classé dans la classe II. Cette molécule s'est avérée toxique pour les cellules humaines et pourrait avoir été responsable de la tumorigénèse dans le foie. Le vert de malachite est encore utilisé dans les pays où les lois aquacoles sont moins restrictives en raison de sa facilité de fabrication et de ses faibles coûts de synthèse. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique. Les colorants rejetés dans le milieu aquatique sans traitement inhibent le développement de la flore et de la faune aquatiques en bloquant la transmission de la lumière solaire [33].

Son ingestion est dangereuse et affecte négativement le foie, les branchies, les reins, l'intestin, les gonades et les cellules gonadotropes hypophysaires, réduisant la fertilité. En raison de la présence d'azote dans sa structure, il est dangereux et cancérigène [31].

L'inhalation de ce produit peut irriter les voies respiratoires humaines et son ingestion le tractus gastro-intestinal [31].

Le contact avec le vert de malachite provoque des rougeurs et une irritation douloureuse des yeux et de la peau [32].

Il a des propriétés difficiles à éliminer des solutions aqueuses [33].

I.1.2. Le bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est un colorant cationique qui a une grande variété d'utilisations. Il est considéré comme l'un des polluants les plus courants dans les eaux usées colorées [34]. C'est un dérivé de phénothiazine, il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydratée, dihydratée, trihydratée et pentahydratée, la plus courante étant la trihydratée. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable.

I.5.2.1. Caractéristiques du bleu de méthylène

- ✓ **La formule chimique** : $C_{16}H_{18}ClN_3S$.
- ✓ **Nomenclature** : chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénothiazin-5-ium.
- ✓ **Masse moléculaire** : 319.85g/mol.
- ✓ **La longueur d'onde maximale** : 664 nm.

- ✓ **Aspect** : Poudre vert foncé.
- ✓ **pH** : La forme acide est jaune ($\text{pH} < 6$) et la forme basique est bleue ($\text{pH} > 7,6$)

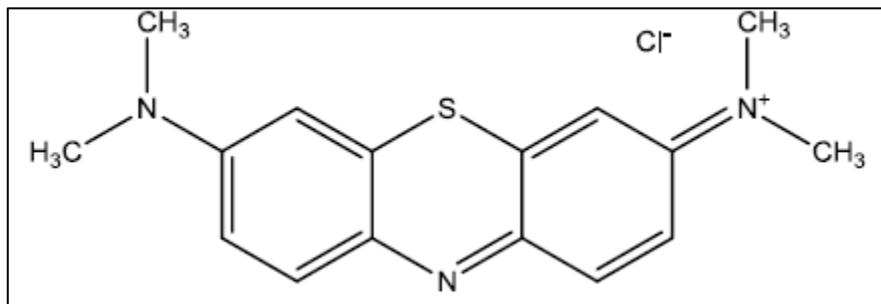


Figure I.8 : structure chimique de Bleu de Méthylène.[34]

I.5.2.2. Utilisations du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce composé :

- ✓ Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- ✓ Accélère la réduction des méthémoglobines.
- ✓ Antiseptique et antirhumatismal.
- ✓ Coloration du coton, bois, soie et papier.
- ✓ Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- ✓ Photo-sensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- ✓ Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique. [35]

I.5.2.3. Toxicité du bleu de méthylène

Il existe un danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser les 7mg/kg. Il peut notamment causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions et même une coloration de la peau si la dose est élevée. L'exposition aigue à ce produit causera :

Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.

Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.

Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains. [36]

Chapitre II: Généralités sur la photocatalyse et L'adsorption

II.1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont fait de grands progrès au cours des deux dernières décennies. Dans certains cas, il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de la lumière naturelle pour réduire la pollution et détruire les polluants, ces technologies sont donc présentées comme des technologies "vertes" typiques.

Les procédés d'oxydation avancée se définissent comme une alternative très intéressante à la décomposition des polluants organiques non biodégradables par les procédés de traitement biologique [37].

Ces techniques POA sont plus efficaces que les techniques régulières car elles permettent la destruction des contaminants plutôt que la séparation ou le changement de phase. Si la charge polluante est trop importante ou le débit trop conséquent pour une minéralisation complète (récupération de CO_2 , H_2O et composés inorganiques), les polluants sont néanmoins décomposés en composés moins toxiques et concentrés au maximum [38]. Cependant, ces procédés sont réservés aux contaminants non biodégradables car ils sont plus coûteux à exploiter qu'un traitement biologique. En effet, l'inconvénient de ces techniques est qu'elles consomment des quantités relativement importantes de réactifs et qu'elles sont très coûteuses si utilisées pour traiter des eaux usées sur-concentrées, ce qui les rend inappropriées. Le processus d'oxydation avancé repose sur la production et l'utilisation du puissant radical hydroxyle oxydant (OH^\bullet). Ces radicaux oxydants peu sélectifs peuvent décomposer toutes sortes de polluants, les OH^\bullet sont formés par clivage homolytique de liaisons covalentes ; les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [39].

Cette caractéristique confère aux radicaux OH^\bullet un caractère fortement polaire ce qui les rend très réactifs vis à vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Parmi les POA, peuvent être identifiés les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés photocatalytiques en phase homogène ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Dans le présent travail, la photocatalyse hétérogène est abordée comme méthode d'élimination des polluants organiques.

II.2. La photocatalyse hétérogène

Cette technique met en jeu la lumière comme moyen d'activation du catalyseur, plus généralement on peut définir le concept de photocatalyse à travers les réactions dites photo-catalytiques induites par l'absorption de photons par un photocatalyseur [40].

Les applications dans le domaine de la détoxification photocatalytique sont aujourd'hui nombreuses, multiples études ont montré l'efficacité du procédé pour des familles très différentes de composés organiques comme les phénols, les colorants, les pesticides, les hydrocarbures saturés ou insaturés.

On sait qu'il existe deux principaux types d'action catalytique, selon le type de catalyseur. La catalyse homogène dans laquelle le réactif et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (généralement liquide) et catalyse hétérogène dans laquelle le catalyseur est souvent sous forme solide et le réactif sous forme gazeuse ou liquide. Par conséquent, la réaction chimique a lieu à la surface du catalyseur. Ce qui implique que le réactif doit d'abord être adsorbé sur sa surface.

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans laquelle la source d'énergie nécessaire pour activer la réaction n'est autre que la lumière.

L'action photocatalytique hétérogène est définie comme le changement (accélération) de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible lorsqu'elle est exposée à la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur. Les photocatalyseurs sont généralement détectés en plus petites quantités que les réactifs car ils ne doivent pas être consommés par la réaction et rester inchangés en fin de réaction [41].

Un photocatalyseur est un semi-conducteur de type oxyde ou sulfure qui peut absorber des photons dont l'énergie est supérieure à sa bande passante interdite ($h\nu \geq E_g$).

Certains oxydes métalliques peuvent être utilisés comme catalyseurs. B. ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS en sont de bons exemples.

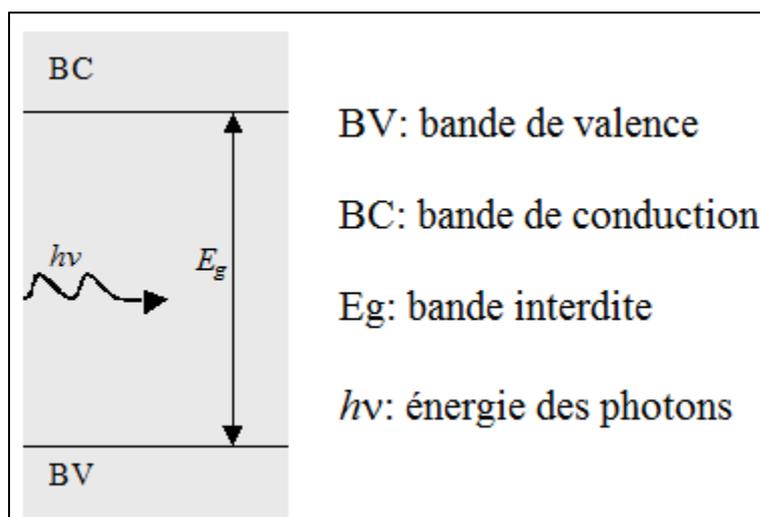


Figure II.1 : Absorption de photon par un semi-conducteur (SC). [41]

Comme d'autres processus de catalyse hétérogène, le processus de photocatalyse hétérogène peut être réalisé en cinq étapes indépendantes [42].

- a. Diffusion des contaminants du liquide à l'interface du catalyseur.
- b. Adsorption sur le catalyseur.
- c. Réaction redox en surface.
- d. Désorption des produits de réaction.
- e. Diffusion des produits dans des milieux liquides (phase homogène) [43].

II.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'irradiation d'un semi-conducteur avec des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie dans la bande interdite. Cela déplace les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant des trous d'électrons appelés trous dans la bande de valence, créant une paire électron/trou (Fig. II.2). Ces deux porteurs (électrons et trous) peuvent soit se recombiner pour dégager de la chaleur, soit se séparer et réagir avec les espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur.

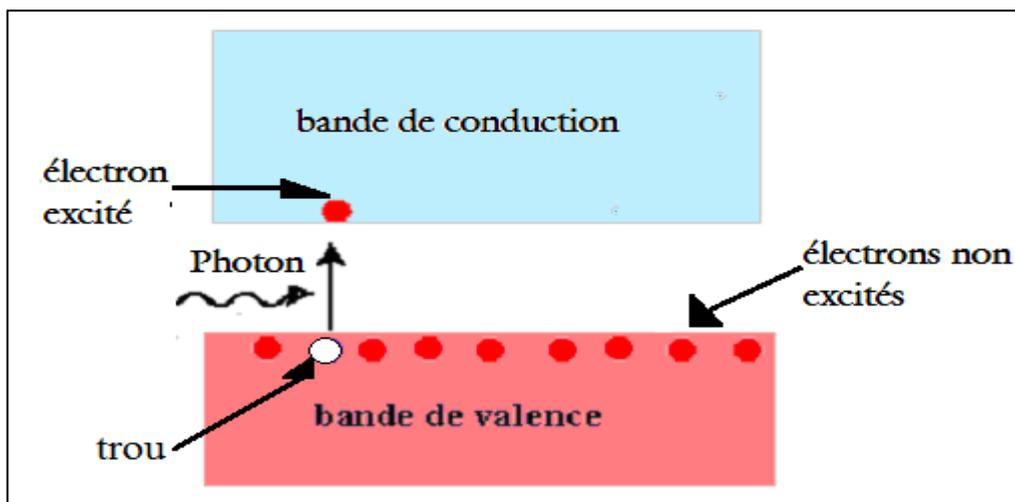


Figure II.2 : Interaction entre lumière et semi-conducteur (SC). [42]

Dans la phase liquide, le catalyseur est mis en suspension dans des réactifs pour former une suspension colloïdale. Après la séparation de la paire (électron-trou), l'électron et le trou se déplacent à la surface du photocatalyseur, permettant l'activation de la réaction d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées. En effet, les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et le produit organique R adsorbé à la surface des semi-conducteurs pour former OH^\bullet et R^\bullet . Les électrons réagissent avec des accepteurs tels que O_2 pour former le radical super-oxydé $O_2^{\bullet-}$, qui à son tour forme H_2O_2 .

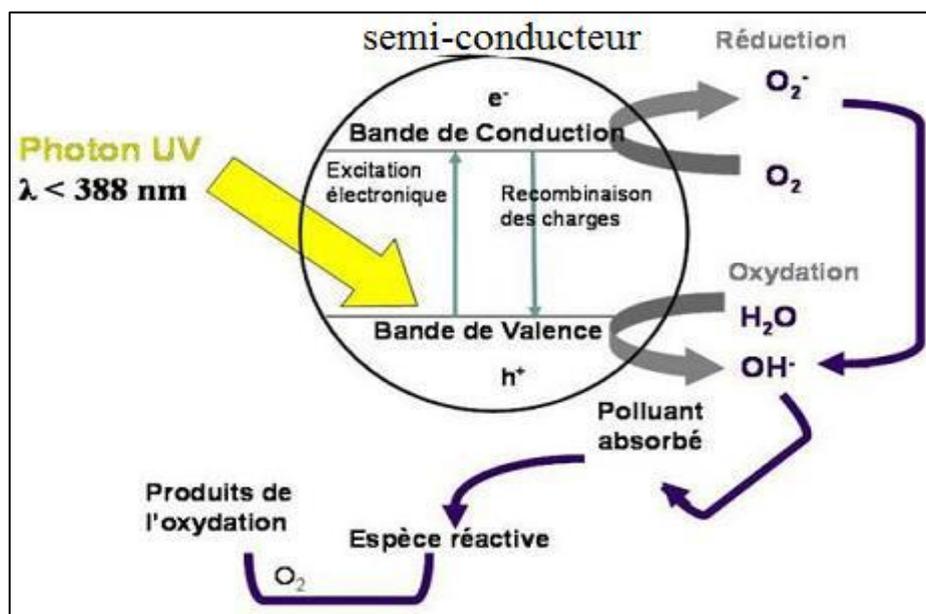
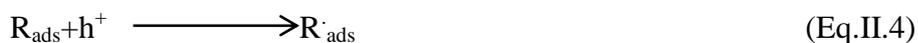
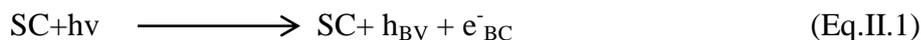
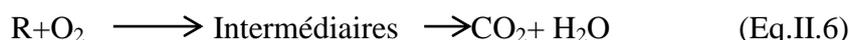


Figure II.3 : Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (SC). [43].

Le principe de la photocatalyse peut s'illustrer également par les équations suivantes :

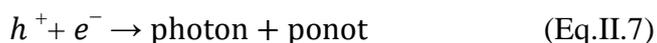


En résumé la photodégradation de la molécule organique R ou du radical correspondant R_{ads} peut s'effectuer selon cette succession de réaction.



Cependant, seules certaines de ces paires (électrons/trous) sont effectivement utilisées dans des procédés où la formation de radicaux libres peut conduire à la décomposition de contaminants.

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons adaptés, la plupart de ces espèces se recombinent selon cette réaction et émettent de l'énergie sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons).



Par conséquent, la recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode.

II.2.2. Aspects cinétiques du photocatalyseur

Les photocatalyseurs aident dans le monde entier à accélérer les réactions thermodynamiquement possibles. Dans la photocatalyse hétérogène, il y a cinq étapes consécutives conduisant à la décomposition des molécules organiques.

- Transfert de contaminants d'une phase liquide à la surface du photocatalyseur.
- Adsorption des contaminants à la surface du photocatalyseur.
- Réaction en phases d'adsorption.
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert du produit de la surface du photocatalyseur vers la solution. Le phénomène d'adsorption/désorption joue un rôle très important dans la dynamique des photocatalyseurs. Cependant, les réactions photochimiques ne sont qu'une étape dans l'ensemble du processus de photocatalyse hétérogène. C'est-à-dire qu'il est complété par le transport de l'extrait et du produit.

