

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

DJABALI Amar

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

Domaine : Science de la matière **Filière** :CHIMIE

Option :Chimie des matériaux

Thème :

Dégradation d'une molécule organique par photocatalyse

Devant le jury composé de :

Mr F.AOUDJIT

MAA

UAMOB

Présidente

Mr M. HALOUANE

MCA

UAMOB

Examineur

Mr A.IMESSAOUDENE

MAA

UAMOB

Promoteur

Mme N.HAMRI

MAA

UAMOB

Co-promotrice

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

L'étude expérimentale de ce travail a été accomplie dans le laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité de l'université d'Akli Mohand Oulhadj BOUIRA. Ce mémoire doit beaucoup aux nombreuses personnes qui m'ont encouragée, soutenue et confortée au long de sa réalisation. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mes plus sincères remerciements

*Je remercie mon **Dieu** le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et le pouvoir d'achever ce travail.*

*Je remercie vivement **Mr IMASSAOUDANE Ali**, mon encadreur qui a fourni beaucoup d'efforts et qui m'a vraiment soutenue par ces précieux conseils et encouragements durant le long de ce travail. Je tiens à lui exprimer mes profondes gratitude pour son aide et pour sa disponibilité.*

*Je remercie énormément ma Co-promotrice **Mme HAMRI Nadia** pour sa confiance, son aide, ses conseils et son encouragement au cours de ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude sincère et profonde aux membres de jury (**Mr HALOUANE Mourad, Mr AOUDJIT Farid et. en qualité des examinateurs**) qui ont accepté d'examiner ce modeste travail avec enthousiasme et de faire partie de mon jury.*

J'adresse mes meilleurs remerciements pour ma famille qui m'a soutenue tout au long de mes études.

Mes remerciements s'adresse également au tous les enseignants du département de chimie de l'Université de Bouira qui ont contribué à ma formation.

A decorative scroll with pink flowers and green leaves. The scroll is unrolled, showing text. The background is a light green wall with a subtle floral pattern.

Dédicaces

A mes très chers parents

**Pour leur patience et leur réconfort dans les
moments de doutes et de découragement.**

A mes frères et mes sœurs

A tous les membres de ma famille

A tous mes professeurs.

A tous mes collègues

**Et amies pour leurs conseils et leursoutien
précieux**

A tous ceux qui me sont chers

Avec toute affection et mon amour

Je leur dédie ce modeste travail.

Table des matières

Liste des abreviations
Liste des figures
Liste des tableaux

Introduction générale 1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. définition des colorants.....	3
I.2. Historique des colorants.....	3
I.3 Structure chimique des colorants.....	3
I.4 Classification des colorants	4
I.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)	4
I.4.2 Classification technique	5
I.4.3 Classification chimique	5
I.4.4 Classification selon le domaine d'application	7
I.4.4.1 Colorants à mordant	7
I.4.4.2 Colorants acides ou anioniques	7
I.4.4.3 Colorants basiques ou cationiques.....	7
I.4.4.4. Colorants directs	7
I.4.4.5. Colorants de cuve.....	8
I.4.4.6. Colorants réactifs	8
I.4.4.7. Colorants dispersés.....	8
I.4.4.8. Colorant thiazine	9
I.5. Différents types de colorants	9
I.5.1 Colorants utilisés dans le textile	9
I.5.2 Colorants utilisés dans l'alimentation	10
I.6. Description générale du colorant Rouge Congo.....	10
I.7. Application des Colorants.....	11
I.8. Toxicité de colorants	12
I.8.1 Toxicité et impact environnemental	12
I.8.2 Toxicité sur la santé humaine.....	12
I.9. Législation sur l'environnement.....	12
I.10. Traitement des colorants	13
I.11. Procédés d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées	13
I.11.1. Les procédés classiques	13
I.11.1.1 Les procédés physiques et physico-chimiques.....	14
I.11.1.2 Les procédés biologiques	14
I.11.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)	14
I.11.3 Le principe des procédés d'oxydation avancée.....	15

Chapitre II : La photocatalyse hétérogène

II.1. Les semi-conducteurs et la photocatalyse	16
II.2. Les oxydes métalliques.....	17
II.3. L'oxyde de cuivre CuO.....	18
II.3.1. Propriétés physiques.....	18
II.3.2. Propriétés électriques.....	19
II.4. Les méthodes d'élaboration des photocatalyseurs	20
II.4.1. Les synthèses par voie liquide (humide).....	20
a) Synthèse par précipitation.....	20
b) Synthèse hydrothermale.....	21
c) Procédé de Sol-gel.....	21
II.4.2. La synthèse par voie solide (sèche).....	21
II.5. La photocatalyse	22
II.5.1. Historique.....	22
II.5.2. Définition	22
II.5.3. Le mécanisme de dégradation par photocatalyse hétérogène.....	23
a) Première étape: Activation du CuO.....	24
b) Deuxième étape: Séparation des électrons et des trous.....	24
c) Troisième étape : Réactions d'oxydation et de réduction.....	25
d) Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques.....	26
II.5.4. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	27
II.5.4.1. Influence de la concentration en catalyseur.....	27
II.5.4.2. Influence de la cristallinité du catalyseur.....	27
II.5.4.3. Influence de la surface spécifique.....	27
II.5.4.4. Influence du pH	22
II.5.4.5. Influence d'oxygène dissous	28
II.5.4.6. Influence de la température	28
II.5.4.7. Influence de l'intensité lumineuse	29
II.6. Avantages de la photocatalyse	29
II.7. Inconvénients de la photocatalyse.....	30

Chapitre III : Généralités sur zéolites

III.1. Historique	29
III.2. Définition des zéolites.....	30
III.3. Types des zéolithes.....	31
III.3.1 Les zéolithes naturelles.....	31
III.3.2 Les zéolithes synthétiques.....	32
III.4. Classification des zéolithes.....	33
III.4.1. Classification des zéolithes selon leurs morphologies.....	33
III.4.2. Classification des zéolithes selon leur composition chimique.....	33
III.5. Les propriétés des zéolites.....	34
III.5.1. Propriétés physico-chimiques.....	34
III.5.2. Autres propriétés.....	34
a) Stabilité.....	34
b) Sélectivité.....	34
c) Toxicité.....	35
III.6. L'utilisation des zéolites dans la chimie.....	35

Partie pratique

Chapitre IV : Matériel et méthodes

IV.1 Matériels et produits utilisés.....	38
IV.1.1 Produits chimiques utilisés.....	38
IV.1.2. Matériels.....	39
IV.1.3. Les techniques et les appareils d'analyse utilisés.....	40
IV.2 Méthode	41
IV.2.1 Analyse du Rouge Congo.....	41
IV.2.2 Préparation de la courbe d'étalonnage du Rouge Congo.....	41
IV.2.3 Préparation du photocatalyseur CuO supporté sur la zéolite.....	42
IV.3 Essais photocatalytiques de la dégradation du Rouge Congo par CuO/zéolite.....	42
IV.3.1 Test de l'adsorption et de la photolyse du Rouge Congo.....	42
IV.3.2 La photocatalyse	43

Chapitre V : Résultats et discussions.

V.1 Caractérisation du photo-catalyseur CuO/zéolite	44
V.2 Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption du Rouge Congo sur le photo-catalyseur CuO/Zéolite	46
V.3 Comparaison de la photocatalyse-photolyse-adsorption du colorant à différents pH de la solution	46
V.4 Modélisation de la cinétique de dégradation du Rouge Congo par photocatalyse.....	49
V.5 Nombre de cycle de la réutilisation du photocatalyseur	53
Conclusion générale	55

Liste des abréviations

DL: dose létale.

POA: procédé d'oxydation avancée.

BI: Bande Interdite.

BV: Bande de valence.

BC: Bande de conduction.

Ads: Adsorption.

Eg: Énergie de gap.

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

RC: Rouge Congo.

TiO₂: Dioxyde de titane.

Tec%: Taux d'élimination d'un colorant

t: temps (min).

T: Température.

CuSO₄: Sulfate de Cuivre.

H₂SO₄: Acide sulfurique.

A: Absorbance sans unité.

I₀: Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté).

I: Intensité lumineuse transmise.

ε : Coefficient d'extinction molaire (qui dépend de la longueur d'onde).

l: Longueur du trajet optique (en cm).

C: Concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction).

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

k: Constante cinétique de dégradation (min⁻¹).

C: Concentration du soluté (mg/l).

Liste des figures

Figure I.1. Structure moléculaire de cuve.	8
Figure I.2. Les groupes réactifs du colorant réactif.....	8
Figure I.3. structure de rouge Congo.....	11
Figure II.1. Structure en bandes d'énergie des matériaux.....	17
Figure II.2. Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.....	18
Figure II.3 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	23
Figure II.4. Exemples de minéralisation par photocatalyse.....	23
Figure II.5. Mécanisme de la photocatalyse.....	26
Figure II.6. Effet du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.....	29
Figure III.1. Structure cristalline d'une zéolithe.....	33
Figure III.2. Zéolithes naturelles : (a) Natrolite, (b) Stibilite, (c) Scolecite.....	34
Figure III.3. Un exemple d'une zéolite synthétique.....	34
Figure IV.1. sulfate de Cuivre CuSO ₄ utilisée.....	38
Figure IV.2. Rouge Congo utilisé.....	38
Figure IV.3. La zéolite utilisée.....	39
Figure IV.4. Spectrophotomètre UV-visible.....	40
Figure IV.5. L'appareil de FTIR.....	41
Figure IV.6. CuO supporté sur la zéolite après calcination.....	42.
Figure IV.7. Le montage utilisé pour le traitement et la réalisation d'étude.....	43
Figure V.1. Spectre IR de la zéolite.....	44
Figure V.2. Spectre IR du photocatalyseur CuO/zéolite.....	44
Figure V.3. Cinétique de l'adsorption du Rouge Congo sur CuO/zeolite à l'obscurité: pH = 4; [RG]=25 mg/L ; m _{CuO} = 0.1 g/L.....	46
Figure V.4. Effet de la photocatalyse, adsorption et photocatalyse en fonction du pH	

de la solution du Rouge Congo: $C_0=25\text{mg/l}$ et $m=0.1\text{g}$**47**

Figure V.5. Effet de la photocatalyse en fonction du pH de la solution du Rouge Congo de $C_0=25\text{mg/l}$ et de mass $m=0.1\text{g}$ de photo catalyseur.....**48**

Figure V.6. Cinétique de la photocatalyse du RG par CuO à la concentration $C_0= 15$ mg/L, $W=150$ Watts et $\text{pH} = 4$**50**

Figure V.7. Cinétique de la photocatalyse du RG par CuO à la concentration $C_0= 25$ mg/L, $W= 150$ Watts et $\text{pH} = 4$**51**