II.2.3. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse

En plus des paramètres liés aux caractéristiques du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...), Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de la réaction photocatalytique :

II.2.3.1. Effet de la masse de catalyseur

Dans tous les cas étudiés (catalyseur en suspension ou catalyseur fixé), la vitesse de réaction photocatalytique est fortement dépendante de la masse du catalyseur. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse n'est plus dépendante de la masse de ce catalyseur. Limites correspondant à une adsorption complète des photons [44–45]. La masse optimale du catalyseur est fonction de la forme du photoréacteur utilisé et des conditions expérimentales. Par conséquent, la surface et la taille du catalyseur jouent un rôle très important dans le système photocatalytique. Aussi, à partir d'une certaine masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est irradiée par des rayons ultraviolets. Au-delà de cette quantité, une partie de la surface photosensible peut être masquée par l'effet écran des particules adjacentes [46].

II.2.3.2. Effet de la concentration initiale des colorants

Le processus photocatalytique dépend également de la concentration initiale du composé. Si la concentration initiale est trop élevée, le catalyseur peut devenir saturé et la formation de radicaux hydroxyles peut être inhibée. Parmi les modèles utilisés pour modéliser l'adsorption de divers colorants sur le catalyseur figure le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [47]. En utilisant ce modèle, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des colorants saturera la surface du photocatalyseur.

II.2.3.2. Effet de l'intensité de flux lumineux

La vitesse de réaction photocatalytique dépend nécessairement de l'intensité de la source lumineuse. Marat et al. [48] montre qu'il existe une relation proportionnelle entre la vitesse de réaction et le faisceau lumineux. A faible luminosité, la vitesse initiale augmente linéairement lorsque le flux de photons traverse le photoréacteur (réaction de premier ordre). Au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse change en fonction du carré de la vitesse du flux Φ . L'augmentation du flux de photons favorise la recombinaison des paires électron/trou sans affecter la cinétique [49-50]. Cette conclusion a été confirmée par plusieurs études [51-52]. Avec l'énergie solaire, environ 5% de cette énergie peut exciter le catalyseur des réactions

photocatalytiques [53], et l'énergie solaire restante ne contribue qu'à l'élévation de température de la solution.

II.3. Avantages de la photocatalyse et ses applications

Les photocatalyseurs présentent de nombreux avantages par rapport aux techniques couramment utilisées pour traiter l'eau et l'air. Ils peuvent fonctionner à température ambiante, ne nécessitent pas l'ajout de produits chimiques oxydants et permettent l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel sous certaines conditions. Concernant l'application des photocatalyseurs, il existe de nombreux exemples d'applications environnementales. L'utilisation de photocatalyseur pour traiter l'eau et l'air est une technique très prometteuse qui a fait l'objet de nombreuses recherches. Cette technique semble convenir aussi bien à une utilisation intérieure qu'extérieure dans des locaux fermés comme la désodorisation et la désinfection.

- ✓ Purification de l'air.
- ✓ Élimination des odeurs.
- ✓ Protection de l'environnement urbain, en particulier dans les zones des rues et des bâtiments. D'autres secteurs ont déjà annoncé des marchés qui promettent un immense potentiel technologique pour les procédés photocatalytiques.
- ✓ Limiter la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- ✓ Épuration de l'eau.
- ✓ Décontamination des eaux de rinçage des installations agricoles ou industrielles.
- ✓ Décoloration des eaux usées aqueuses colorées de l'industrie textile.

La figure ci-dessous regroupe diverses applications utilisant l'oxyde de titane comme photocatalyseur.

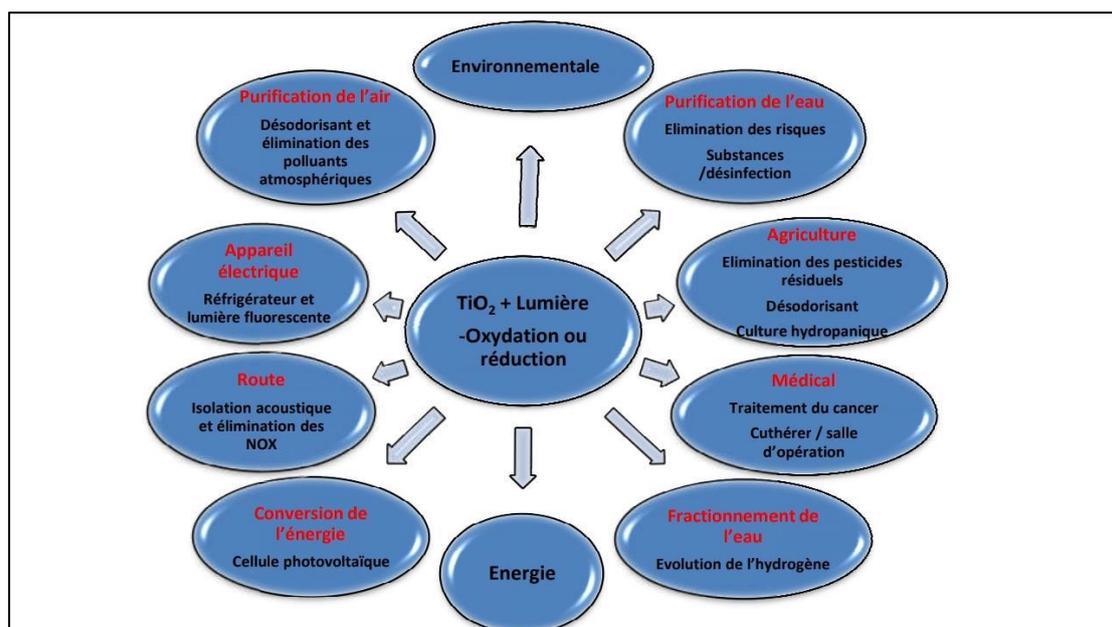


Figure II.4 : Domaines d'application de la photocatalyse. [53]

II.4. Matériaux à propriétés photocatalytique

Les catalyseurs utilisés dans le domaine de photocatalyse sont souvent des oxydes et sulfures métalliques (de type semi-conducteur comme TiO₂, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, Delafossites ABO₂, perovskites ABO₃, Spinelles AB₂O₄ etc).

II.4.1. Généralité sur les oxydes TiO₂

II.4.1.1. Les propriétés générales

L'oxyde de titane TiO₂ est le semi-conducteur le plus étudié pour les applications environnementales. Jusqu'à présent, il semble que les solides photo-actifs aient fourni les meilleurs résultats pour la photolyse des contaminants à la fois en phase liquide et en phase gazeuse. La stabilité dans diverses conditions expérimentales, la résistance à la corrosion chimique, le faible coût et la capacité de fonctionner à température et pression ambiantes sont les atouts de ce matériau. Cependant, il présente des inconvénients majeurs tels que la courte durée de vie des paires électron-trou et la faible capacité d'adsorption des composants organiques. Cependant, l'utilisation technique généralisée du photocatalyseur TiO₂ est entravée par le gap (3,2 eV pour TiO₂ anatase), qui nécessite de la lumière UV ($\lambda \leq 388$ nm) pour activer le photocatalyseur. Le soleil est une riche source de photons, mais la part de lumière UV est très faible (~ 5 %) par rapport à la lumière visible (45 %). Un processus efficace qui déplace la réponse optique active du TiO₂ de la gamme spectrale UV vers la gamme visible permet à ce matériau d'acquiescer une efficacité photocatalytique solaire élevée

[54]. En effet, des efforts ont été faits à cet égard. Il est donc logique de doper le TiO_2 avec divers métaux précieux ou de transition.

II.4.1.2. Caractéristiques cristallines

Le TiO_2 peut être cristallisé en trois polymorphes différents, anatase (tétragonal), rutile (tétragonal) et brookite (orthorhombique). L'anatase se trouve être la forme la plus active du TiO_2 [55]. C'est un polymorphe qui est stable dans la gamme basse. Bien qu'il s'agisse d'une température, il redevient rutile à une température supérieure à (500, 600) °C. Ou La taille des noyaux clés pour la formation du rutile est estimée à environ 4050 nm [56].

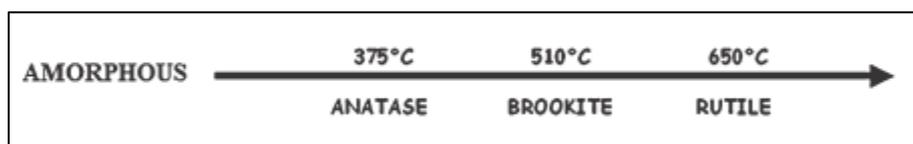


Figure II.5: Transition de phase de l'oxyde de titane [57].

Diverses structures cristallines du matériau TiO_2 sont présentées Dans la Figure II.6. Seules les phases anatase et rutile sont techniquement intéressantes. Parmi elles deux structures, l'atome de titane est entouré de 6 atomes d'oxygène dont chacun est entouré de trois atomes de titane.

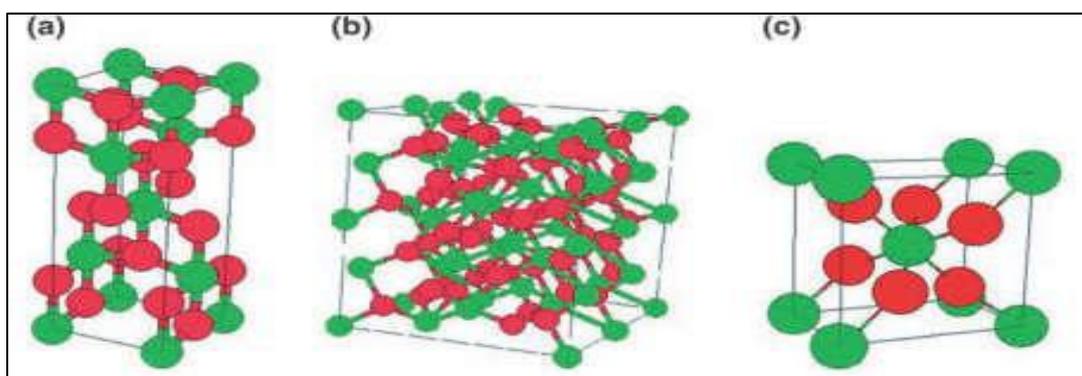


Figure II.6 : Structures cristallographiques de TiO_2 (Ti en vert, O en rouge) (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile [57]. 2.

II.5. Les zéolithes

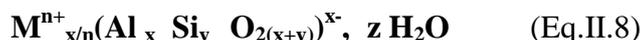
Les solides microporeux cristallisés représentent une grande famille de composés minéraux aux propriétés uniques qui correspondent à des concepts structuraux communs et conduisent à des applications industrielles importantes. Aujourd'hui, il existe de nombreuses variétés de ce type de matériau, dont le plus important est la zéolithe. On trouvera ci-après l'historique des

zéolithes, leurs mécanismes de synthèse et de formation, et en particulier les principales utilisations des zéolithes et de la zéolithe.

II.5.1. Historique et avancées majeures

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés dont la charpente tridimensionnelle régulière résulte de l'enchaînement de TO_4 tétraédrique. Où T est l'élément central du tétraèdre, et chaque atome d'oxygène est commun aux deux tétraèdres [57]. Sous forme d'élément trivalent tel que le silicium ou l'aluminium. La séquence de ces tétraèdres (SiO_4 et AlO_4) accordés par des atomes d'oxygène forme des sous-unités. Ces unités de base sont ensuite assemblées en un réseau 3D en répétant les mêmes blocs [58]. Cette structure cristalline permet d'accéder à la surface du cristal. La porosité du canal varie de 0,4 à 0,8 nm selon la zéolithe (les dimensions de la cage peuvent être supérieures à 1 nm). Ces dimensions entrent dans la catégorie des solides microporeux. L'IUPAC définit les matériaux microporeux comme des matériaux dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å. Le remplacement de Si par Al produit une charge négative. Ces charges négatives nécessitent la présence de cations, et la neutralité électrique est garantie par la présence de cations compensateurs (alcali, alcalino-terreux) dans les canaux et cavités. La structure ainsi définie et le rapport silicium sur aluminium (Si/Al) sont caractéristiques de chaque type de zéolithe.

Les formules chimiques de ces solides sont :



Où

M désigne un cation de valence n, généralement un cation alcalin ou alcalino-terreux,

x est le nombre d'atomes d'aluminium, ($x/y > 1$),

y est le nombre d'atomes de silicium,

z est le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après chauffage du solide.

La définition des zéolithes n'est plus restreinte aujourd'hui aux seuls solides aluminosilicique, elle est élargie aux composés microporeux purement siliciques, mais aussi substitués par d'autres éléments tels que des trivalents (Al, Fe, B etc.) ou tétravalents (Ge, Ti, etc.). Leur structure peut être obtenue par l'assemblage d'unités secondaires de construction ou SBU ("Secondary Building Units"), les unités primaires de construction étant bien sûr les tétraèdres TO_4 . La même SBU peut être à la base de la construction de plusieurs types de

zéolithes (Figure II.7). Le nombre de SBU répertorié est passé de 16 en 1996 à 20 actuellement. Parmi ces SBU, plusieurs ont été identifiés en solution par spectroscopie RMN de ^{29}Si . [59]

L'histoire des zéolithes commence en 1756, lorsque le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt a observé que certains minéraux bouillent lorsqu'ils sont chauffés à la flamme d'un chalumeau [60]. Après cela, elle a été nommée « zéolite », du grec ζέω (zeô) ou ζεῖν (zein) : « bouillir » et λίθος (lithos) : « la pierre ». Les zéolithes sont piégées dans les musées de minéralogie depuis près de 200 ans en raison de leur beauté, et seuls les géologues et minéralogistes s'intéressent à ces minéraux que l'on trouve principalement dans les zones volcaniques (Fig. II.7).



Figure II.7 : Trois zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite), la Tschernichite (au milieu) et la Stilbite (à gauche). [61]

II.5.2. Principales applications de la zéolithe

Les propriétés des zéolithes sont étroitement liées à leur chimie de masse et de surface, ainsi qu'à la forme de leur système poreux. Ces matériaux ont une grande surface spécifique (certains atteignant $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), une forme et une structure de pores bien définies, et une surface spécifique (en particulier l'acidité). Ces propriétés rendent la zéolithe efficace dans de nombreuses applications. Par conséquent, ils sont largement utilisés comme échangeurs de cations, adsorbants, tamis moléculaires pour la séparation, ou comme catalyseurs et supports de catalyseur.

La structure et la composition des zéolithes leur confèrent des propriétés particulières :

- Acidité.
- Adsorption.
- Echange d'ions.

II.5.3. Les caractéristiques de la zéolithe

II.5.3.1. Caractéristiques d'échange d'ions

La présence d'aluminium dans la charpente en substitution du silicium induit une charge négative. Les cations compensant la charge négative de la charpente des zéolithes sont le plus souvent des cations alcalins, alcalino-terreux, ammonium ou ammonium quaternaire, le cation minéral le plus fréquemment utilisé étant le sodium. La présence de ces cations qui peuvent donner lieu à un échange réversible dans la structure des zéolithes, leur confère des propriétés d'échangeurs d'ions remarquables. [62]

II.5.3.2. Caractéristiques d'acidité

Les propriétés acido-basiques des zéolithes sont d'une importance principale en catalyse. L'acidité d'une zéolithe peut se caractériser par trois points : le nombre de sites acides, leur type et leur force. La force des sites est difficile à mesurer, elle peut être mesurée en étudiant l'interaction de molécules sondes avec le site acide et dépend notamment du type de site et du nombre d'aluminium en plus proche voisin. Il est vrai que des sites acides trop proches.

II.5.3.3. Caractéristiques d'adsorption

A l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se retrouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de tailles inférieures à la dimension des pores sans détruire la structure. C'est toutefois la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélectives de molécules organiques qui a provoqué l'essor des travaux sur les zéolithes. Les propriétés adsorbantes des zéolithes sont essentiellement dues à trois facteurs :

- Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules jusque dans les cavités.
- La taille des pores est importante aussi, par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.
- L'existence d'un puissant champ électrique au sein des cavités de la structure de la zéolithe, dû à la présence des cations, et d'où il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires (H_2O , NH_3) est polarisable (CO_2 , hydrocarbures).

II.6. Zéolithes et photocatalyse

II.6.1. Modifications du TiO₂

La structure anatase du TiO₂ reste le photocatalyseur le plus efficace pour l'activation des UVA. Cependant, l'avenir du photocatalyseur en tant que processus efficace de traitement des eaux usées dans les politiques de développement durable nécessite que les universités et l'industrie relèvent de nombreux défis. Par conséquent, un nombre important de recherches sur les photocatalyseurs impliquent actuellement le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques visant à améliorer les performances des procédés, que ce soit dans des applications en phase gazeuse, en phase liquide ou au niveau de la surface. De nombreuses pistes sont explorées, incluant notamment des modifications morphologiques, électroniques et chimiques. Prenons l'utilisation comme exemple. Composites de type TiO₂ / WO₃, TiO₂ / MoO₃, et TiO₂ / ZrO₂ [63]. Certains d'entre eux incluent le couplage avec d'autres semi-conducteurs. Les métaux précieux (Au, Ag, Pt, Rh...) sont déposés sur TiO₂. Cela s'explique par le mécanisme photoélectrochimique par lequel les électrons générés par l'irradiation UV du semi-conducteur TiO₂ se déplacent vers les particules métalliques à la surface du TiO₂.

Si cela est pratique, il est possible d'améliorer la séparation des charges photogénérées, ce qui peut améliorer les performances photocatalytiques.

- Des hétéroatomes de type métaux de transition cationiques ou anioniques, [64] carbone, azote, soufre, [65, 66, 67, 68,69], comme éléments qui dopent le TiO₂, notamment pour améliorer l'absorption dans le visible.
- Les adsorbants tels que la silice et le charbon actif, et les matériaux méso ou microporeux tels que les zéolithes [70, 71, 72, 73, 74, 75] sont les principes de la capacité à adsorber les contaminants et à disperser le TiO₂.

La liaison du TiO₂ et de la zéolite peut être réalisée de différentes manières. C'est-à-dire qu'il se mélange mécaniquement sous forme de zéolithe substituée et synthétise du TiO₂ directement à la surface de la zéolithe. Quelques exemples et l'utilisation de la zéolithe dans les milieux commerciaux sont présentés ci-dessous.

II.6.2. Composites TiO₂ supporté sur zéolithe

La préparation de photocatalyseurs de type TiO₂ supporté sur zéolithe, obtenus par synthèse directe de TiO₂ sur zéolithe, est issue de la préparation de composite résultant d'un mélange mécanique avec des particules de TiO₂ commerciales ou précristallisées.

Chen et al. [76] mentionne que la zéolithe ZSM5 est incorporée dans un sol de TiO₂ lors de la synthèse sol-gel en milieu acide en utilisant du tétraisopropoxyde de titane comme précurseur dilué avec de l'éthanol en présence d'acide nitrique. Le TiO₂ est cristallisé à 450°C. Les auteurs utilisent la décomposition photocatalytique du phénol et du benzène en phase liquide avec activation UVA. Mais notent que ce catalyseur n'offre pas les avantages qu'ils souhaitaient. En fait, ils ont observé une formation accrue de dimères et d'oligomères dérivés du phénol, ce qui est malheureusement dû à la durée de vie accrue des intermédiaires radicalaires phydroxybenzyle piégés dans la zéolite. Ils identifient que les zéolithes peuvent jouer un rôle bénéfique en raison de leur capacité à catalyser la formation à froid de l'espèce photocatalytiquement active H₂O₂.

II.7. L'adsorption

Ce procédé représente aujourd'hui une des technologies les plus utilisées, que ce soit pour la dépollution mais aussi pour la purification dans des domaines très variés, telles que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, applications environnementales et enfin applications pharmaceutiques.

II.7.1. Définition

L'adsorption constitue un phénomène de surface qui implique que des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des adsorbants selon divers procédés plus ou moins intenses.

C'est un phénomène spontané qui se produit pour réduire la tension superficielle d'une surface. Il joue un rôle majeur dans le développement de nombreuses réactions hétérogènes. L'adsorption est employée pour le piégeage des molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ainsi que pour récupérer des éléments précieux tels que les petites particules d'or dans liquide [77].

Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorptions telles que la nature du milieu environnant, le type d'adsorption, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on dénombre deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [78-79].

II.7.2. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.7.2.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. La physisorption se caractérise par une énergie d'adsorption faible, résultant des forces de Van Der Waals. La

molécule adsorbée se fixe sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [80].

II.7.2.2. L'adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimio-sorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et elle est favorisée par les températures élevées. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [80].

II.7.3. Applications de l'adsorption

Les applications sont multiples. On cite à titre d'exemple :

- Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les gouttes et odeurs résiduelles ;
- La décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc ;
- La décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales ou animales ;
- L'élimination de polluant dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires ;
- Purification de divers produits pétroliers ;
- Elimination des métaux lourds. [80,81]

II.7.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

- Surface spécifique
- Polarité
- PH
- Porosité
- Nature de l'adsorbat
- Température

II.7.5. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion

des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

1. Transfert de masse externe (diffusion externe), elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) de la solution vers la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne), elle a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface, pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

II.7.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration en solution de l'adsorbat à l'équilibre. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq.II.9})$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en mg/l ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution en mg/l ;

m : masse de l'adsorbant en g ;

qe : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en mg/g à l'équilibre ;

V : volume de la solution (L)

II.7.6.1. Classification des isothermes d'adsorption (Classification de Giles)

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La figure II.8 présente cette classification.

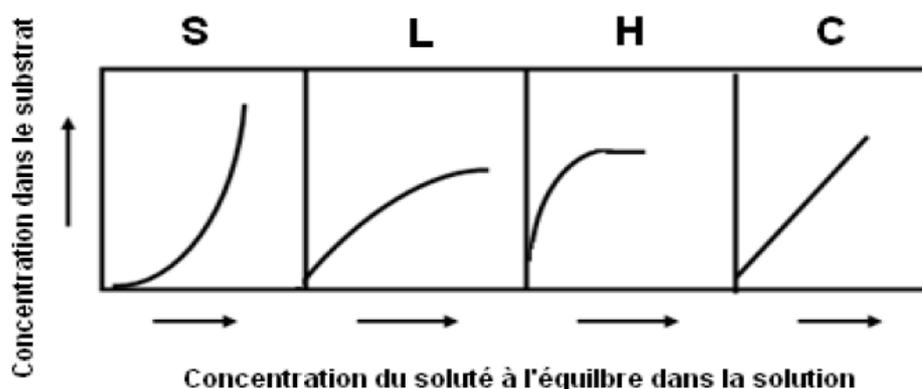


Figure II.8: Classification des isothermes d'adsorption de Giles.

➤ **Type S**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

➤ **Type L**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

➤ **Type H**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

➤ **Type C**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage. [82]

Chapitre III: Matériel et méthodes

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité de l'université d'Akli Mohand Oulhadj BOUIRA.

Ce chapitre est basé sur l'étude réalisée concernant l'élimination des deux colorants cationiques avec différents photocatalyseurs, les produits chimiques utilisés lors de la préparation des solutions des colorants ainsi que tout le matériel utilisé au niveau de laboratoire.

III.1. Petit matériel

- Becher
- Erlenmeyer
- Fiole jaugée
- Verre de montre
- Spatule
- Entonnoir
- Pipette
- Flacon
- Thermomètre
- Tubes à essai
- Creusets
- Micropipette
- Filtre membranaire
- Montage de filtration Buchner
- Barreaux magnétiques

III.2. Produits utilisés

- Bleu de méthylène
- Vert de malachite
- TiO_2
- Zéolithe
- Ethanol

III.3. Appareillage

- Un spectrophotomètre UV visible de model Agilent Technologies Cary60UV-Vis
- Une plaque agitatrice magnétique
- Un pH mètre Metler Toledo
- Une Centrifugeuse de la marque (ROTOFLX 32 A)
- Une balance de la marque (OHAUS)
- Une étuve de la marque (memmert et du modèle 100 .800)
- Four (Nabertherm 30-3000 °C).

III.4. Les méthodes de préparation

III.4.1. Les méthodes par imprégnation

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation.

Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- Le séchage du solide imprégné.
- La calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Il faut dans la mesure du possible éviter :

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal),
- Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple),
- Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

III.4.2. Les semi-conducteurs

Le dioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus couramment utilisé en raison de sa teneur élevée et de son efficacité. Dans notre étude, la structure cristalline est composée d'anatase (70%) et de rutile (30%) (Dans la fiche technique). La surface spécifique est de $50\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. La densité est de $3,85\text{g}/\text{cm}^3$. Il est non poreux et a un diamètre moyen de particules

de 30 nm. La bande interdite de l'anatase est d'environ 3,2 eV, Elle correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale de 390 nm.

- Dioxyde de titane Millennium Thiona PC50.
- Dioxyde de titane Millennium Tiona PC100.
- Dioxyde de titane Millennium Thiona PC105.
- Dioxyde de titane Millenium Tiona PC500.

III.4.3. Préparation d'un semi-conducteur TiO_2 supporté par la zéolithe

On pèse 6g de zéolithe et on les introduits dans un bécher de 250ml, 0.6g d'oxyde de titane (TiO_2) sont pesés et y sont ajoutés suivi de 120ml d'éthanol, la solution est ensuite soumise à une agitation pour atteindre l'homogénéité (passage préalable dans le sonicateur durant 20 min), suivi d'une agitation durant 4h. La solution est ensuite plongée dans un bain marie à (60-80°C) jusqu'à évaporation complète de l'éthanol et l'obtention d'une phase solide. Cette dernière est placée dans un creusé séchée à 110 C° pendant 1h, après le séchage, enfin le produit subit une calcination à 450°C durant 6h.

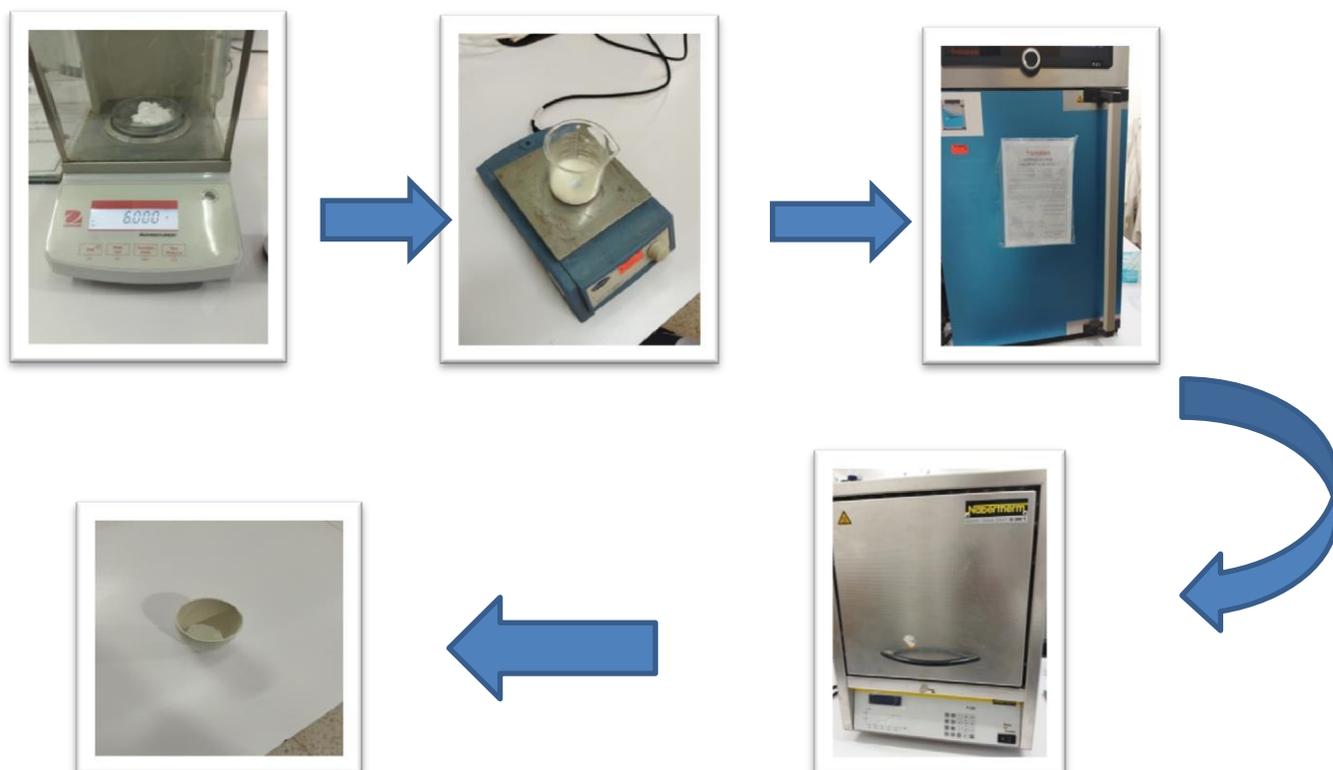


Figure III.1:schéma de préparation de synthèse de TiO_2 Zéolithe.

III.5. Tests photocatalytiques

Les tests de photocatalyse ont été réalisés à température ambiante, dans un réacteur de 1L contenant une solution aqueuse des colorants (vert de malachite (VM) et bleu de méthylène (BM) à différentes concentrations (VM 35 et 25 mg/l et BM 17.2 et 8.6 mg/l). La concentration du TiO_2 et TiO_2 supporté par la zéolithe dans la suspension a été variée. La suspension (TiO_2 +zéolithe+colorant) a été agitée dans l'obscurité pour le VM pendant 210 min et pour le BM durant 110min. L'éclairage du système réactionnel était assuré en plaçant une lampe dans le réacteur, la source de lumière UV était une lampe germicide (Philips PL-S 9W). La dégradation photocatalytique du VM et BM a été surveillée en prélevant environ 3ml de la suspension du réacteur, à des intervalles de temps régulier (pour la cinétique à chaque 5min et pour la photocatalyse à chaque 10min). Les échantillons de solution recueillis ont été centrifugés et les concentrations résiduelles du VM et BM contrôlée par Spectrophotométrie UV-visible.