Figure V.8. Cinétique de la photocatalyse du RG par CuO à la concentration $C_0= 35$ mg/L, $W=150$ Watts et $\text{PH} = 4$**52**

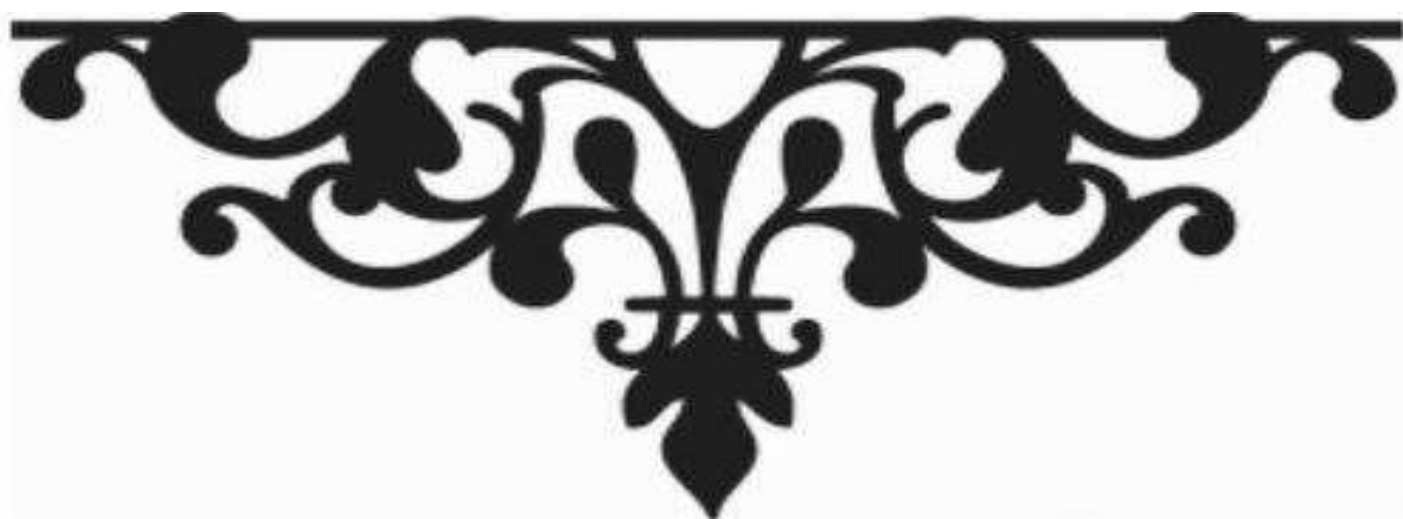
Figure V.9. Le nombre de cycle de réutilisation du photocatalyseur en fonction de ses performances : $[\text{RG}]= 15$ mg/L, $\text{pH} = 4$, $w= 150$ watts.....**54**

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité.....</i>	<i>4</i>
<i>Tableau I.2. Classification chimique des colorants.....</i>	<i>5</i>
<i>Tableau I.3. principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau I.4. Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau I.5. Classification des procédés d'oxydation avancés.....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau II.1. Propriétés physiques de CuO.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau II.2. Les propriétés électriques de CuO.....</i>	<i>20</i>
<i>Tableau III.1 Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques.....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau V.1. Bandes d'absorption Infrarouge du Zéolite.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau V.2. Les constantes cinétiques de la dégradation du Rouge Congo.....</i>	<i>53</i>



Introduction générale



Introduction générale

De tout temps, l'être humain a été intéressé par les couleurs et ces diversités fascinantes. Il a été utilisé les colorants dans divers domaines tel que l'art, la décoration, l'artisanat ou la teinturerie [1]. La nécessité d'utilisation des colorants dans plusieurs secteurs (cosmétique, produits alimentaire, les industries textiles, pharmaceutique) pour améliorer la vie de l'être humain cause une pollution dans notre environnement et plus particulièrement de l'eau.

Il n'est un secret pour personne que l'eau, au même titre que l'air, est une ressource indispensable à tout être vivant sur terre, les colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants sont toxique [2].

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [3]

La pollution des eaux qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant.

Par conséquent, l'accès à une eau de bonne qualité nécessite un engagement de notre côté pour le protéger d'une éventuelle contamination[4]. Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de technologies de dépollution de l'eau (physique, chimique et biologique) Parmi les procédés de traitement des milieux aquatiques on trouve la photocatalyse [5].

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée (POA) qui combine les radiations lumineuses avec un photocatalyseur. Ce procédé a démontré son efficacité pour le traitement des polluants récalcitrants[6]. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à une minéralisation des composés organiques ce procédé d'oxydation (la photocatalyse hétérogène) utilisant un semi-conducteur comme catalyseur sous irradiation uv est l'une des options les plus efficaces parmi les POAs photochimique

Les oxydes de cuivre ont attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs

applications dans des divers domaines grâce à leur inertie chimique, leur non-toxicité, leur

faible coût comparé à d'autres métaux. Ces oxydes présentent des meilleures propriétés photocatalytiques et ils ont été largement étudiés dans la dégradation de divers polluants, en particulier dans les eaux usées colorées, en dioxyde de carbone et en eau.

Ce travail est dans l'objectif de montrer en premier lieu l'intérêt de la photocatalyse sur la dégradation des colorants textiles (plus précisément le rouge Congo), d'élaborer un photocatalyseur à base d'oxyde de cuivre supporté sur une zéolithe, de déduire la corrélation entre la capacité d'adsorption sur le catalyseur et la réactivité photocatalytique et de tester la durée de vie de notre matériau en étudiant la cyclabilité de ce photocatalyseur.

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en deux parties :

- La première partie est destinée à une étude théorique, elle est divisée en trois chapitres ;
 - ✓ le premier est concerné par des généralités sur les colorants, leurs types, leur classement, leur utilisation, leur impact environnemental et les procédés de traitements ; on s'intéresse essentiellement à une description générale du colorant Rouge Congo cible d'étude.
 - ✓ Le deuxième chapitre porte sur une description générale de notre photocatalyseur (l'oxyde de cuivre), les méthodes d'élaboration des photocatalyseurs, la photocatalyse hétérogène, son principe de fonctionnement en général, les facteurs influençant l'efficacité de ce procédé, les avantages et les inconvénients de ce procédé.
 - ✓ Le troisième chapitre est consacré des généralités sur les zéolites,
- La deuxième partie qui porte sur notre pratique, elle est subdivisée en deux chapitres ;
 - ✓ Le premier est consacré à décrire le matériel utilisé et les méthodes expérimentales qui ont permis de réaliser cette étude, les modes opératoires, les produits utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation.
 - ✓ Dans le dernier chapitre nous avons décrit les résultats et leurs interprétations concernant les préparations des matériaux, la caractérisation de ces derniers, l'étude des effets des paramètres opératoires sur la photocatalyse et la modélisation de la cinétique de dégradation de rouge Congo.

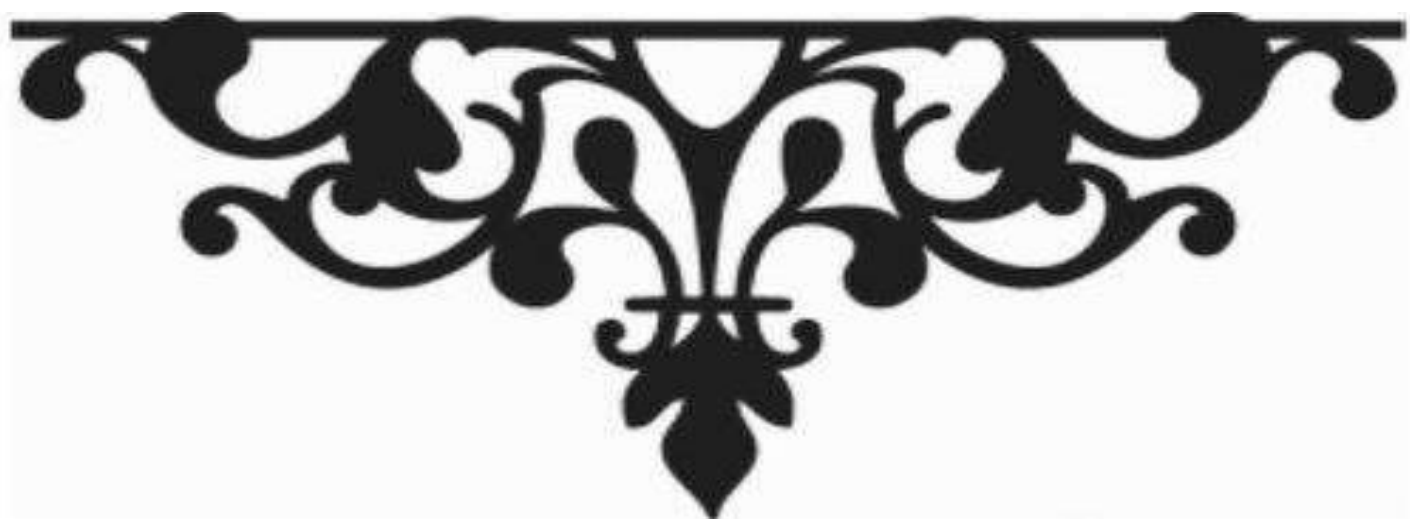
Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus cette étude.

Références bibliographiques

- [1] GUILLERMO. C. l'évolution des colorantes à travers les âges. Rev. Fr. d'histotechnologi,1989,vol.11(1),p.9-38.
- [2] BENAÏSSA.A. *Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif*.Thèse de doctorat : Génie des procédés. Constantine: Université Mentouri Constantine, 2011, 168p.
- [3] Desjardins R. Le traitement des eaux, 2^{ème} Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 1997, pp. 1-10.
- [4] W.Cheurfi, Utilisation de bactéries prélevées dans la station d'épuration EL MNIA Constantine pour la de nitrification, thèse Doctorat Université Mentouri Constantine.
- [5] Andreozzi R, Caprio V, Insola A & Marotta R. Advanced Oxidation Processes (Aop) for Water Purification and Recovery. Catal, Today 53(1):51-59, 1999.
- [6] Anne CARABIN, Traitement photocatalytique des eaux contaminés par des résidus médicamenteux, Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître es sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau, Université du Québec, 2014.