L'étendue de la dégradation ε photocatalytique des colorants a été évaluée à partir de l'équation

$$\text{suivant : } \varepsilon = ((C_0 - C) / C_0) * 100 \quad (\text{Eq.III.1})$$

Où

C_0 la concentration initiale

C concentration après irradiation

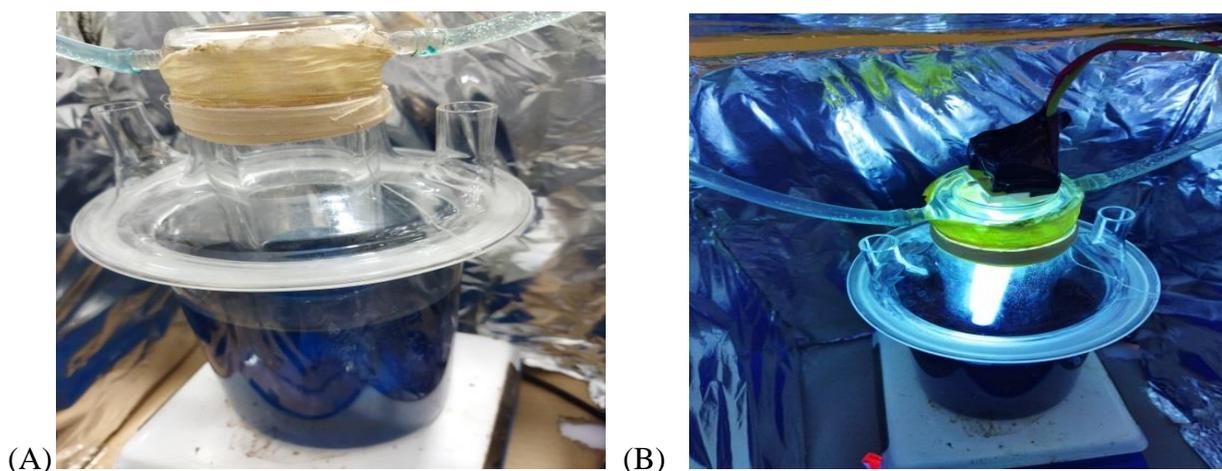


Figure III.2 : Montages (A) d'adsorption et (B) de photocatalyse .

III.6. Caractérisation optique par spectrophotométrie UV-Visible

Les méthodes de caractérisation optique sont très précises et sont souvent des outils analytiques non destructifs. Le principe repose sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et le matériau analysé [83]. Parmi ces méthodes figurent la spectrophotométrie visible et absorbant les UV. Ces méthodes analytiques sont intéressantes car elles permettent de travailler avec de petites quantités de matière et ne détruisent pas l'échantillon.

III.6.1. Spectrophotometrie UV-VISIBLE

Les régions de spectrophotométrie sont généralement distinguées selon l'intervalle de longueur d'onde " λ " auquel les mesures sont effectuées. On distingue les gammes suivantes : UV-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé le spectrophotomètre spectrophotomètre UV visible de model Agilent Technologies Cary60UV-Vis (Fig. III.3). Le principe de fonctionnement est représenté sur la (Fig.III.3), et une courbe montrant l'évolution est tracée. Transmission UV-Plot (%) en fonction des longueurs d'onde dans le visible et le proche infrarouge (190-1100 nm). En évaluant ces courbes, des propriétés optiques telles que les seuils d'absorption de la lumière et le "gap E_g ", le coefficient d'absorption " $\alpha = (1 / l) * \ln(100 / T (\%))$ " [84] peuvent être déterminés. Nous avons également suivi les changements dans le spectre UV-visible des colorants (VM) pendant la photolyse et obtenu la cinétique de décomposition.

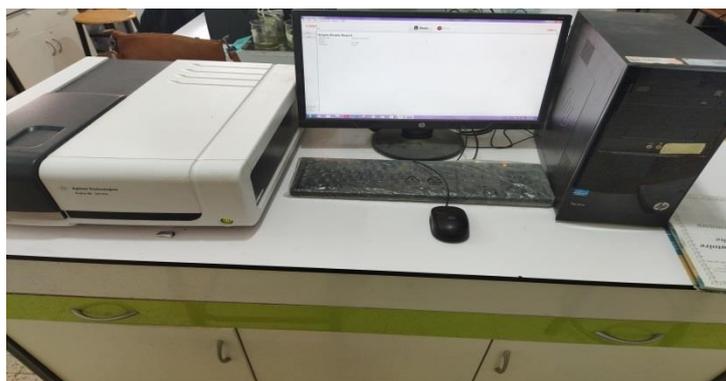


Figure III.3 : Photo du spectrophotomètre UV visible de model Agilent Technologies Cary60UV-Vis.

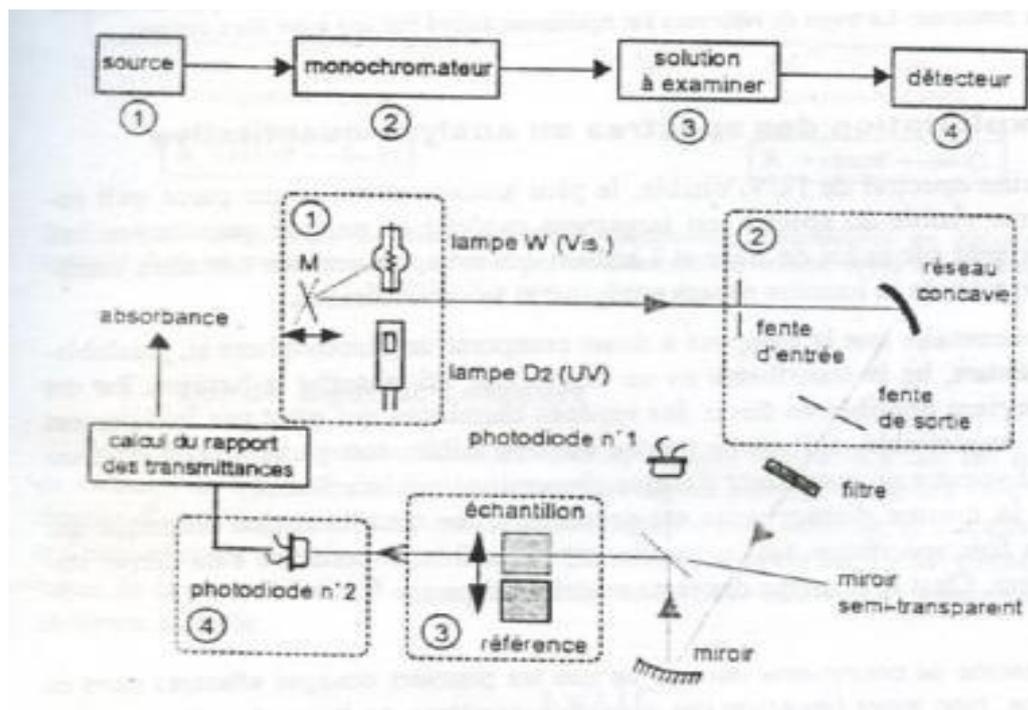


Figure III.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre simple faisceau [84].

III.6.2. L'étalonnage

La procédure consiste à préparer un ensemble de solutions avec des concentrations bien définies, qui seront par la suite analysées par spectrophotométrie, permettant ainsi de tracer une courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance (A) à la longueur d'onde d'absorbance maximale en fonction de la concentration initiale C . La courbe d'étalonnage du colorant (VM et BM) est tracée en fonction de la concentration (C) à partir de la mesure de l'absorbance de la solution VM. L'utilité de ces courbes réside dans la mesure la concentration de la solution à partir de l'absorbance.

L'absorption du rayonnement transmis est donnée par la loi de Beer-Lambert liquide (Equation III.2).

$$A_{\lambda} = A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq.III.2}).$$

Où :

A_{λ} : absorbance de la solution à la longueur d'onde λ .

C : concentration de l'espèce absorbante (concentration de la solution) en (M).

l : trajet optique ou la longueur de l'échantillon en (cm).

ϵ_λ : coefficient d'extinction molaire (M-1.cm-1). C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données où ϵ dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant.

III.6.3. Coefficient d'absorption

Le spectre résultant reflète le changement de transmission en fonction de la longueur d'onde (nm) en pourcentage. Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si l'épaisseur de couche (d) est connue, le coefficient d'absorption (α) peut être déterminé en fonction de la longueur d'onde selon la loi de Beer-Lambert

$$T=e^{-\alpha d} \quad (\text{Eq.III.3}).$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par l'équation III.4 :

$$\alpha= (1/d)*\ln (100/T\%) \quad (\text{Eq.III.4}).$$

Où :

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Connaissant l'épaisseur de la couche d, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie

III.6.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La Spectroscopie Infra est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, Le rayonnement infrarouge aura pour effet de provoquer diverses vibrations de liaison chimique et de modifier les distances interatomiques et lier les angles normaux. Nous distinguons deux modes vibration :

- Vibrations d'élongation (étirement), appelées vibrations de valence. ils arrivent Lorsque deux atomes sont périodiquement approchés ou séparés le long de leur axe commun. Ces vibrations sont généralement observées dans le domaine de l'énergie haute.
- La vibration de déformation (flexion) correspond à la modification de l'angle association. Il y a quatre vibrations possibles (sway, clip, sway et twist) [84].



Figure III.5 : Appareillage d'une Infrarouge IR (JASCO FT/IR-4200).

III.6.5. Filtration sur membrane

C'est une filtration qui s'opère à l'aide d'une membrane semi-perméable avec une taille de pores plus réduites que le diamètre des contaminants. Cette technique est largement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer. La microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration ou Osmose inverse sont des types de filtration membranaire.

Dans le cas des matières colloïdales telles que les colorants dispersés et les colorants de cuve, Elle se fait par microfiltration à l'aide d'une membrane tamisante [20].



Figure III.6: Filter membranaire 0.45µm.



Chapitre IV: Résultats et discussions

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption et la photocatalyse de la verte malachite et du bleu de méthylène comme polluants organiques, sur TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-Zeo}$, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption et de la photocatalyse ainsi que la détermination de leurs cinétiques.

IV.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge nous renseigne sur les caractéristiques structurales des zéolithes, en particulier des tétraèdres TO_4 (T= Si ou Al). Elle permet d'identifier les phases cristallines et de suivre l'avancement de la cristallisation. En outre, elle offre l'avantage de pouvoir étudier les phases amorphes.

IV.1.1. La Zéolite pure

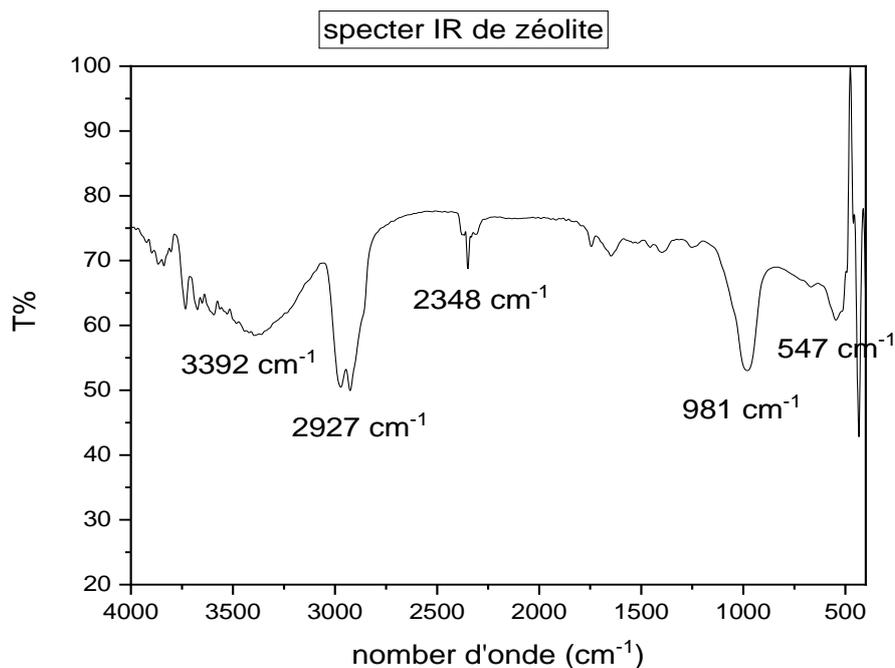


Figure IV.1 : Spectre IR de la zéolite.

Tableau IV.1 : Interprétation des pics de zéolite.

Pics (cm^{-1})	Interprétation
400- 550	Al-OH
900-1100	Si-O
2150-2250	Diffraction de l'eau adsorbée
2900-3100	C-H tétraгонаle
3200-3800	Elongation d'eau

Les vibrations internes aux tétraèdres de la charpente aluminosilicique sont représentées par quatre bandes d'adsorption dont la plus intense se situe entre $2900-3100 \text{ cm}^{-1}$, les autres bandes se situant entre $400-550 \text{ cm}^{-1}$ et $900-1100 \text{ cm}^{-1}$, et enfin une bande très large à $3200-3900 \text{ cm}^{-1}$.

IV.1.2. Le dioxyde de titane (TiO_2)

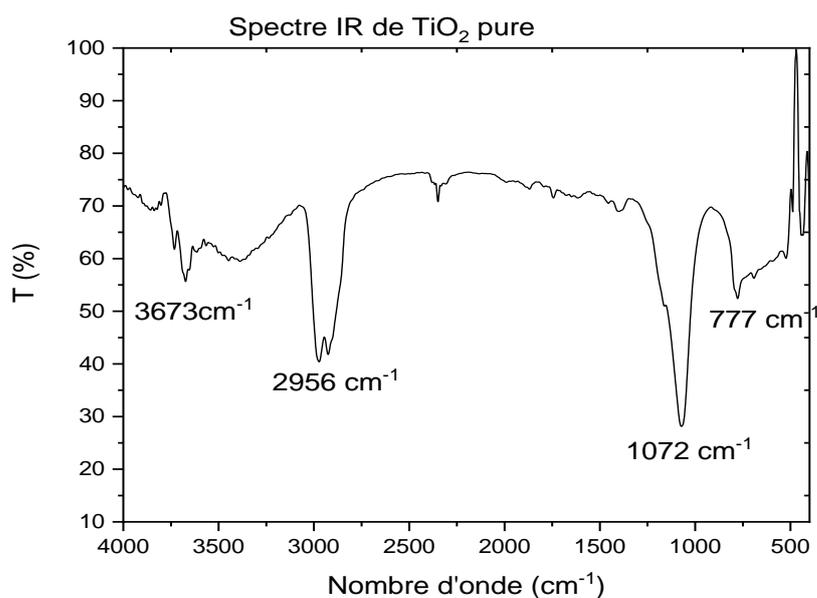
**Figure IV.2** : Spectre IR du TiO_2 pur.

Tableau IV.2 : Interprétation des pics de TiO₂.

Pics (cm ⁻¹)	Interprétation
500-800	Ti-O-Ti
1000-1150	C=O
2800-3050	CO ₂
3550-3800	O-H libre

On observe dans la gamme IR du photocatalyseur (TiO₂) qu'il y a quatre bandes principales d'adsorption, une bande très intense à 1000-1150 et 2800-3050 cm⁻¹ ainsi que deux larges bandes à 3550-3800 cm⁻¹ et 500-800 cm⁻¹ relatives aux O-H libres et au Ti-O-Ti respectivement.

IV.1.3. Le dioxyde de Titane supporté sur la zéolithe

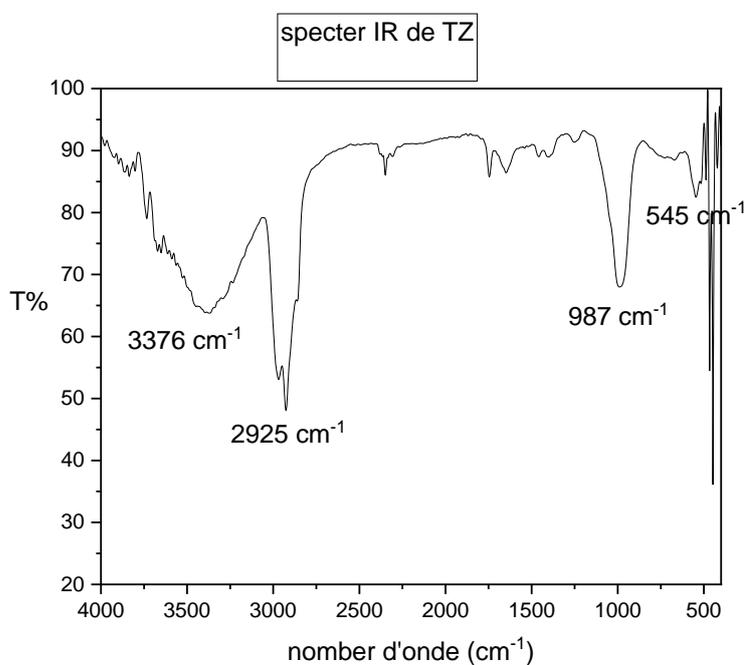
**Figure IV.3** : Spectre IR du TiO₂ supporté sur la zéolithe.