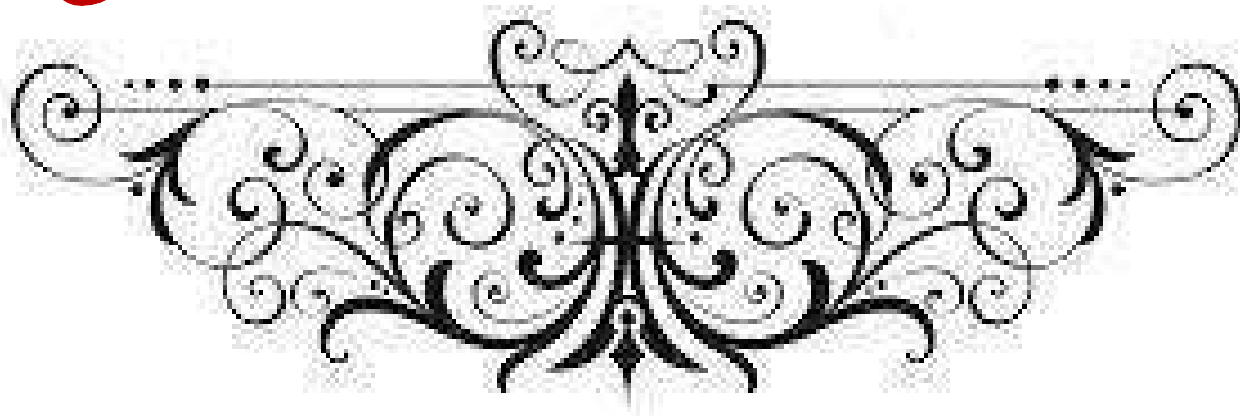
Partie Théorique





Chapitre I

Généralités sur les colorants



Chapitre I : Généralités sur les colorants

De tout temps, l'Homme a été ébloui par la couleur ; notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration, de l'artisanat ou de la teinturerie. C'est pourquoi l'industrie des colorants prend une grande importance dans l'industrie.

Les colorants sont largement utilisés dans divers domaines tel que : les peintures, les plastiques, l'industrie agroalimentaire, l'industrie des textiles....

De ce fait, ce chapitre est dans l'objectif de présenter d'une part, quelques généralités sur les colorants et ces grandes familles. D'autre part, nous allons marquer une simple description générale sur le colorant Rouge Congo qui fait l'objectif de notre présent travail, ainsi que les effets toxiques des colorants vis-à-vis de l'environnement et l'humanité.

I.1. définition des colorants

Les colorants par définition ce sont des substances colorées par elles-mêmes qui interagissent, en colorant le milieu dans lequel elles sont introduites par dissolution et dispersion [01].

Les colorants ce sont des composés organiques définis comme étant un produit, d'origine naturelle ou synthétique, capable de teindre une substance d'une manière durable comportant dans leurs molécules deux groupes essentiels : le chromophore et l'auxochrome.

I.2 Historique des colorants

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire ou ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leurs date de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc. [02]

I.3 Structure chimique des colorants

La détermination des propriétés colorantes des composés organiques basés sur la structure chimique. Le groupement chromophore et auxochrome sont les deux parties qui constituent la molécule de colorant.

- Les chromophores ce sont des groupements qui confèrent la couleur par l'absorption des rayonnements lumineux dans le spectre visible (365nm à 750nm) [03, 04], la transformation

de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. ces derniers sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une adsorption dans l'ultraviolet.

- Les auxochromes : Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support.

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité [05].

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i> <i>Groupes donneurs d'électrons</i>
<i>Azo (-N=N-)</i>	<i>Amino (-NH₂)</i>
<i>Nitroso (-N=O)</i>	<i>Méthylamino (-NHCH₃)</i>
<i>Carbonyle (>C=O)</i>	<i>Diméthylamino (-N(CH₃)₂)</i>
<i>Vinyle (-C=CH₂) ou méthine (>C=)</i>	<i>Hydroxyle (-OH)</i>
<i>Nitro (-NO₂)</i>	<i>Alkoxy (-OR)</i>
<i>Thiocarbonyle (>C=S)</i>	

La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires.

I.4 Classification des colorants

I.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "[06].

I.4.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu.

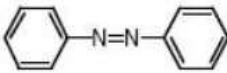
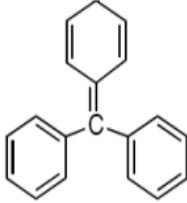
On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur Origène :

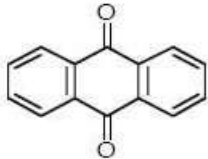
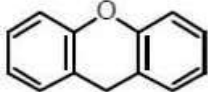
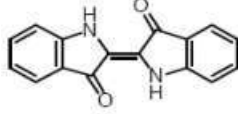
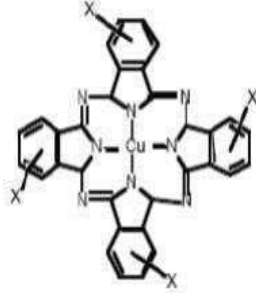
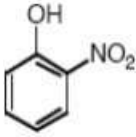
- Colorants naturels
- Colorants synthétiques [06].

I.4.3 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore .

Tableau I.2. Classification chimique des colorants. [7]

<i>Colorants</i>	<i>définition</i>	<i>utilisation</i>	<i>structure chimique</i>
Les colorants azoïques	<ul style="list-style-type: none"> • présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. • actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes 	Teinture des fibres cellulosiques.	
Les colorants triphénylméthanes	<ul style="list-style-type: none"> • Les colorants triphénylméthanes constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. • dérivent du triphénylméthane, qu'on les retrouve dans un grand nombre de composés organiques colorés. • moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques 	<ul style="list-style-type: none"> • utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. • dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. 	

<p>Les colorants anthraquinoniques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ce sont les plus importants après les colorants azoïques d'un point de vue commercial. • Leur formule générale est une dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino 	<p>Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.</p>	
<p>Les colorants xanthènes</p>	<p>Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Teinture de textile • fongicide 	
<p>Les colorants indigoïdes</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ce sont des dérivés de l'indigo qui est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel • les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effet hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise 	<ul style="list-style-type: none"> • colorant en textile • additifs en produits pharmaceutiques • la confiserie • les diagnostiques médicales 	
<p>Les Phtalocyanines</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre • Ils ont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...). 	<ul style="list-style-type: none"> • Colorants • pigments 	
<p>Les colorants nitrés et nitrosés</p>	<ul style="list-style-type: none"> • leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés • ils forment une classe très 	<p>Coloration de papier.</p>	

	limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré.		
--	--	--	--

I.4.4 Classification selon le domaine d'application

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 [08].

I.4.4.1 Colorants à mordant

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes [09].

I.4.4.2 Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau [10].

I.4.4.3 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [09].

I.4.4.4 Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines [09]. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc).

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [11].

I.4.4.5 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés [12] (c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.) Le leucodérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [11].

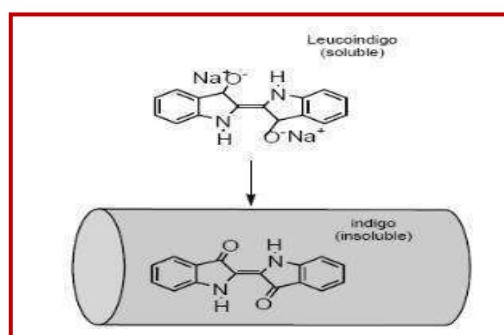


Figure I.1. Structure moléculaire de cuve.

I.4.4.6 Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides [11]. Ces colorants ont les structures suivantes : (figure.2)

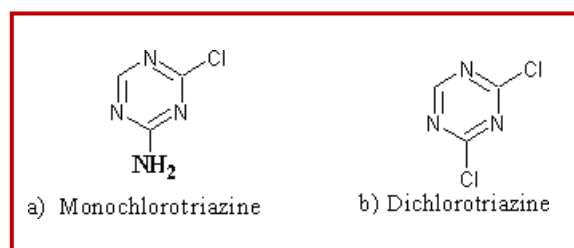


Figure I.2. Les groupes réactifs du colorant réactif.

I.4.4.7 Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de

colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [11].

I.4.4.8 Colorant thiazine

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique [09, 13]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [09, 14]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [15], et employés comme antihistaminiques, tranquillisants [09,16], et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [09, 17].

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène [9, 18].

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [19].

I.5 Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...).

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [20].

I.5.1 Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement :

- Les colorants à mordant
- Les colorants acides

- Les colorants directs (ou substantifs)
- Les colorants cationiques (ou basiques)
- Les colorants azoïques insolubles [20].

I.5.2 Colorants utilisés dans l'alimentation

Les colorants alimentaires appartiennent au groupe des additifs alimentaires. Ils permettent d'apporter une valeur ajoutée aux recettes en termes de visuel uniquement, mais les industries agro-alimentaires ont bien compris que cela pouvait aussi jouer un rôle sur l'attractivité du produit, voire même sur la perception gustative que nous en avons. Les colorants alimentaires sont souvent accusés par le grand public de nombreux maux : urticaire chronique, eczéma, asthme, cancer, et troubles du déficit d'attention et d'hyperactivité chez l'enfant, etc... Les allergies aux colorants sont fréquemment évoquées par les patients [21].

I.6 Description générale du colorant Rouge Congo

Le rouge Congo RC a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleuissait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année-là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important [22].

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc. néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile [23].

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués [24]. La figure 8 représente la structure de rouge Congo.

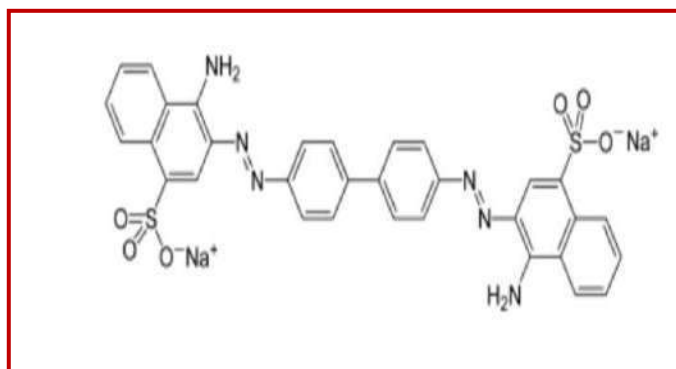


Figure I.3. structure de rouge Congo

Le Rouge Congo est toxique :

- Provoque des brûlures ;
- toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, lavé immédiatement et abondamment ;
- Par contact avec la peau ;
- En solution à faible dose, comme c'est le cas dans les préparations, c'est simplement une irritation de la peau et des yeux : laver abondamment à l'eau claire

Le rouge Congo est un puissant colorant des fibres textiles. Le tableau 2 représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.

Tableau I.3. principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4- sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
λ_{\max}	500 nm

I.7. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [25].

I.8. Toxicité de colorants

Les colorants sont toxiques. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules.

En effet les colorants jetés dans les effluents menace l'environnement et nécessite des recherches sérieuses dont l'objectif est de les éliminer de l'environnement [26].

I.8.1 Toxicité et impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [20].

I.8.2 Toxicité sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [27].

I.9 Législation sur l'environnement

Vus le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européennes a

mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I-1)

Tableau I.4. Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile [28].

<i>Paramètres</i>	<i>Valeur limite</i>
T(C°)	30
pH	6,5-8,5
DBO5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décan tables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.10 Traitement des colorants

Les eaux usées colorées proviennent majoritairement de rejets des industries textiles, cosmétiques et de la papeterie [29]. Les colorants rejetés sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène). Ils sont également difficiles à dégrader et risquent de s'accumuler dans le milieu naturel ou ils constituent une menace sérieuse pour l'homme et son environnement, conduisant ainsi à la nécessité de développer des méthodes permettant de les dégrader. Plusieurs méthodes physico-chimiques ont été proposées à cet effet [30].

I.11 Procédés d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine [31]. Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont:

I.11.1 Les procédés classiques

Les procédés classiques sont classés selon 3 catégories principales : l'incinération, les procédés physiques et physico-chimiques, et les procédés biologiques [32].

I.11.1.1 Les procédés physiques et physico-chimiques

Les techniques physiques et physico-chimiques sont basées sur la séparation et la concentration des polluants afin de les éliminer. Suivies par incinération ou par mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur. Ces procédés regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation [33].

I.11.1.2 Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [34]. Ces procédés sont moins applicables en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de leur faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter [33]

I.11.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancés sont parmi les plus jeunes techniques dans le domaine de traitement des eaux. Grace à leur capacité à minéraliser les composés organiques toxiques pour l'homme et l'environnement présentés dans l'eau brute. Ces techniques sont basées sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (OH^\bullet). Ce radical peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques pour dégrader les polluants (tableau I.5) [35].

Tableau I.5. Classification des procédés d'oxydation avancés [35].

<i>Procédés non-photochimiques</i>	<i>Procédés photochimiques</i>
<i>Oxydation électrochimique</i>	<i>Photolyse de l'eau (UV / H_2O)</i>
<i>Electro-Fenton</i>	<i>Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)</i>
<i>Sonolyse</i>	<i>Photolyse de l'ozone (UV / O_3)</i>
<i>Radiolyse</i>	<i>UV / H_2O_2 / O_3</i>
<i>Peroxonation</i>	<i>Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)</i>
<i>Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)</i>	<i>Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)</i>

I.11.3 Le principe des procédés d'oxydation avancée

Les POAs sont basés sur la production in situ de radicaux hydroxyles (OH^\bullet), espèces caractérisées par une force d'oxydation importante. Ces radicaux sont capables de dégrader et de minéraliser les molécules organiques et organométalliques. L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^\bullet ;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^\bullet qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux [36].



Chapitre II
La photocatalyse hétérogène



Chapitre II : La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-)

II.1 Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Il s'agit d'oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large et ils sont très utilisés pour la photocatalyse. Les photocatalyseurs les plus utilisés sont TiO_2 , ZnO et CdS [37]. La figure représente l'excitation optique des semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs Dans le modèle classique, un cristal est isolant s'il ne contient pas de charge libre. Mais dans un conducteur (cristal métallique), les charges libres qui sont des électrons de valence, se déplacent dans le cristal et autour des ions positifs (les noyaux des atomes plus les électrons internes). La conduction électrique est ainsi assurée. Le modèle classique a été remplacé par le modèle quantique des bandes d'énergie. Dans l'atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, les électrons occupent des bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites. La répartition des électrons sur les différents niveaux obéit à la statistique de Fermi-Dirac est la suivante :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_b T}\right)}$$

k_b : constante de Boltzmann ($k_b = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

T : température absolue (K).

E_f : niveau de Fermi.

La valeur de l'énergie du gap (E_g) permet de classer les solides en métal, semi-conducteur et isolant.

$f(E)$: fonction de distribution de Fermi-Dirac.

Dans les isolants, les bandes d'énergies les plus faibles sont entièrement pleines. La hauteur de la bande interdite est très importante (E_g diamant = 5,4 eV). Il n'y a pas de conduction. Si on essaie de faire passer l'électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), le cristal peut être détruit (phénomène de claquage). Dans les conducteurs, il n'y a pas de bande interdite ($E_g = 0$ eV), la conduction est donc grande.

Pour les semi-conducteurs, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible, la conduction est faible et varie avec l'évolution de la température et du dopage.

La figure II.1 donne les différentes positions de la bande de valence et de la bande de conduction pour les métaux, les semi-conducteurs et les isolants.

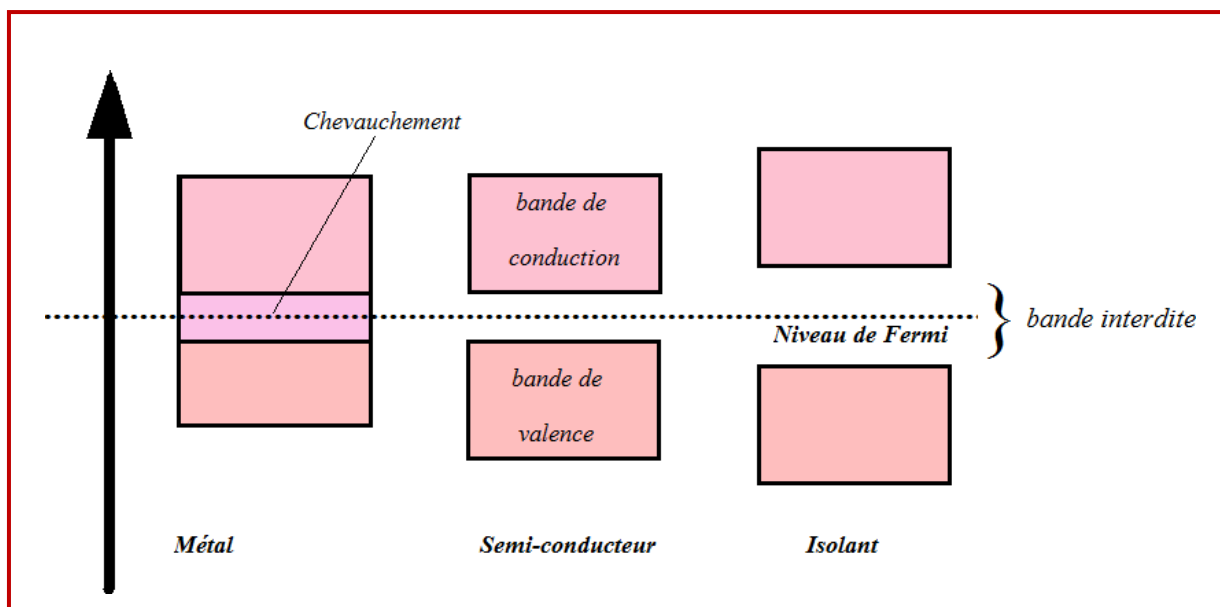
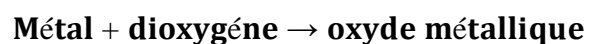


Figure II.1. Structure en bandes d'énergie des matériaux.

II.2 Les oxydes métalliques

Un métal est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.



Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes de métal et d'atomes d'oxygène ($M_x O_y$), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" sont des entiers naturels [38].

II.3 L'oxyde de cuivre CuO

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (**figure III.2**). CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de $0,60 \mu B$. CuO a des propriétés similaires à celles des cuprates supraconducteurs à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O.

CuO est utilisé dans les capteurs de gaz, dans les piles solaires, comme catalyseur [39] À cause de sa faible symétrie, CuO présente des propriétés ferroélectriques [40]. CuO est encore utilisé comme agent de polissage des verres optiques ou comme pigment par exemple.

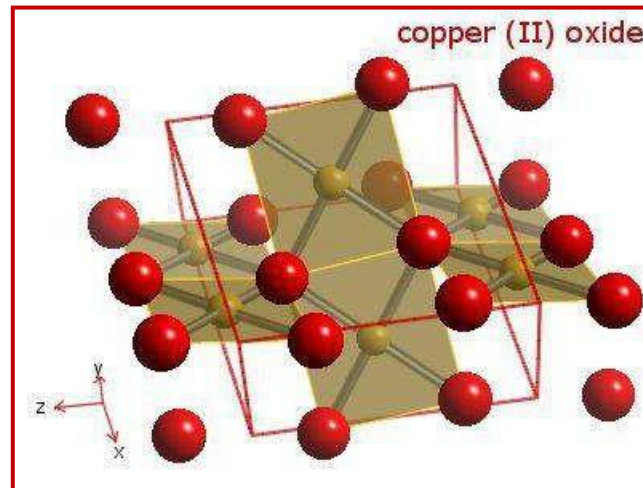


Figure II.2. Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.

II.3.1 Propriétés physiques

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface ,cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi conducteur , le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu_2O , quand le CuO est irradié par la lumière visible dans les

milieux aqueux, ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la décomposition photocatalytique H_2O en H_2 et O_2 , et dans le tableau suivant en citons quelques propriétés physiques de CuO.

Tableau II.1. Propriétés physiques de CuO [39 ; 41].

Masse volumique	6,32 g cm ⁻³
Masse moléculaire	79,55 g mol ⁻¹
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 me
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 me
largeur de la bande interdite (E g)	1.2eV
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12,5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique (k)	17 W K ⁻¹ m ⁻¹

II.3.2 Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre CuO est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g compris entre 1.2 et 1.4 eV. CuO montre généralement une faible conductivité. De grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 107 W.cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10W.cmet 0.5-5W.cm, respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stoechiométrie, soit à une conduction aux joints de grains. L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité

en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène. le tableau suivant présente les propriétés électrique de CuO.

Tableau II.2. Les propriétés électriques de CuO [42]

Preparation Method	crystallinity	Conduction Type	Resistivity (ohm.cm)	carrier concentration (cm ⁻³)
sintering	polycrystalline	P-type	16.00	4.10 ⁸
sputtering	polycrystalline	P-type	10 ⁻² --10	
sintering	polycrystalline	P-type	2400at 300 K 15at 773 K	
cvt	singlecristal	P-type	2.10 ³	
cvt	singlecristal	P-type	10 ³	

II.4 Les méthodes d'élaboration des photocatalyseurs

Ils existent plusieurs voies pour la synthèse des photocatalyseurs, nous citons ici les principales méthodes : et les méthodes par la voie humide. Ces dernières peuvent se diviser en trois groupes principaux : la précipitation ou co-précipitation, la méthode hydrothermale et la voie sol-gel, et la méthode par voie sèche (réactions à l'état solide)

II.4.1 Les synthèses par voie humide (humide)

Une synthèse chimique permet d'obtenir un composé à partir d'autres composés chimiques grâce à des réactions chimiques. Elle est due à la transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les trois techniques principales sont : la synthèse par la voie de Co-précipitation, le procédé hydrothermal et le procédé de sol-gel.

II.4.1.a Synthèse par précipitation

La précipitation se divise en trois catégories :

-Dans le cas de la précipitation directe, un seul cation est en solution et précipite directement en entrant en contact avec une solution d'agent précipitant [43]. Le précipité obtenu a ensuite été calciné à haute température pour donner le composé finale.