Tableau IV.3 : Interprétation des pics du TiO₂ supporté sur la zéolithe.

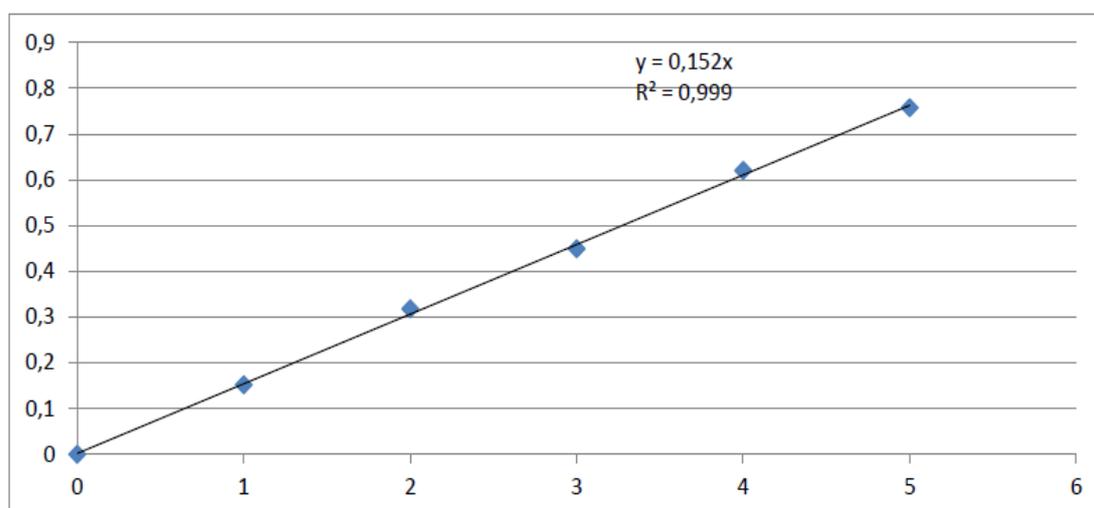
<i>Pic (cm⁻¹)</i>	<i>Interprétation</i>
450-550	C-I
950-1100	Ti-O
2800-3050	C-H
3100-3650	O-H

Selon la figure (IV.3) on observe dans la gamme IR du semi-conducteur (TiO₂.ZEO) qu'il existe quatre bandes d'adsorption, une très intense à 450-550 cm⁻¹ correspondante au C-I, une bande à 950-1100 cm⁻¹ relative au Ti-O, 2800-3050 cm⁻¹ représentant les C-H et une enfin une large bande à 3100-3650 cm⁻¹ attribuée aux O-H.

IV.2. Caractérisation des colorants

IV.2.1. Etalonnage de solutions

IV.2.1.1. Vert de Malachite

**Figure IV .4 :** Courbe d'étalonnage du Vert de malachite à 618 nm (pH=4.25).

(Equation de la courbe : $y=0.152x$ avec un coefficient de régression $R^2=0,999$).

IV.2.1.2. Bleu de Méthylène

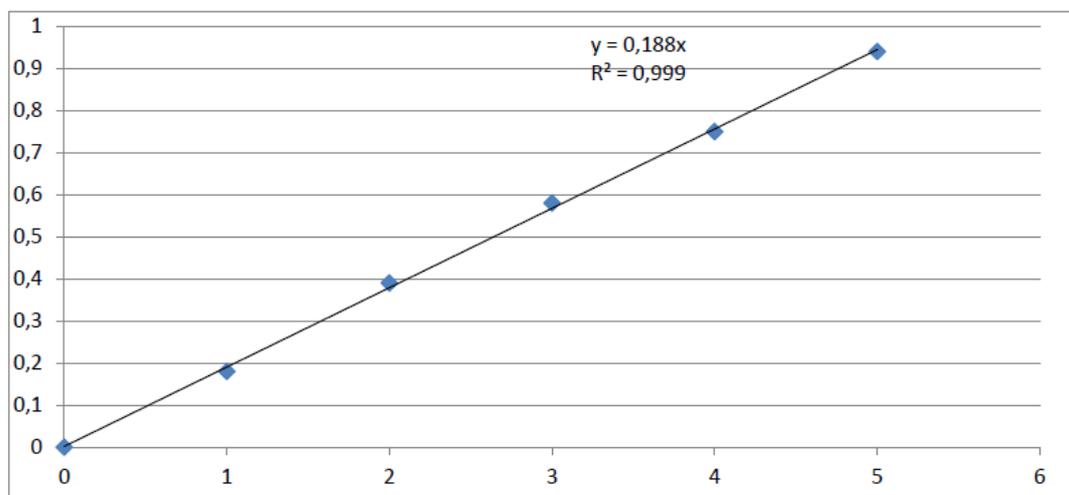


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à 664 nm (pH=6.5).

(Equation de la courbe : $y=0.188x$ avec un coefficient de régression $R^2=0,999$)

Les équations des droites donnant l'absorbance en fonction des concentrations pour le vert de malachite sont de $A=0.152C$ et $A = 0.188C$ pour le bleu de méthylène, tels que le A est l'absorbance et le C est la concentration, avec un coefficient de régression qui est égal à 0.999 pour les deux colorants.

Les résultats obtenus sont considérés comme un bon ajustement linéaire, ces équations sont utilisées pour calculer la concentration des solutions données (Céq en mg/L).

IV.3. Résultats des essais d'adsorption

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du vert de malachite et du bleu de méthylène sur TiO_2 pure et TiO_2 supporté sur la zéolithe, la préparation de l'adsorbant et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce matériau, différents paramètres ont été étudiés.

IV.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Afin de modéliser la cinétique de la dégradation photocatalytique des deux colorants BM et VM, il est impératif d'écarter le phénomène d'adsorption lors des essais de la dégradation des colorants, pour cela il est indispensable de déterminer le temps d'équilibre du colorant sur le matériau photocatalytique et d'étudier la cinétique de la photocatalyse au-delà du temps d'équilibre.

On doit donc déterminer le temps d'équilibre d'adsorption pour savoir le temps de démarrage du phénomène de photocatalyse.

IV.3.1.1. Bleu de Méthylène (BM)

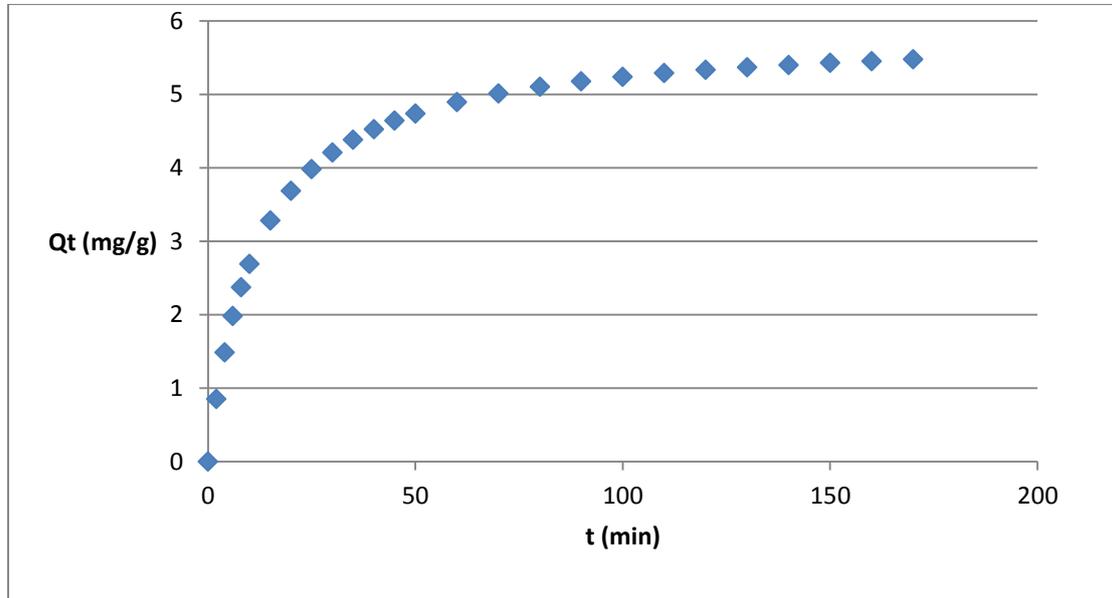


Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption du BM : [BM]= 8.6 g/L ; Ti-Zeo= 0.5 g/l.

D'après cette figure nous constatons que le temps d'équilibre de l'adsorption du BM est de 120 min. A ce temps-là, la capacité d'adsorption calculée est de 5.5 mg/g.

IV.3.1.2. Vert de malachite (VM)

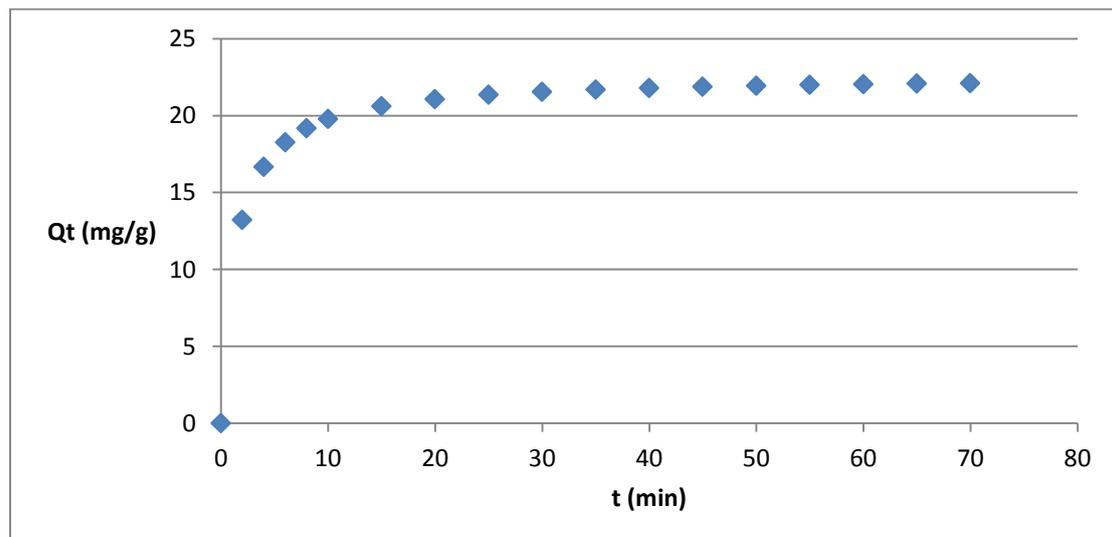


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption du VM : [VM] = 25 mg/L ; Ti-Zeo=0.5g/L.

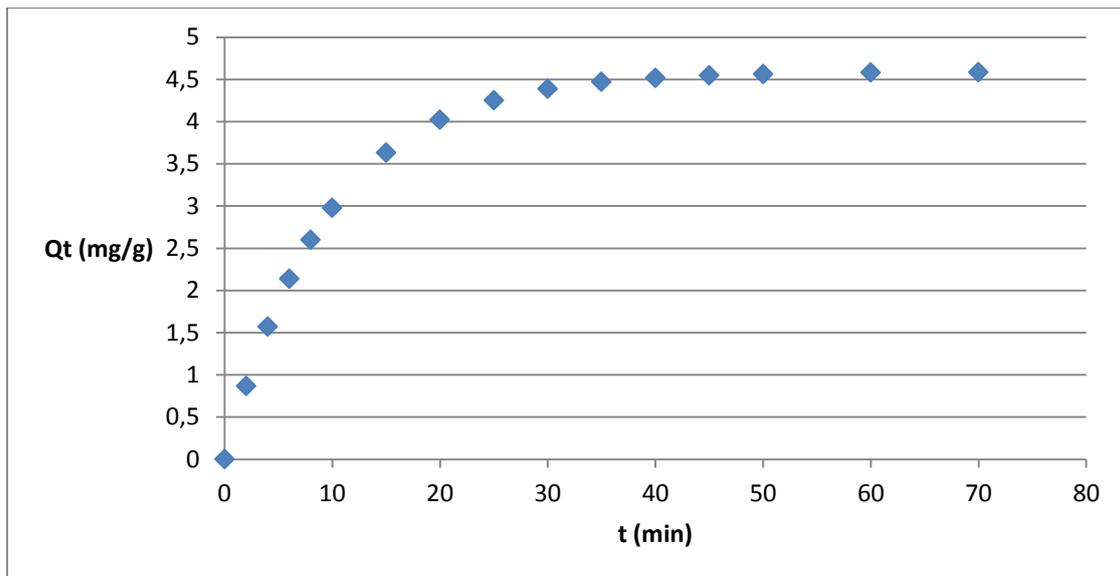


Figure IV.8: Cinétique d'adsorption de VM : [VM]= 25 mg/L ; TI= 1g/L.

Selon les figures ci-dessus, à concentration du VM à 25 mg/l on constate que le temps d'équilibre d'adsorption du TiO_2 pure (1g) et du TiO_2 supporté sur la zéolithe (0.5g) à différentes masse est égal à 40 min, la capacité d'adsorption obtenue au bout de 40 min concernant le TiO_2 pur et le TiO_2 supporté sur la zéolithe sont de 4.6 mg/l et 22.5 mg/l respectivement.

IV.4. Cinétique de dégradation du colorant par la photocatalyse

IV.4.1. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

La cinétique de dégradation photocatalytique de nombreux composés organiques à été modélisée par l'équation de **Langmuir-Hinshelwood**.

Son modèle décrit une cinétique de premier ordre de la forme différentielle suivante:

$$V = -\frac{dc}{dt} = KC \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Où

V est la vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l.min).

k est la constante cinétique de dégradation (min⁻¹).

C est la concentration du soluté (mg/l).

t est le temps de la réaction (min).

La forme intégrale de cette équation avec les conditions aux limites : $t=0$, $C=C_0$ donne l'équation suivante :

$$\ln(C/C_0) = -k \cdot t \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Le traçage de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à K .

La compilation des résultats expérimentaux de l'étude cinétique par rapport à ce modèle est donnée dans les figures c'est a dire.

Les résultats obtenus sont montrés dans les figures c'est a dire.

IV.5. Cinétique de dégradation du BM par la photocatalyse

IV.5.1. Blue de méthylène [BM]= 8.6 mg/l

Etude de l'effet de la masse et de la qualité (Ti ou Ti-Zéolite) du catalyseur sur la cinétique photocatalytique de la colorant BM à concentration 8.6 mg/l.