- La précipitation homogène est basée sur la thermohydrolyse d'une base utilisée comme agent précipitant, généralement, elle a l'avantage de présenter une nucléation plus homogène que la précipitation directe [44].

- La méthode par co-précipitation : Ce procédé est une technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre, elle est consistée à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces. La méthode par co-précipitation peut être réalisée par deux **voies** :

- **Directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- **Inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant

II.4.1.b Synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale permet de préparer des cristaux bien cristallisés, homogène en forme et en taille et une composition contrôlée et non agglomérés et qui peut être achevée à basse température. Le protocole de synthèse hydrothermale fait appel à des pressions supérieures à la pression atmosphérique permettant ainsi une élévation de la température du mélange réactionnel au-dessous de 100°C en conservant l'eau à l'état liquide. Ce procédé est utilisé afin de produire de fines poudres homogènes [45].

II.4.1.c Procédé de Sol-gel.

Le terme sol-gel est l'abréviation de deux mots : solution et gélification, un sol est une suspension colloïdale des particules à l'échelle de quelques nanomètres. Ce procédé est utilisé pour élaborer des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, il donne le matériau final [46].

II.4.2 La synthèse par voie solide (sèche)

Ce procédé est simple à mettre en œuvre et très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène [47,48]. La poudre obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

II.5 La photocatalyse

II.5.1 Historique

C'est en 1967 que le Professeur Honda-Fujishima, alors encore étudiant au Japon, découvre l'activité photocatalytique du dioxyde de titane. En exposant à une lumière forte une électrode en dioxyde de titane plongée dans une solution aqueuse, il a remarqué la présence sur la surface de l'électrode des bulles qui disparaissaient avec la lumière. Il a constaté que les bulles étaient constituées de dioxygène sur l'électrode en titane et constituées de dihydrogène sur l'électrode en platine. L'eau s'était décomposée en dihydrogène et dioxygène. Ce phénomène a été plus tard appelé photocatalyse ou « effet Honda-Fujishima ». Mais le simple fait d'utiliser la lumière comme source d'énergie n'a pas convaincu tous les chimistes de l'époque. C'est seulement à partir de la publication par Fujishima, en 1972, dans la revue Nature d'un article sur la possibilité de produire de l'hydrogène -source d'énergie propre - à partir de la lumière et de l'eau, que l'on a commencé à attirer l'attention sur ses travaux [49].

II.5.2 Définition

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (figure II.3) [50].

La dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres : la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la porosité des particules, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la

concentration en oxygène dissous, anions et cations), l'intensité, du rayonnement UV, le pH de la solution et la température [51].

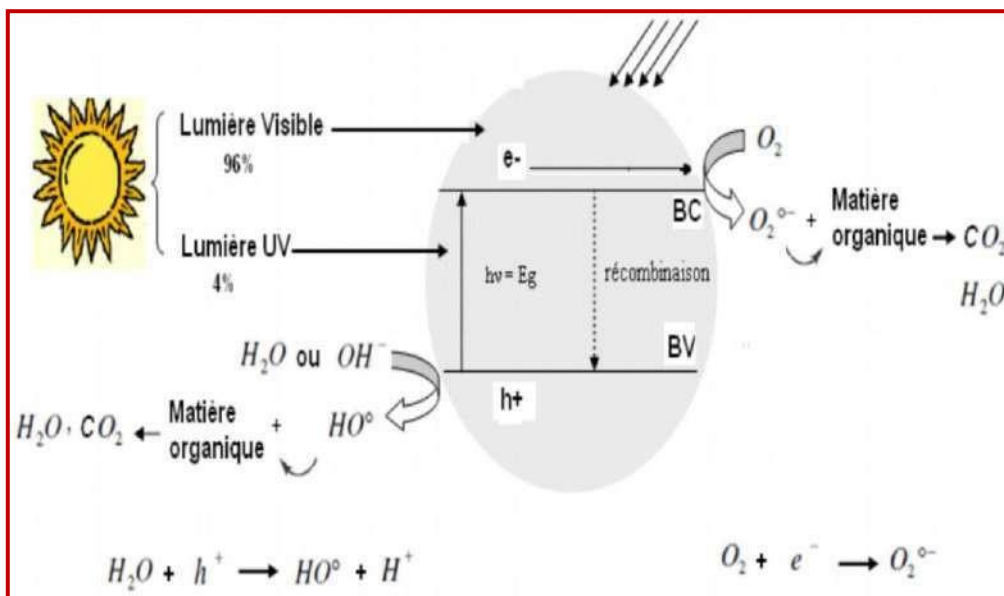


Figure II.3 Principe de la photocatalyse hétérogène.

II.5.3 Le mécanisme de dégradation par photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement d'oxyde de CuO) par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface [50]. Le semi-conducteur CuO convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction. Cela engendre l'activation de sites de CuO puis la dégradation moléculaire des composés présents. Le processus de dégradation consiste ensuite en une succession d'oxydations radicalaires initiées par des oxydants forts tels que OH^\bullet . Les OH^\bullet sont directement générés par la photolyse de molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs de CuO [50].

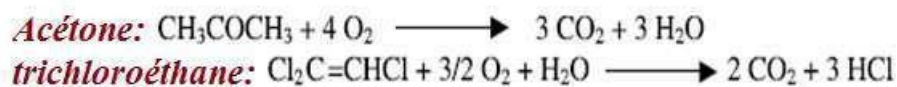


Figure II.4. Exemples de minéralisation par photocatalyse [51].

Les polluants organiques adsorbés sur le catalyseur sont alors dégradés par réactions radicalaires successives en espèces minérales non toxiques. La capacité de dégradation du semi-conducteur est liée à plusieurs paramètres:

- La nature et l'intensité de l'irradiation ou de la source lumineuse soit le nombre de photons incidents permettant l'activation du CuO.
- La nature du milieu réactionnel (la quantité de CuO (ou sites actifs)), et la teneur en eau permettant la production de radicaux hydroxyles .
- La nature et les concentrations en polluants. On peut, de manière succincte, décrire le processus de dégradation des polluants en quatre étapes successives :

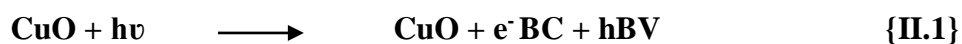
II.5.3.a Première étape: Activation du CuO

L'étape d'activation de la photocatalyse correspond à la formation de paire trou-électron au sein de l'oxyde métallique. Pour mettre en place une paire trou-électron, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'électron puisse surmonter l'espace énergétique ou bande interdite (BI) et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Si l'énergie apportée est suffisante, l'oxyde métallique devient alors actif. L'irradiation est la méthode la plus simple pour activer ce dernier.

L'énergie d'excitation (E_{ex}) est donnée par la relation (II.1) :

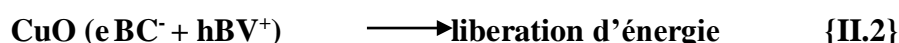
$$E_{ex} = \frac{h \cdot C}{\lambda_{ex}} \quad \text{Eq II.1}$$

Ainsi, quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron (**voir réaction (II.1)**). Dans le cas de l'oxyde de cuivre, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 2.5eV, une irradiation de longueur d'onde λ supérieure à 500 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du CuO.



II.5.3.b Deuxième étape: Séparation des électrons et des trous

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (voir réaction (I-2)).



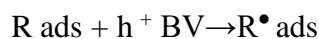
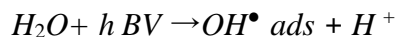
Dès lors, en absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison.

II.5.3.c Troisième étape : Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé sur le photocatalyseur pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\cdot-}$ ads, [50]. La réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitant. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que H_2O_2 ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons.



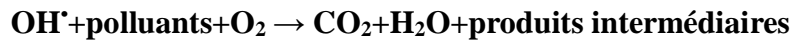
D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^{\cdot} en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- ads et les produits organiques Rads adsorbés à la surface du semi-conducteur, (voir les réactions suivantes)



II.5.3.d Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés (OH^{\cdot} , $O_2^{\cdot-}$, R^{\cdot}) sont très oxydants et peuvent décomposer des substances (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, des produits intermédiaires [02]. Dans les conditions courantes d'utilisation, les techniques photocatalytiques ne permettent pas d'obtenir directement une minéralisation totale des molécules traitées (formation exclusivement de CO_2 et H_2O sans présence d'intermédiaires). La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (volume traité, surface de catalyseur, source et puissance lumière visible et concentrations des polluants). Il apparaît

donc obligatoirement des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant:



Finalement, un polluant contenu dans une phase liquide va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photocatalyseur activé par lumière visible et les radicaux générés (OH^\bullet , O_2^\bullet , R^\bullet). On peut dire que le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus; l'un chimique et l'autre physique :

- Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite.
- le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu [52]. proposent un schéma réactionnel photo-catalytiques décompose en cinq étapes:
 1. Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite.
 2. Adsorption en surface de CuO .
 3. Réaction de la molécule adsorbée .
 4. Désorption des produits de réaction .
 5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

la figure (II.2) reprend en détail l'ensemble des processus exposés au niveau de la particule de CuO.

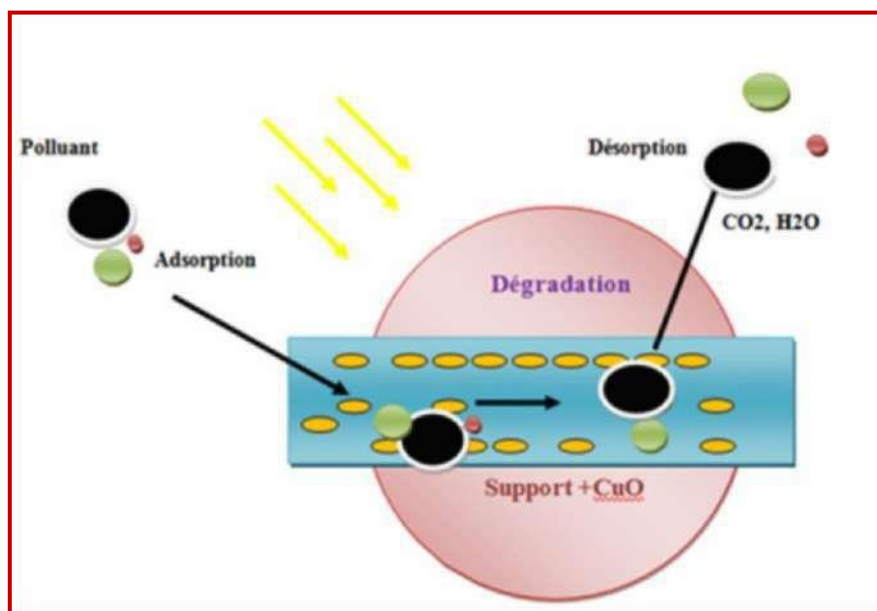


Figure II.5. Mécanisme de la photocatalyse

II.5.4 Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- Influence de la concentration initiale en polluant.
- Influence de la concentration/masse du catalyseur.
- Influence de la cristallinité du catalyseur.
- Influence de la surface spécifique.
- Influence du pH.
- Influence de l'oxygène dissous.
- Influence de la température.
- Influence de l'intensité lumineuse.

II.5.4.1 Influence de la concentration en catalyseur

La vitesse de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle, cette vitesse se voit diminuer. L'augmentation de la vitesse au début est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs sur le catalyseur. Quant à la diminution de la vitesse observée au-delà d'un certain seuil en catalyseur, celle-ci est attribuée à l'agglomération des particules du catalyseur, ce qui a pour effet de réduire le nombre de sites actifs [53].

II.5.4.2 Influence de la cristallinité du catalyseur

La photoactivité du catalyseur dépend d'un côté des facteurs électroniques et de la forme utilisée (poudre, grains ou supporté) en plus de certains paramètres physico-chimiques à savoir :

- La taille des particules
- La surface spécifique du catalyseur
- La surface hydroxylée du catalyseur [54].

II.5.4.3 Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de

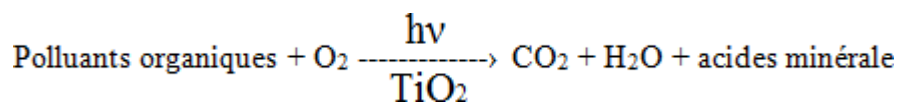
masse de solide photocatalytique), sans changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées. Ainsi, une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [54].

II.5.4.4 Influence du pH

Le pH est l'un des facteurs les plus importants en photocatalyse. Néanmoins, plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que l'influence du pH sur la vitesse de dégradation d'un polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter puisqu'il va interférer sur différents paramètres [55]. En effet, le changement du pH du milieu modifie la charge de surface du catalyseur, la spéciation du réactif ainsi que l'équilibre des réactions radicalaires [56]. La charge de surface est un paramètre important lorsqu'il s'agit d'étudier les procédés de surface comme la photocatalyse. La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface du catalyseur, étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu [57]. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). La surface du catalyseur est positivement chargée dans des conditions acides ($pH < pH_{PZC}$) alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ($pH > pH_{PZC}$).

II.5.4.5 Influence d'oxygène dissous

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



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2^- . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [58].

II.5.4.6 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [58].

II.5.4.7 Influence de l'intensité lumineuse

Plusieurs auteurs [59,60] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de I 0,5 ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0.0}$) [Figure II.6].

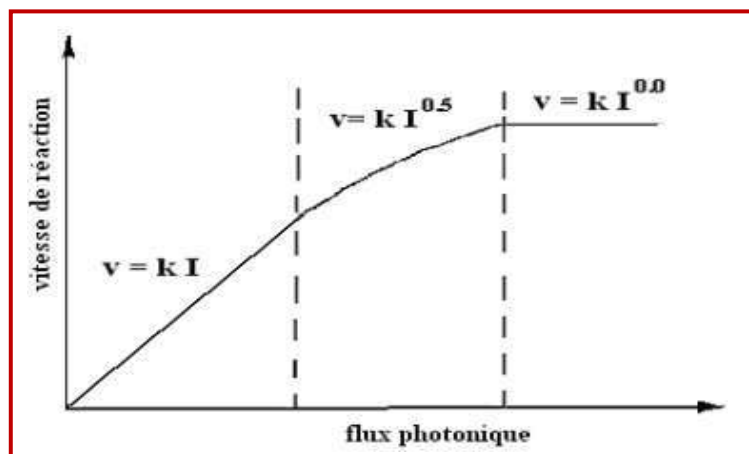


Figure II.6. Effet du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [59]

II.6 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.

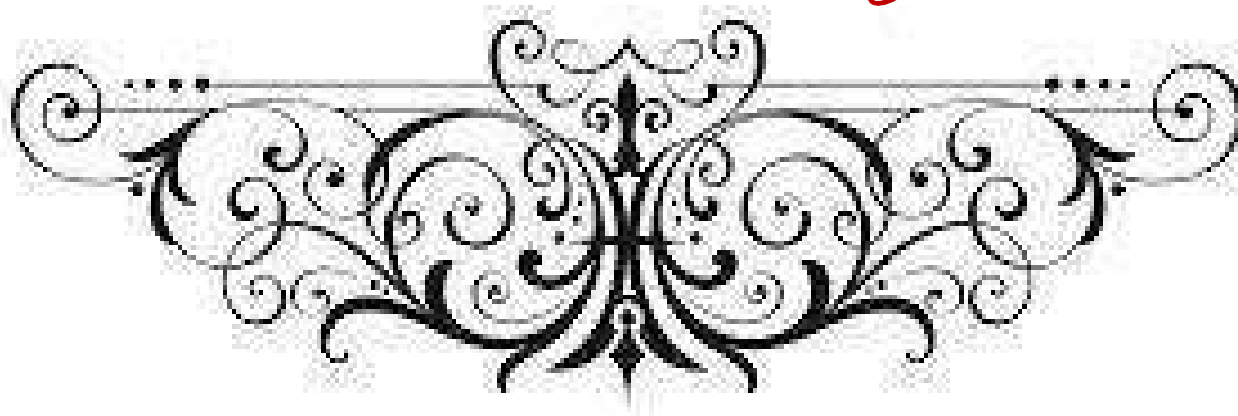
- ✓ Minéralisation totale de la majorité des polluants organiques possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces ou transformation des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses (la photocatalyse est considérée comme une méthode de prétraitement).
- ✓ CuO synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- ✓ Ils consomment moins d'énergie que certaines méthodes telle que l'incinération.

II.7 Inconvénients de la photocatalyse

- ✓ Limitation par le transfert de masse.
- ✓ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- ✓ Colmatage des filtres.
- ✓ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- ✓ Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.



Chapitre III
Généralités sur les zéolites



*Chapitre III : Généralités sur les zéolites***III.1 Historique**

Le représentant le plus important de cette classe de substance est les zéolites connues dans la nature depuis plus de 250 années. En 1756 le scientifique suédois Axel Frederik Cronstedt a examiné ces minéraux et les a chauffés, l'eau est sortie et la pierre semblait bouillir. Cette propriété caractéristique des minéraux zéolithiques est décrite ainsi par le nom zéolithe, du grec (zéo, bouillir) et (lithos, pierre) c'est-à-dire des pierres bouillantes [61].

Les zéolites naturelles résultent du mélange de roches et de cendres volcaniques avec les eaux souterraines. Ces solides trouvés même sur Mars [62], ne sont pas purs, ils contiennent généralement des métaux, du quartz et même d'autres zéolites.

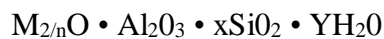
Une caractéristique fondamentale de toutes les zéolites se manifeste par leurs structures poreuses, et par leurs grandes surfaces internes. Elles sont donc très convenables pour les utiliser dans le domaine d'adsorption, par exemple, la déshydratation des gaz [63] et pour des utilisations plus particulières, ces matériaux ont été synthétiquement fabriqués. Bien que la première synthèse des zéolites ait été signalée en 1862 par H. de St. Claire Deville [64] la première synthèse avec caractérisation par DRX, propriétés optiques et analyse chimique était rapporté par le professeur R. M. Barrer au début des années 1940s [65,66].

Le choix des matériaux dont les dimensions moléculaires des pores conviennent à l'adsorption de certaines molécules est l'origine du terme tamis moléculaire que M. Bain a proposé en 1932 pour décrire une classe des matériaux montrant des propriétés sélectives de sorption [67] ; il a proposé qu'un matériau soit un tamis moléculaire, il faut qu'il sépare les constituants d'un mélange sur la base de la taille et la forme moléculaire. 11 y a 45 minéraux appartiennent au groupe des zéolites. Le terme zéolithe comprend les zéolites silicates naturelles et synthétiques ainsi que les matériaux phosphates ayant une structure zéolithique. Actuellement, il y a plus de 120 structures et plus sont découvertes chaque année.

En 2004, 16 nouvelles structures ont été rapportées : CDO, GIU, SFO, SOS, RRO, RWR, UTL, ETR, IWR, NPO, PON, SSY, USI (IM-6) et UOZ [68].

III.2 Définition des zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates microporeuses ayant une structure cristalline bien définie, à l'intérieur de laquelle il existe un grand nombre de canaux, de pores et des cages caractéristiques. Ces pores sont uniformes en taille à l'intérieur d'un matériau zéolithique spécifique [69]. Une formule empirique représentative d'une zéolithe écrite en forme d'oxyde est donc [70] :



Où M représente les cations échangeables, généralement des ions du groupe I ou II, n représente la valence cationique. La valeur de $x \geq 2$ car Al^{3+} n'occupe pas deux sites tétraédriques adjacents. Y est le degré d'hydratation.

Cette définition est donnée en premier lieu par Meier et Olson [71], Smith [72] et Breck [66]. Les analogues aux zéolites en silice: les métallo-silicates, les aluminophosphates, les silicoaluminophosphate et les métalloaluminophosphates sont des tamis moléculaires mais ne sont pas des zéolites classiques. Cependant Liebau a défini les zéolites autrement, comme des tectosilicates contenant des canaux ou des cavités polyédriques plus grandes et interconnectés par des fenêtres suffisamment large permettant une diffusion facile aux espèces polyatomiques à travers le cristal [73]. D'après cette définition le terme zéolithe devrait comprendre non seulement les aluminosilicates mais aussi les polymorphes purement silicique et les métalosilicates, ainsi que les tamis moléculaires phosphatés. La formule générale d'une zéolithe selon Liebau serait donc :



Où A (cations), X (anions), et M (neutres) ne sont pas des éléments des sites tétraédriques, et T est l'atome qui remplace structuralement les ions de silicium.

Dans les différents types structuraux le rapport Si / Al peut varier de un à l'infini, ainsi plusieurs compositions de zéolites isomorphes sont alors possibles. Mais le silicium et l'aluminium peuvent aussi être remplacés par des éléments tels que le germanium [74],[75] ou le gallium [74], [76],[77] respectivement. Par ailleurs, d'autres éléments tels que Ti [78], B, Fe

[79],[80] peuvent être présents en quantité limitée et inférieure à 2 % en masse. L'agencement particulier des tétraèdres fait apparaître des canaux et/ou des cavités de dimensions moléculaires qui communiquent avec le milieu extérieur et qui peuvent contenir des cations de compensation échangeables, de l'eau ou d'autres molécules et des sels.