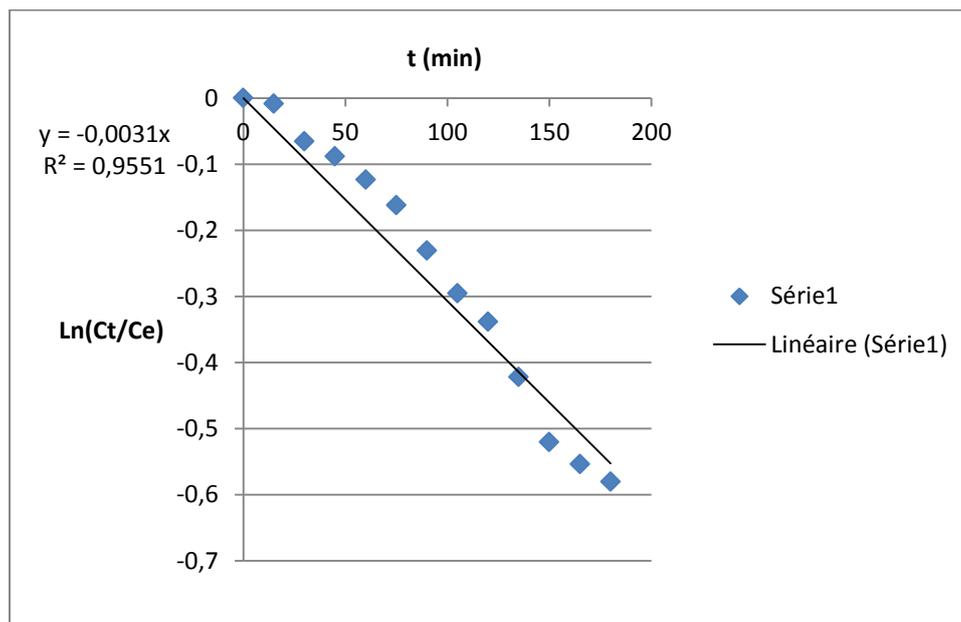


Figure IV.9: Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; Ti = 0.5 g/L.

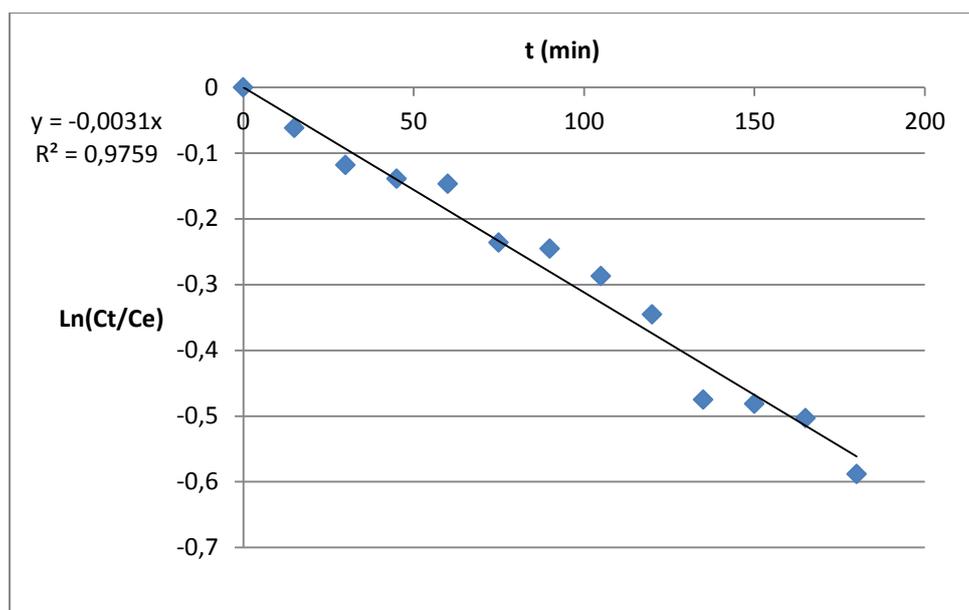


Figure IV.10: Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; Ti = 1 g/L.

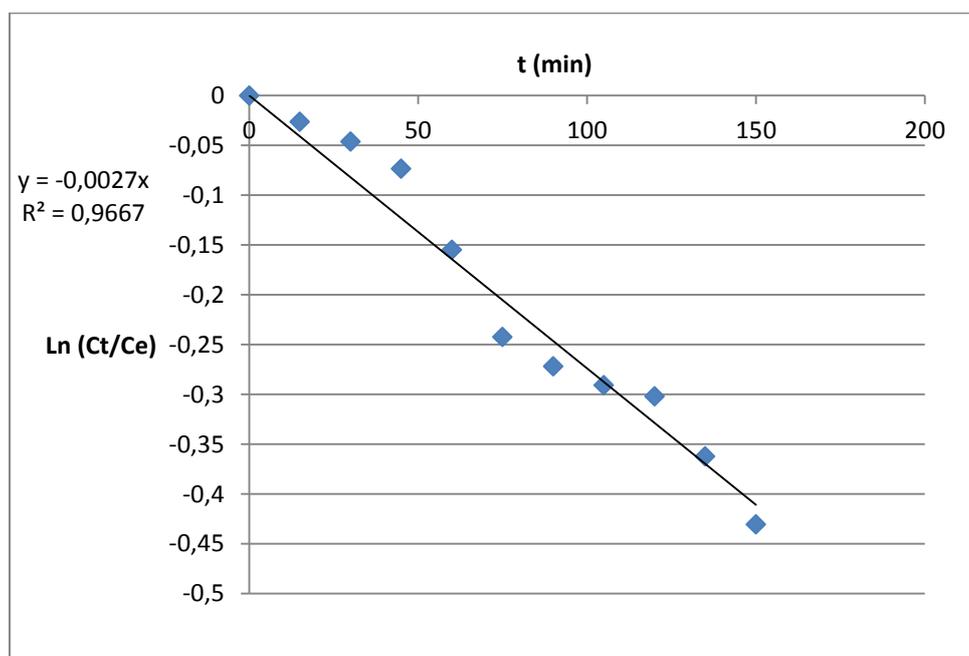


Figure IV.11 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; Ti-Zeo = 0.5 g/L.

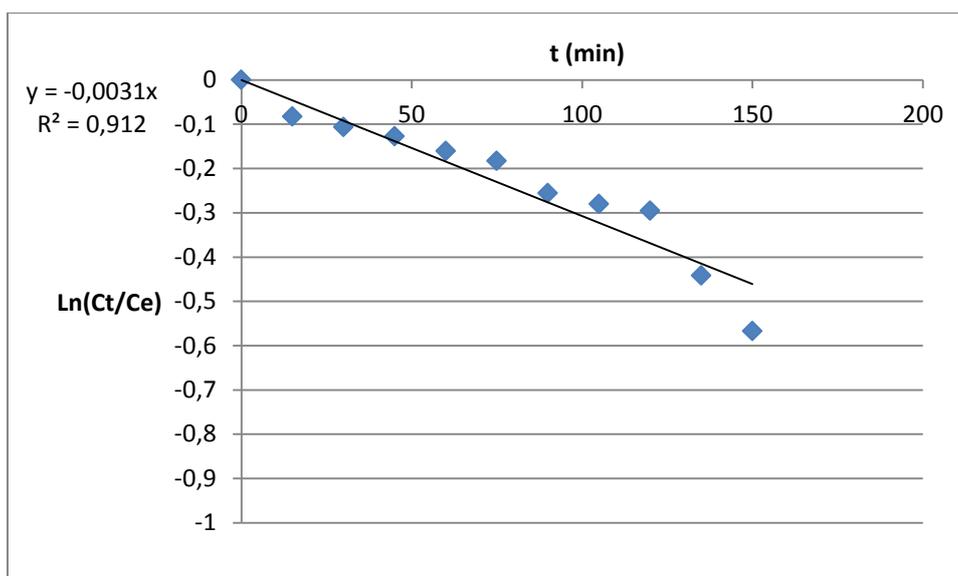


Figure IV.12: Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 8.6 ; Ti-Zeo= 1 g/L.

Parmi les 4 graphes on remarque le spectre du TiO_2 et TiO_2 support sur la zéolithe (1 g) qui ont l'élimination du BM (8.6mg/l) la plus efficace que l'autre quantité (0.5g) de matériaux.

On remarque aussi l'élimination de BM par Ti-Zeo est plus efficace que TiO_2 pure.

IV.5.2. Bleu de méthylène 17.2 mg/l

Etude de l'effet de la masse et de la qualité (Ti ou Ti-Zéo) du catalyseur sur la cinétique photocatalytique de la colorant BM à concentration 17.2 mg/l.

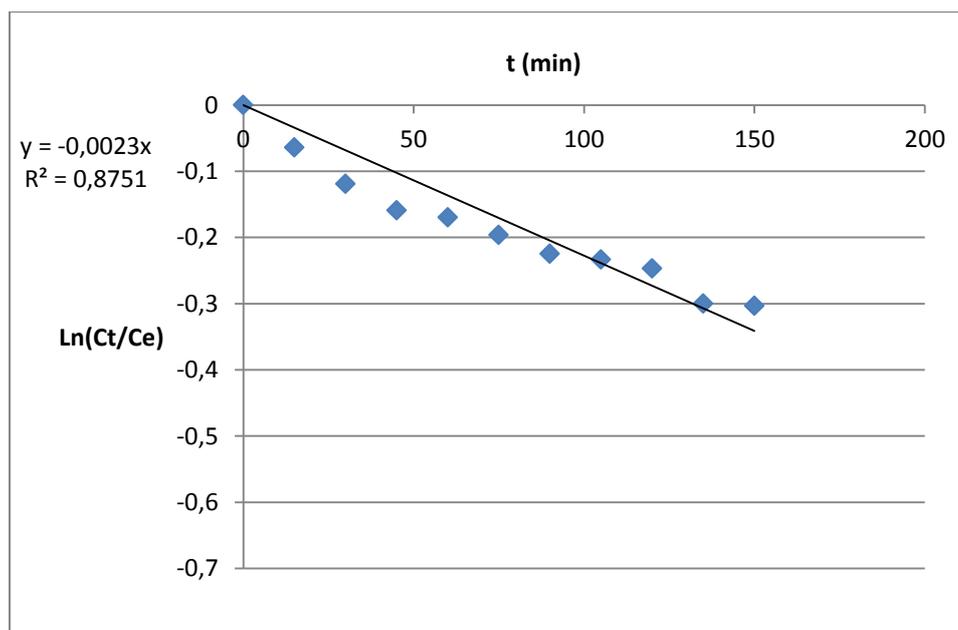


Figure IV.13 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; Ti = 0.5 g/L.

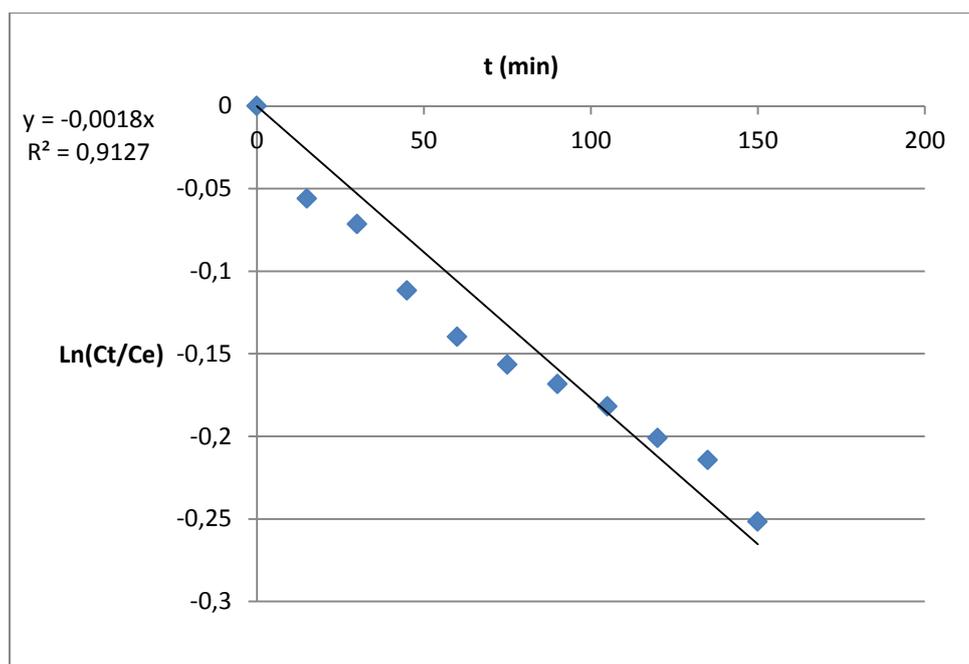


Figure IV.14: Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; Ti = 1g/L.

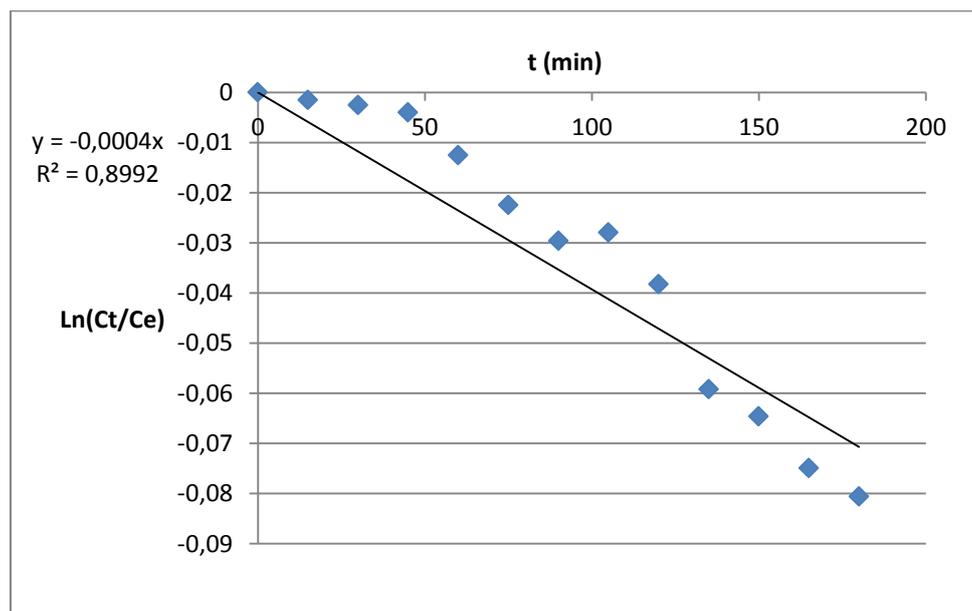


Figure IV.15 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; Ti-Zeo = 0.5 g/L.

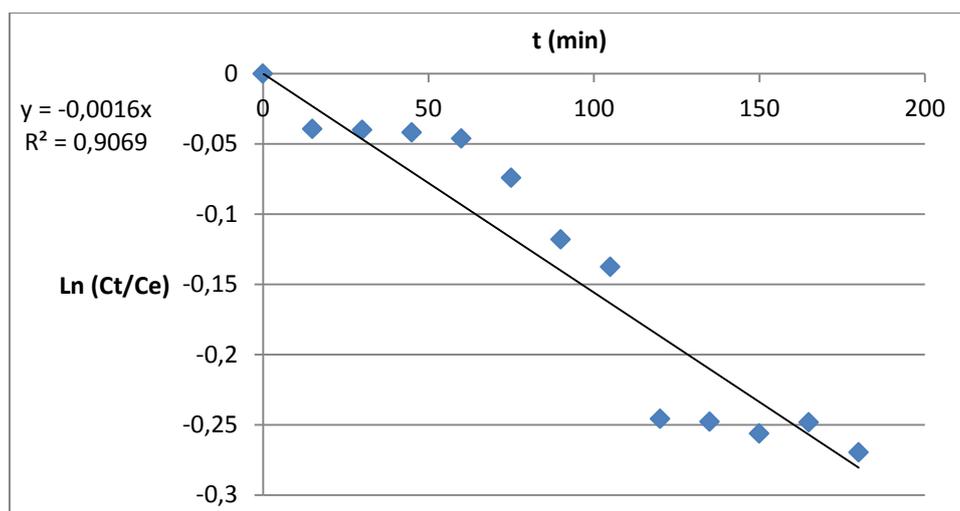


Figure IV.16 : Cinétique de la photocatalyse de BM : [BM]= 17.2 ; Ti-Zeo = 1g/L.