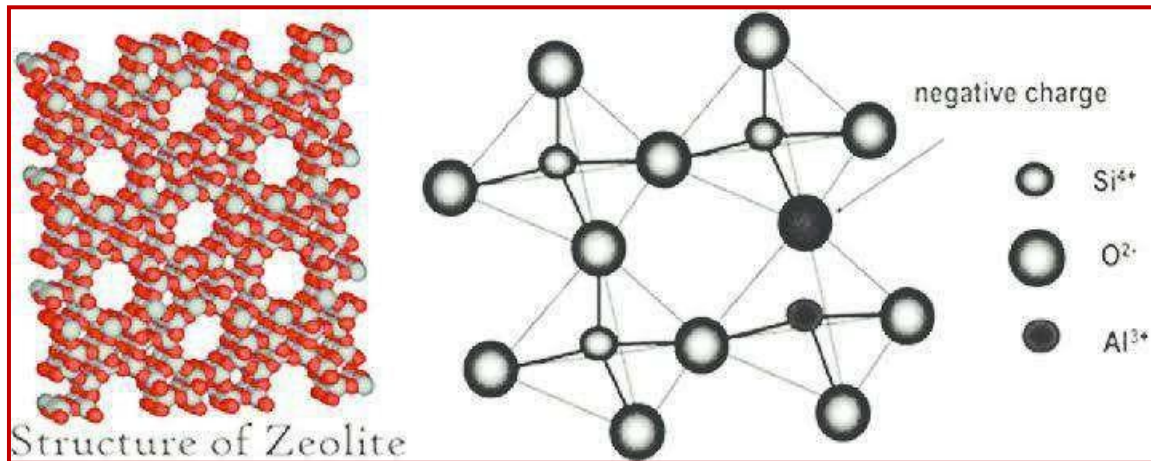


Figure III.1. Structure cristalline d'une zéolithe.

III.3 Types des zéolites

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolites : Les zéolites sont naturelles ou synthétiques; plus de 150 types de zéolites ont été synthétisées et 48 zéolites naturelles sont connues, on en a même trouvé sur Mars.

III.3.1 Les zéolites naturelles

Les zéolites d'origine naturelle sont composées de Mordenite, chabazite, erionte, clipyilote...etc. Les zéolites naturelles se sont formées après plusieurs millions d'années et dites sédimentaires se forment dans des contextes géologiques et dans des conditions physicochimique variés, le plus souvent par altération du verre volcanique contenu dans les roches pyroclastiques et volcan sédimentaires.

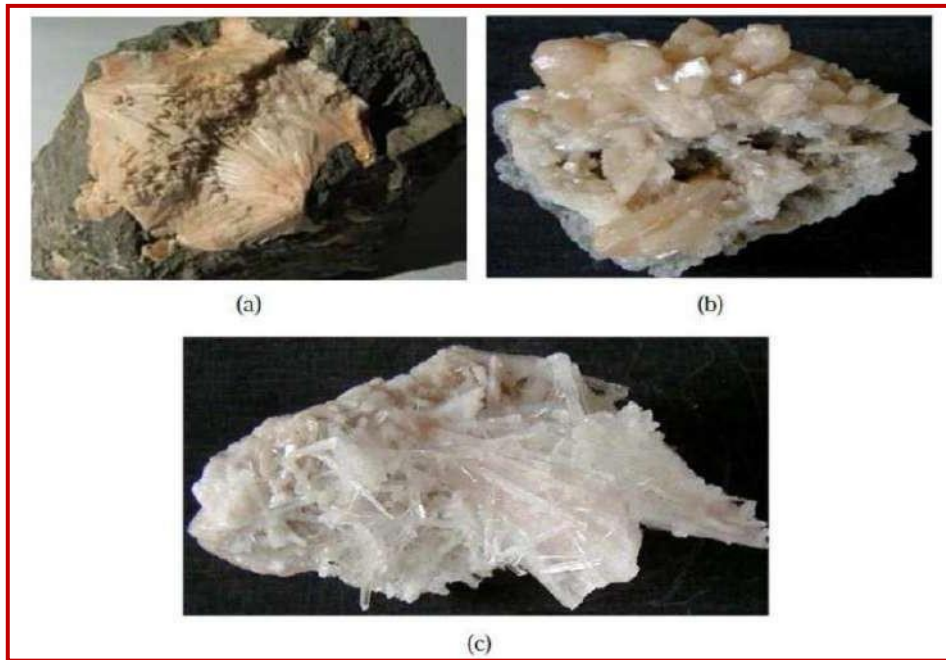


Figure III.2. Zéolites naturelles : (a) Natrolite, (b) Stibilite, (c) Scolecite.

III.3.2 Les zéolites synthétiques

Les zéolites d'origine synthétiques de types X, Y, ZSM5, MCM41 ...etc. [74]. La première zéolite synthétique fut obtenue par Deville en 1862. Les zéolites synthétiques très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, dont la catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier),



Figure III.3. Un exemple d'une zéolite synthétique.

III.4 Classification des zéolites

Les zéolites sont classées selon leur morphologie, structure cristalline, composition chimique et diamètre des pores.

III.4.1 Classification des zéolites selon leurs morphologies

SmithFischer et Breck ont classé les zéolites selon leurs différents SBU. Ces SBU sont des aluminosilicates qui forment la composition de base de charpentes zéolitique.

Du point de vue structurel les zéolites sont formées par des unités de construction primaire. A partir de ces unités premières. Plusieurs unités secondaires de construction peuvent être formées par la construction covalente d'atome d'oxygène, appelé un pont d'oxygène. Les SBU sont caractérisés par une forme géométrique simple. La structure des zéolites est finalement constituée par des SBU [77,78].

III.4.2 Classification des zéolites selon leur composition chimique

Tableau III.1 Classification des zéolites selon leurs compositions chimiques

Type de zéolithe		Rapport Si /Al	Exemple
Zéolites siliciques	faiblement	Si /Al=1-1 ,5	A, X ; Sodalité, etc.
Zéolites siliciques	moyennement	Si/ Al=2,0-5,0	Erionte, chabazite, mordenite, X, Y, L, Ω, etc.
Zéolites siliciques	fortement	Si/ Al=5-500	MFI, FER, BEA, etc.
Zéolites siliciques	purement	Si/ Al=∞	Si-MFI (Silicalite-1), Si-MEL (silicalite-2, Si-ZSM-48, Si-UTD, etc.

III.5 Les propriétés des zéolites

III.5.1 Propriétés physico-chimiques

On ne peut pas parler de masse moléculaire compte tenu de grande variabilité des structures de zéolites. L'unité de mesure habituelle est la maille cristalline dont la masse dans le cas de la zéolite 4A(Na₁₂Si₁₂Al₁₂O₄₈) est 1704 g. Les zéolites sont solubles dans les bases fortes (surtout si elles sont pauvres en aluminium) et solubles dans les acides lorsqu'elles sont riches en aluminium. Elles sont détruites par contact avec HF. La stabilité thermique dépend du type

de zéolite; en principe, les zéolites perdent leur cristallinité à des températures fonctions de leur teneur en aluminium et de leur taille de cristaux. Les zéolites de type A ou X commencent à s'amorphiser vers 650° C tandis que les zéolites très riches en silice comme la ZSM5 peuvent résister jusqu'à 950° C. La zéolite A donne à 800° C de la bétacristobalite tandis que la zéolite X donne la carnegieite. La température de fusion est supérieure à 1600°C.

La stabilité hydrothermale est, par contre, beaucoup plus limitée que la stabilité purement thermique. Les zéolites fortement aluminiques subissent des dégradations hydrothermales de leurs propriétés d'adsorption à des températures nettement inférieures à leur température d'amorphisation. La densité intrinsèque des cristaux est variable, entre 1,3 et 1,9 selon le volume poreux [81].

III.5.2 Autres propriétés

III.5.2.a Stabilité

La stabilité varie entre la décomposition thermique des cristaux vers 700°C pour les zéolites à faible taux de Si, jusqu'à 1300°C pour la silicalite.

Les zéolites à faible teneur en Si sont fragiles en présence d'acide alors que les zéolites à forte teneur en Si sont très stables même en présence d'acides minéraux concentrés à ébullition.

Par contre, les zéolites à forte teneur en Si sont moins stables en présence de bases

III.5.2.b Sélectivité

La sélectivité de la surface varie entre la surface très polarisée ou hydrophile des zéolites riches en aluminium et une surface plus homogène ou non, polaire organophile ou hydrophobe, des zéolites riches en Si . Les propriétés hydrophobe apparaissent pour un rapport Si/Al voisin de 10.

III.5.2.c Toxicité

Les zéolites sont reconnues non toxique. On n'a pas trouvé d'effets négatifs sur le traitement biologique de l'eau, ni de toxicité aiguë sur les algues, les invertébrés ou les poissons. L'ingestion par les rats de 5g/kg de poids pendant sept jours n'a produit aucun effet secondaire.

L'inhalation des poussières de zéolites aluminiques fortement hydrophiles est à éviter par suite des phénomènes exothermiques liés à l'adsorption d'eau.

III.6 L'utilisation des zéolites dans la chimie

Les zéolites sont employées comme [82] :