D'après la figure ci-dessus, on remarque que pour le cas de Ti et Ti-Zeo une plus importante dégradation du BM à 17.2mg/l est notée pour la masse de 1g par rapport à la masse de 0.5g, la dégradation du BM est plus efficace par rapport au photocatalyseur supporté sur zéolithe.

Par comparaison de la cinétique de dégradation de BM à différentes concentrations 17.2 et 8.6 mg/l on remarque que l'élimination de BM est meilleure à concentration plus élevée (17.2mg/l) par rapport à la concentration plus faible (8.6 mg/l)

A partir des résultats de l'étude cinétique par modèle Langmuir-Hinshelwood, les constantes cinétiques obtenues peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Les constantes cinétiques de la dégradation du Bleu de méthylène.

photocatalyseure	La masse(g)	C (mg/l)	K (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂	0.5	8.6	0.0031	0.9551
Ti-Zeo	0.5	8.6	0.0027	0.9667
TiO ₂	0.5	17.2	0.0023	0.8751
Ti-Zeo	0.5	17.2	0.0004	0.8992
TiO ₂	1	8.6	0.0031	0.9759
Ti-Zeo	1	8.6	0.0031	0.912
TiO ₂	1	17.2	0.0018	0.9127
Ti-Zeo	1	17.2	0.0016	0.9069

IV.6. Cinétique de dégradation du VM par la photocatalyse

IV.6.1. Vert de malachite 25mg/l

Etude de l'effet de la masse et de la qualité (Ti ou Ti-Zéo) du catalyseur sur la cinétique photocatalytique de la colorant VM à concentration 25 mg/l.

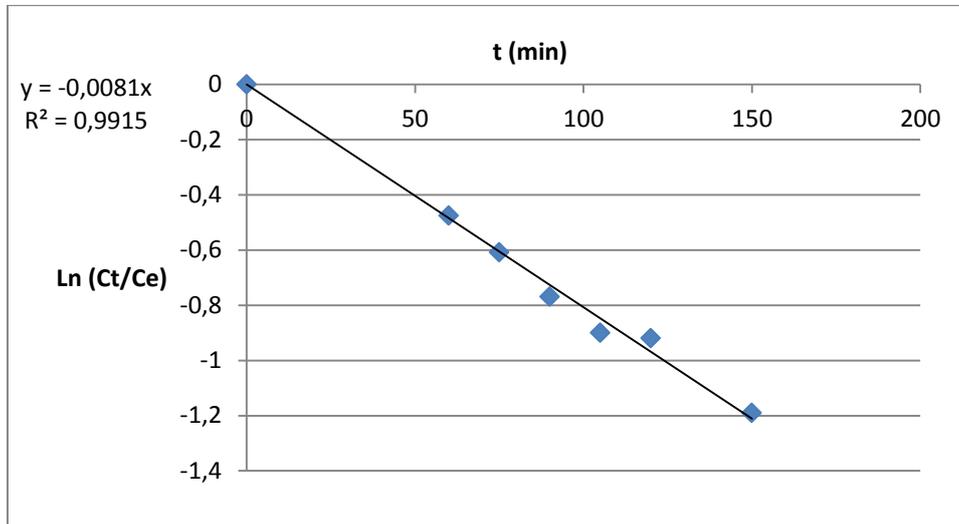


Figure IV.17: Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; Ti = 0.5 g/L.

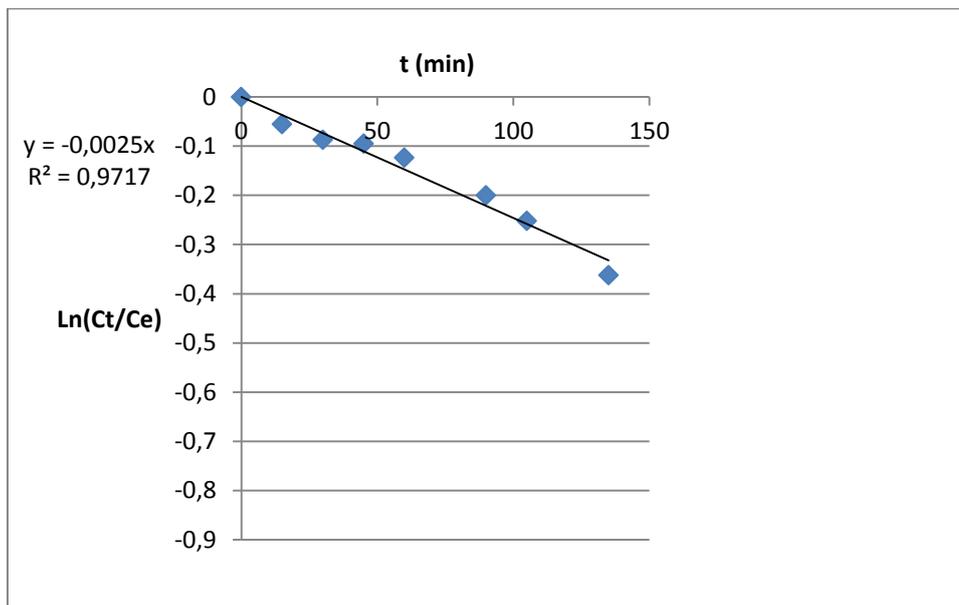


Figure IV.18 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; Ti = 1 g/L.

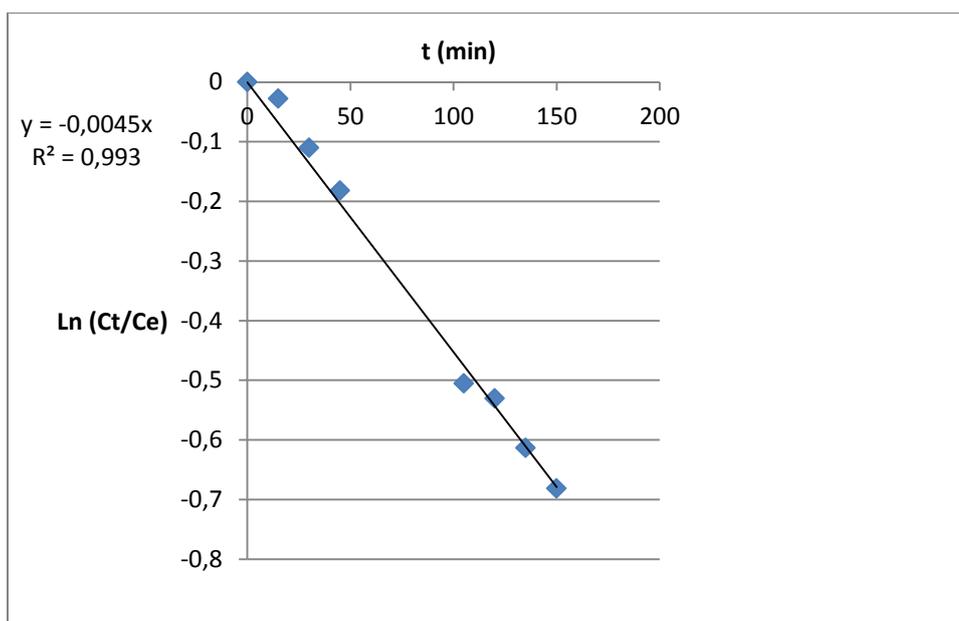


Figure IV.19 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; Ti-Zeo = 0.5 g/L.

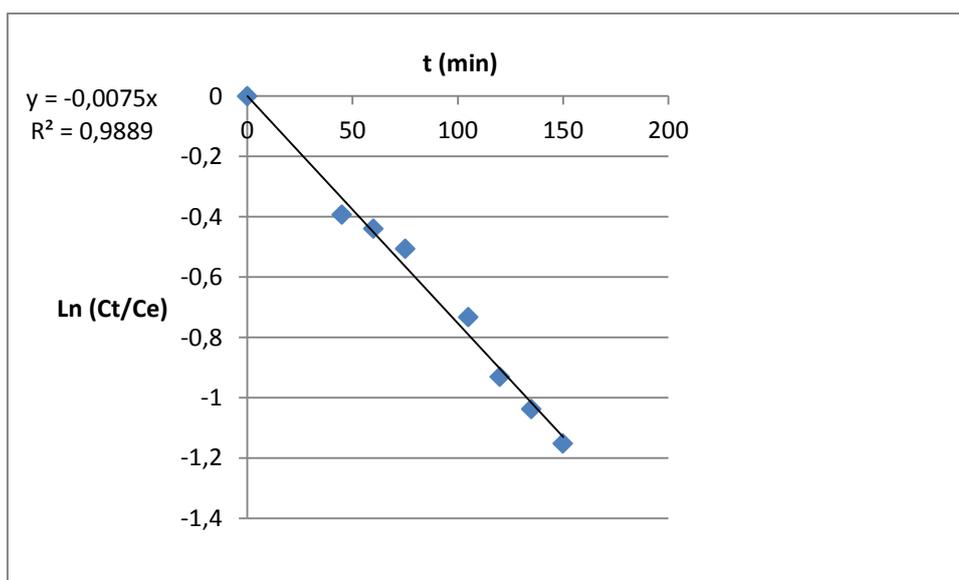


Figure IV.20 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 25 mg/L ; Ti-Zeo= 1 g/L.

A partir des résultats de l'étude cinétique du VM par modèle Langmuir-Hinshelwood on remarque que la dégradation de VM (25mg/l) est plus efficace à la masse 1g de Ti et Ti-Zeo par contre son efficacité se révèle faible concernant la masse de 0.5g.

Le photocatalyseur supporté sur zéolithe (Ti-Zeo) achève là encore un meilleur rendement d'élimination par rapport au TiO_2 pur.

IV.6.2. Vert de malachite 35 mg/l

Etude de l'effet de la masse et de la qualité (Ti ou Ti-Zéo) du catalyseur sur la cinétique photocatalytique de la colorant VM à concentration 35 mg/l.

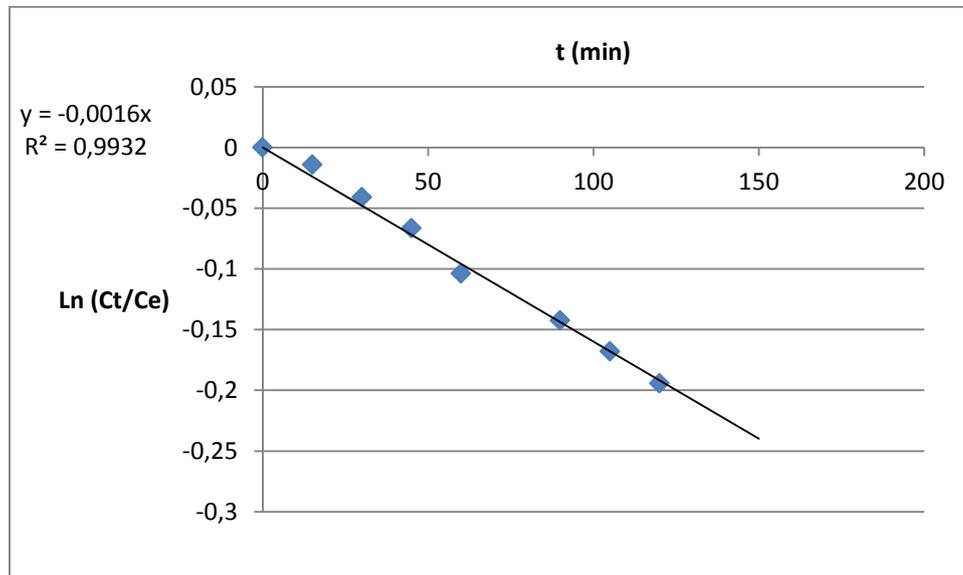


Figure IV.21 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; Ti = 0.5 g/L.

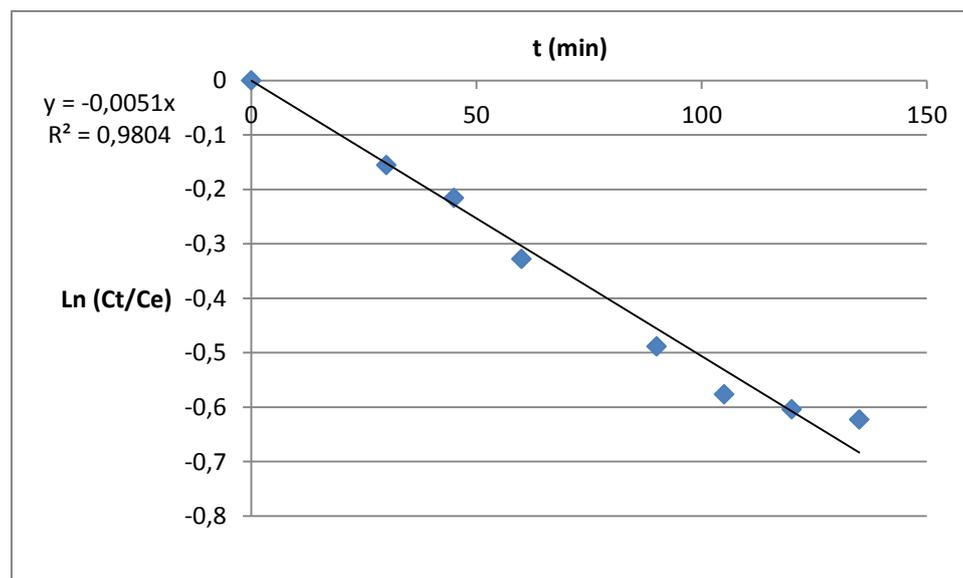


Figure IV.22: Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; Ti = 1 g/L.

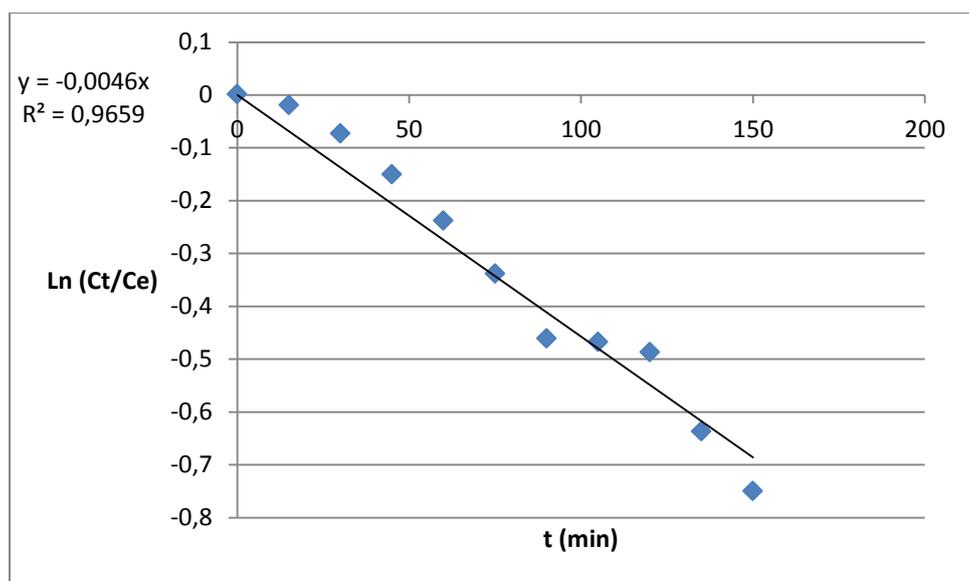


Figure IV.23 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; Ti-Zeo= 0.5 g/L.

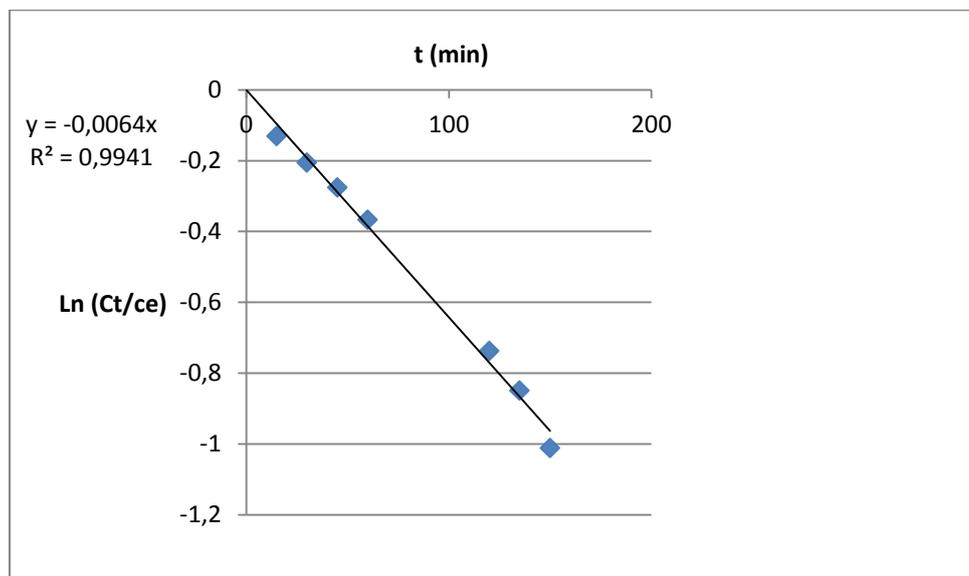


Figure IV.24 : Cinétique de la photocatalyse de VM : [VM]= 35 mg/L ; Ti-Zeo= 1 g/L.

Parmi les 4 graphes on remarquant que la dégradation du VM (35mg/l) est plus efficace à 1 g de TiO_2 et TiO_2 support sur la zéolithe par apport à 0.5 g.

On remarque aussi l'élimination de VM par Ti-Zoe est plus efficace que TiO_2 pure.

Par comparaison de la cinétique de dégradation de VM a défèrent concentration 25 et 35 mg/l. on remarquant que l'élimination de BM et plus fort a concentration plus élevé (35mg/l) par apport la concentration 25mg/l.

A partir des résultats de l'étude cinétique par modèle Langmuir-Hinshelwood, les constantes cinétiques obtenues peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Constantes de vitesse de la réaction de photocatalyse du VM.

photocatalyseure	m (g)	C (mg/L)	k (min ⁻¹)	R ²
TiO₂	0,5	25	0,008	0,991
Ti-Zeo	0,5	25	0,004	0,993
TiO₂	0,5	35	0,001	0,993
Ti-Zeo	0,5	35	0,004	0,965
TiO₂	1	25	0,002	0,971
Ti-Zeo	1	25	0,007	0,988
TiO₂	1	35	0,005	0,98
Ti-Zeo	1	35	0,006	0,994

A partir de l'étude de la cinétique de photocatalyse de VM et BM a même quantité de masse et même catalyseur on remarque que le rendement en BM mieux que VM.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de la dégradation de colorant nous ont permis de montrer la faisabilité d'un traitement des colorants cationique (VM et BM) par photocatalyse avec TiO_2 pure et TiO_2 supporté sur la zéolithe. le système étudiés (TiO_2/UV) ont conduit à une décoloration suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes photocatalytique différents, donnant peut être de sous-produits à structure chimique.

Les résultats obtenus montrent que le procédé d'oxydation avancée permettent de décolorer efficacement le colorant choisi. Nous avons étudié la dégradation jusqu'à la minéralisation totale des colorants (VM et BM) par le procédé TiO_2/UV .

L'étude de l'effluence de différents paramètres affectant la photocatalyse hétérogène de BM et VM, a montré que :

- ✓ La dégradation photocatalytique de BM et VM est corrélée à l'adsorption des colorants sur le catalyseur.
- ✓ La photodégradation dépend de la concentration initiale de colorant. La vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants.
- ✓ La vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur.
- ✓ La dégradation du colorant est plus efficace à TiO_2 supporté sur la zéolithe par rapport TiO_2 pure.
- ✓ Le catalyseur zéolitique a présenté les meilleures performances photocatalytiques des colorants.
- ✓ Le processus de dégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1.
- ✓ L'utilisation du semi-conducteur (TiO_2 pure et TiO_2 supporté sur la zéolithe) pour la dégradation des colorants, est une méthode efficace. Mais y a des inconvénients qui limitent l'utilisation de cette méthode à une grande échelle.
- ✓ L'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier BM et VM.

Référence

- [1] : F. SAKR, A. SENNAOUI, M. ELOUARDI, M. TAMIMI, A. ASSABBANE. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université
- [2] : BOUCERIT, N. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de doctorat : Chimie de l'environnement. Université de Tizou-Ouzo. 2016, 159p.
- [3] : HAMMAMI SAMIHA. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées. Thèse de doctorat. 2008
- [4] :J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [5] : N. BARKA. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir. 2008
- [6]: T. Cattoor, « European legislation relating to textile dyeing A2 - Christie, R.M. In Environmental Aspects of Textile Dyeing » Woodhead Publishing, (2007) 1-29.
- [7] :Encyclopédie Universalis, Les colorants, (2008).
- [8] :E. Boatmans, S. Berns, M. Walter, et J. S Foster« Todaymicroscopie. BioScience. Introduction à la microbiologie,partie I, Etude de la structure microbienne :microscopie et préparation de échantillons » CHPITRE 2 (1987) 27.
- [9] : Fatima Zahra Saidi, «Elimination d bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. », mémoire de magister, Université Abou Bakr Bekaid Tlemcen, 2013,4.
- [10] : Merrouani Djillali Rheda, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédé d'oxydation Avancée (POA). », Université Lille 1 et Université Abdehamid Ibn Badis de Mostaghanem, thèse de doctorat, 2011,2.

Référence

- [11] : Aissani Said, « Elimination du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse : les akènes de typha latifolia, Université 8 mai 1945 à Guelma, 2013,10.
- [12] :K. Kadirvely, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, «Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions » *Bioresource Technol.* 87(1) (2003)129-132.
- [13]:Md. Z. Alam, « Biosorption of Basic Dyes Using Sewage Treatment Plant Biosolids » *Biotechnology* 3(2), (2004) 200-204
- [14]:P. V. Messina, P.C. Schulz, « Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous material » *Colloid Interf. Sci.* 299 (2006) 305-320.
- [15:] O. Dusart, D. Marmier-Dussoubs and B. Serpaud, « Removal of industrial dyes on peat, sawdust, graft cellulose and charcoal. », *La tribune de l'eau*, 44 (1991) 15-22.
- [16]: J. Garcia-Montanõ, X. Domènech, J.A. Garcia -Hortal, F. Torrades and J. Peral, « The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal » *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 484–490.
- [17]:C.H. Wu, « Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics » *J. Hazard. Mater.*, 144 (2007) 93–100.
- [18]:P. F. Gordon, P. Gregory, « *Organic Chemistry in Color* » Springer-Verlag, Berlin, (1983) 5-21.
- [19] : LEMLIKCHI Wahiba. .Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Université Mouloud MAMMERI TIZI OUZOU. Thèse de doctorat.2012
- [20]: TAYLOR, J.S et JACOB, E.P. *Water treatment membrane processes*. New York : s.n., 1996. pp. 1-9 ; 70.
- [21]: RAGHAVACHARYA, C. 32, 1997, *Chem. Eng. World*, pp. 53-54.
- [22]: ECKENFELDER, W.W. *Chemical oxidation*. s.l. : Technomic Publishinf Company Inc,

Référence

1992. pp. 1-10.

[23] : MADANI Med amine. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Université Mohamed Khaider – Biskra. 2014

[24] :T. Kurbus, Y. M. Slokar and A.M.L. Marechal, « The study of the effects of the variables on H₂O₂ / UV decoloration of vinylsul- phone dye » *Dyes Pigm*, 54 (2002) 67–78.

[25] :E. Castellini, R. Andreoli, G. Malavasi, A. Deflocculant, *Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 31.

[26]:C. Akmil-Başar, Y. Önal, T. Kılıçer, D. Eren, *J. Hazard.Mater.* 127 (2005) 73.

[27] : A. martin, J.L. George, traité des matériaux : caractérisation expérimentale des matériaux, II tome 3.

[28]:C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842.

[29]:E. Bulut, M. Özacar, İ. Ayhan Şengil, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234.

[30]: R. Ahmad, R. Kumar, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 1032.

[31]: S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.

[32] :L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 848.

[33]: JAN BARANOWSKI. Structure des zéolithes. Ecole générale d'agriculture institut d'application mathématique et statique. Article. 166-02-766 warszawa pologne.

[34]: M. AUTA, B.H. HAMEED .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.

[35]: V.S.ukumaran,A.Ramalingam, *Journal of Quantum Information Science*, 1(2011) 69- 72

[36]: Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman; *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 53–60.

[37]:D.M. Smyth. Defects and Order in Perovskite-Related Oxides. *Annu.Rev.Mater. Sci.* 15(1985) 329.

[38]: N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Electronic conduction un oxides.

Référence

Springer-Verlag, Berlin, (2000).

[39]: S. Singh and P.Chakrabarti, Superlattices and Microstructures, 64 (2013) 283–293.

[40]: Husam S. Al-Salman and M.J. Abdullah, Materials Science and Engineering B, 178 (2013) 1048– 1056.

[41]:C. Michel and B. Raveau, Rev. Chim. Miner.21, 407 (1984).

[42] :A. N. Petrov, V. I. Voronin, T. Norby, and P. Kofstad, J. Solid State Chem. 143, 52 (1999).

[43]:of Rare Earth, (K.A.Gschneidner, Jr., and Eyring, Eds), North-Holland publ, Amsterdam, (1979) 525.]).

[44] :(Forni et Vishniakov, Appl Catal. B, 7 (1996) 269] Faticanti, P. Porta, Appl. Catal. B, 43 (2003) 397.] ; alors que dans le cas de la structure 6Dernier, Mat. Res. Bull, 6 (1971) 23 ;)].

[45]:R. J Bell, G. J. Millar, J. Drenman, Sol. St. Ion, 131 (2000) 211.

[46]:T. Twu, P.K. Gallagher, L.G. Tejuca, J. L. G. Fierro, Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker, New York, (1993).

[47]:V. M. Goldschmidt, Akad Oslo Mat-Nat K1 8, 112 (1926).

[48] :M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, Solid State Sci. 4, 125 (2002).

[49]:C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, J. Cryst. Growth 295, 137 (2006).

[50] :R. F. C. Marques, M. Jafelicci, C. O. Paiva-Santos, R. F. Jardim, J. A. Souza, L. C. Varanda, and R. H. M. Godoi, IEEE Trans. Magn. 38, 2892 (2002).

[51] :L. Smart, E. Moore, and J.-P. Jolivet, Introduction à la chimie du solide (Masson, Paris; Milan; Barcelone, 1997).

[52]:C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, J. Cryst. Growth 295, 137 (2006).

[53] :A. Hammouche, Contribution à l'étude de $\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{MnO}_3$ Comme Matériau d'électrode à Oxygène à Haute Température, Grenoble INPG, 1989.

[54]:Ashton. D; Hilton.M; Thomas. K. V (2004). "Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom". Science of The Total Environment, vol. 333, no 1-3, p. 167-184.

[55]:A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 13655-13661.

[56]: Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I.,Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly

Référence

adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B:Environmental* 72 (2007), 314-321.

[57]: AnouarHajjaji et al, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology Manufacturing and Surface Engineering, Series editor Joao Paulo Davim, Aveiro, Portugal, 2015

[58]:C.Knight,S.D.Kinrade;*J.Phys.Chem.B*.106(2000)3329.

[59]:Ch.BAerlocher,W.M.Meier,D.H.Olson;”Atlas of Zeolite Framework Types”5th revised edition.Elsevier.(2001).

[60]:A.F. Cronstedt; *Akad. Handl. Stockholm*. 18 (1756) 120.

[61]:<http://www.curragh-web.com>

[62] : BENAIS Née HAMAIDI Fatiha, Synthèse des matériaux mesporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe. Application en catalyse d, oxydation, thèse de doctorat, université de Tlemcen.61] H. Eichhorn; Poggendorf, *Ann. Phys. Chem.* 105 (1858) 126.

[63] :X.Fu,Clark,Q.Yang.M.A.Anderson ;*Environ.Sci.Technol*,30(1996)647

[64] :W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.

[65]:S. Sato, J.M. White; *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 83.

[66]:M. Grätzel (Ed); *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York. (1983).

[67]:M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa; *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4305.

[68]:M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M.A. Fax; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 543.

[69]:M. Takeuchi, K. Tsujimaru, K. Sakamoto, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Anpo; *Res. Chem. Intermed.* 29 (2003) 619.

[70] :M. Anpo, T.H. Kim, M. Matsuoka; *Catal.Today* 142 (2009) 114.

[71]:V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K.V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan, K. Tanaka; *Appl. Catal. A Gen.* 234 (2002) 155.

[72]:M. Anpo (Ed); *Photofunctional Zeolites*, NOVA, New York. (2000).

[73]:M. Anpo, M. Che; *Adv. Catal.* 44 (2000) 119.

[74]:K.D.M. Harris, P. Edwards (Eds); *Turning Points in Solid-State, Materials and Surface Science*, RSC Publishing, Cambridge, (2008).

[75]:H. Yamashita, S. Kawasaki, S. Yuan, K. Maekawa, M. Anpo, M. Matsumura; *Catal. Today.* 126 (2007) 375

[76]: J.Chen,L.Eberlein.C.H.Langford ;*J.Photobiol.A :Chem*.148(2002)183.

[77] : R. Papin, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».

Référence

- [78]: Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [79] :N. Benchida, étude des propriétés adsorptives de l'argile DD3. Influence de l'acidité du milieu, mémoire de la fin d'études, 2003-2004.
- [80] :S.COLOMBANI-BOSINCO, "Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [81] :K. Larbi et Y. Djilali, étude de l'adsorption de la safranine et la verte malachite par une plante saharienne, mémoire du fin d'étude, Mostaganem, 2003-2004.
- [82]: C. H. Giles, T. H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc., 1960 - 2005, P 3973-3993.
- [83]:G. D. Cody, « Urbach edge of crystalline and amorphous silicon » a personal review Journal of Non-Crystalline Solids 141 (1992) , 3-15.
- [84] : D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques » Thèse de doctorat, UMR CNRS N° D'ORDRE (2003) 19