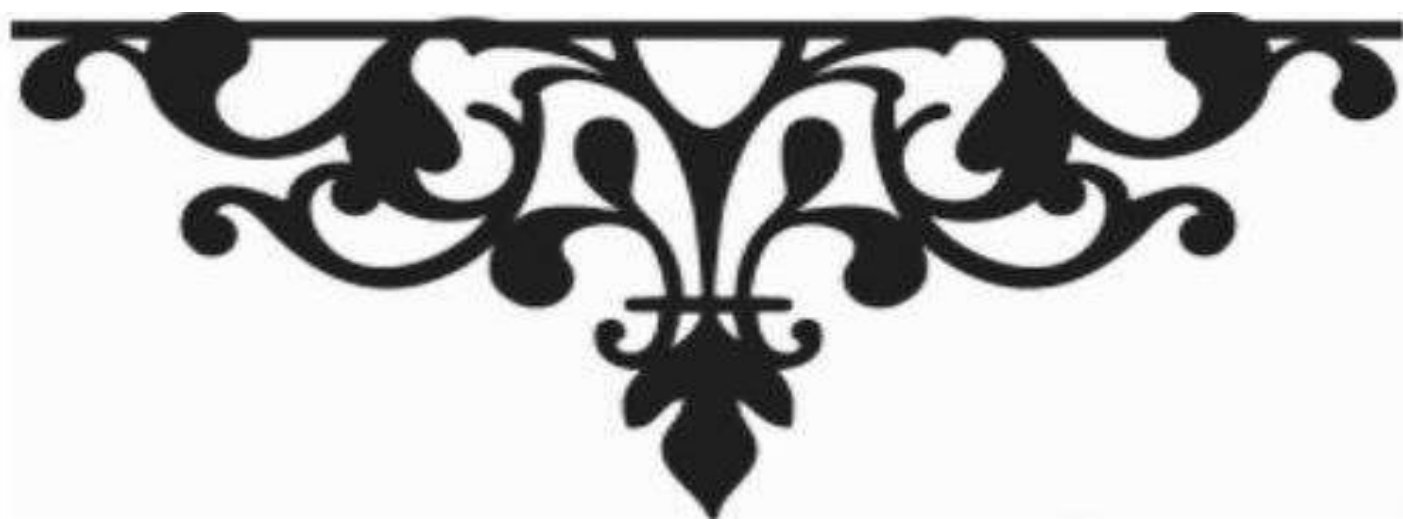
-Échangeur d'ions

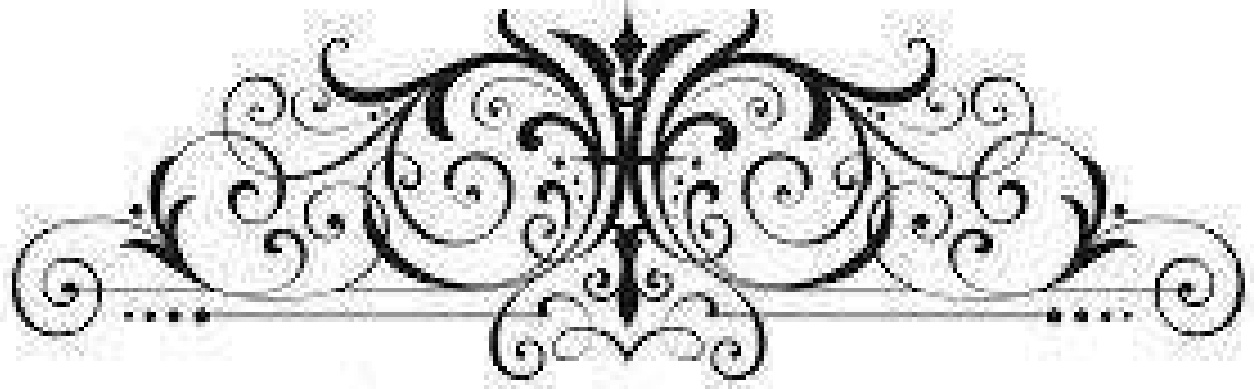
-Tamis moléculaire: seules les molécules de certaines tailles et formes peuvent passer à travers la structure zéolitique (déshydrater des solvants organiques, déshydrater les gaz vecteurs des chromatographes, protéger les appareils sensibles à l'humidité, épurer l'eau des particules radioactives).

-Catalyseur: procédé technologique permettant de transformer de l'hydrogène afin de produire du méthane et de l'eau, en présence d'un catalyseur de nickel, de température et de pression, perfectionné par l'amélioration de l'effet catalytique grâce à la présence de zéolite qui retire du mélange eau-gaz, l'eau qui a été produite, économisant, ainsi, l'énergie nécessaire à la transformation.



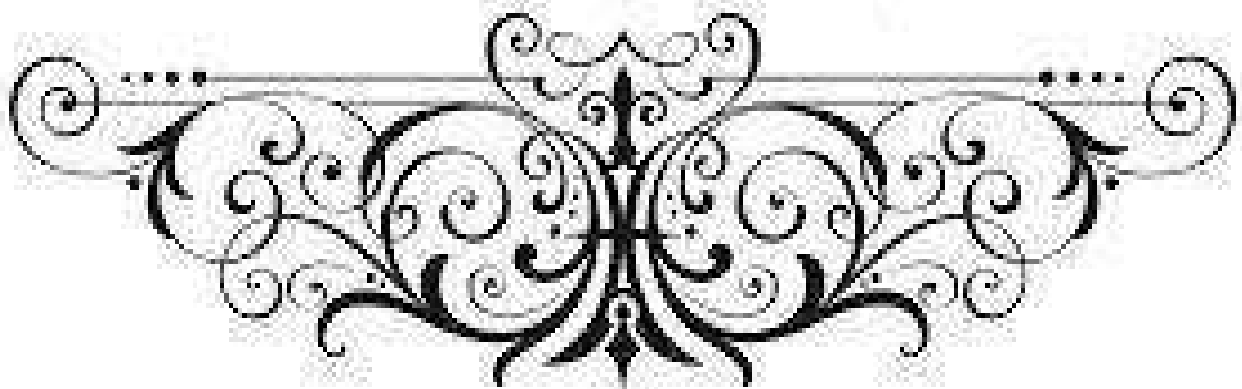
Partie Pratique





Chapitre IV

Matériel et méthodes



Chapitre IV : Matériel et méthodes

L'étude expérimentale de ce travail a été effectuée dans le laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurance Qualité de l'université d'Akli Mohand Oulhadj BOUIRA. Ce chapitre donne une description des matériels utilisés ainsi que les méthodes et les démarches expérimentales adoptés lors de la réalisation de ce travail.

IV.1 Matériels et produits utilisés

IV.1.1 Produits chimiques utilisés

- **Sulfate de cuivre:** Le sel du cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire 249,68 g/mol a été utilisé pour la préparation du nanomatériau photocatalytique.



Figure IV.1. sulfate de Cuivre CuSO_4 utilisée.

- **Rouge Congo:** de nom UICPA: acide benzidine diazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique de formule brute: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ et de masse molaire 696,663g/mol et d'apparence poudre rouge foncé.



Figure IV.2. Rouge Congo utilisé.

- **Zéolite:** De référence 96096-100G sigma Aldrich a été utilisée comme support du CuO.



Figure IV.3. La zéolite utilisée.

- **Acide sulfurique:** de formule brute H_2SO_4 d'apparence liquide hygroscopique, huileux, incolore et inodore.

IV.1.2 Matériels

Le matériel utilisé peut être cité comme suit :

- **Balance:** Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque OHAUS de précision de 0,001g.
- **pH-mètre:** Les pH des solutions ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque METTLER TOLEDO d'une électrode combinée en verre.
- **Plaque agitatrice chauffante:** L'agitation dans le photo-réacteur a été assurée par une plaque agitatrice magnétique de marque STUART.
- **Four:** Les traitements thermiques lors de la préparation du photo-catalyseur ont été réalisés dans un four à moufle de marque WISTHERM, muni d'un système de contrôle de température.
- **La centrifugeuse:** La séparation solide/liquide avant l'analyse des échantillons prélevés du photo-catalyseur a été réalisée par centrifugation à vitesse de rotation 3000/min de modèle EZ SWING 3K.
- **Étuve:** l'étape du séchage a été réalisée dans une étuve de marque MEMMERT.
- **Sonificateur:** De marque FALC a été utilisé lors de la préparation du photo-catalyseur CuO supporté sur la zéolite.

IV.1.3 Les techniques et les appareils d'analyse utilisés:

➤ La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial. Le dosage de solution colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Lambert-Beer [83]:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A: absorbance sans unité.

I_0 : intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté).

I: intensité lumineuse transmise.

ϵ : coefficient d'extinction molaire (qui dépend de la longueur d'onde et de la température).

l : longueur du trajet optique (en cm).

C: la concentration du soluté.

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans cette étude est un appareil de marque AGILENT TECHNOLOGIES CARY 60 UV-VIS. La cellule utilisée est en quartz. Les mesures de l'absorbance ont été réalisées à la longueur d'onde 500 nm qui est λ_{\max} du rouge Congo.



Figure IV.4. Spectrophotomètre UV-visible.

➤ Spectroscopie infrarouge

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager son optimisation, en vue d'application, est la technique **FTIR** (Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy ; La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier), une méthode éprouvée simple, fiable et rapide qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurale [84].

Les groupements fonctionnels qui constituent la surface des nanomatériaux ont été déterminés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, les spectres **FTIR** des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre **JAS.CO FT/IR-4200** sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons de la zéolite pure et sur le photo-catalyseur préparé.



Figure IV.5. L'appareil de FTIR.

IV.2 Méthodes

IV.2.1 Analyse du Rouge Congo

Afin de déterminer les concentrations résiduelles du Rouge Congo dans les différents échantillons aqueux du mélange réactionnel. Une courbe d'étalonnage est nécessaire pour convertir les absorbances obtenus en concentrations. Les concentrations des solutions étalons varient de 0 à 15 mg/L avec un pas de 2.5 mg/L.

IV.2.2 Préparation de la courbe d'étalonnage du Rouge Congo

Les solutions étalons du colorant ont été préparés à partir de la solution mère de concentration 500 mg/L. Cette dernière a été soigneusement préparée par la dissolution de 0.25 g de la poudre du rouge congo dans 500 ml d'eau distillée. La solution a été laissée à

l'obscurité pendant 24h sous une lente agitation. Les solutions étalons ont été préparées par la dilution d'un volume bien déterminé de la solution mère dans 100 ml d'eau distillée. Leurs concentrations finales sont: 0 ; 2.5; 5; 7.5; 10; 12.5 et enfin 15 mg/L. La mesure de l'absorbance de ces solutions a été réalisée à la longueur d'onde 500 nm.

IV.2.3 Préparation du photocatalyseur CuO supporté sur la zéolite

La méthode de dispersion a été utilisée pour la préparation du semi-conducteur CuO supporté sur la zéolite. Pour cela, 100 ml de la solution de $(\text{Cu}^{+2}, \text{SO}_4^{-2})$ a été préparé par la dissolution de 5.35 g du sel de sulfate de cuivre dans l'eau distillée. Quatre grammes de la zéolite a été ajouté à la solution précédente. Le mélange obtenu a été soumis à une sonification pendant une heure puis laissé sous agitation lente pendant 24 heures puis le résidu solide a été récupéré par filtration. Après un lavage de plusieurs fois de ce résidu par l'eau distillée, il a été séché pendant 1h dans l'étuve [85]. Enfin, un traitement thermique à 450 °C pendant 6 heures de ce résidu a été effectué pour obtenir le photo-catalyseur CuO supporté sur la zéolite (CuO/zéolite).

La caractérisation du matériau photocatalytique obtenu a été réalisée par **FTIR**.



Figure IV.6. CuO supporté sur la zéolite après calcination.

IV.3 Essais photocatalytique de la dégradation du Rouge Congo par CuO/zéolite

IV.3.1 Test de l'adsorption et de la photolyse du Rouge Congo

Afin d'évaluer les performances de la photocatalyse par rapport à la photolyse (effet de la lumière) et l'adsorption du colorant sur le matériau utilisé (CuO/zéolite) et d'évaluer la contribution de chaque phénomène dans la dégradation du colorant. Une série d'expériences a été menée sur une solution du colorant de concentration initiale 25 mg/l et d'un volume de un

litre dans les trois conditions suivantes :

- 1- La solution est exposée seulement à la lumière visible en absence au photocatalyseur
- 2- La solution a été mise en contact avec 0.1 g du matériau photocatalytique et à l'obscurité.
- 3- La solution a été mise en contact avec 0.1 g du photocatalyseur en présence de la lumière.

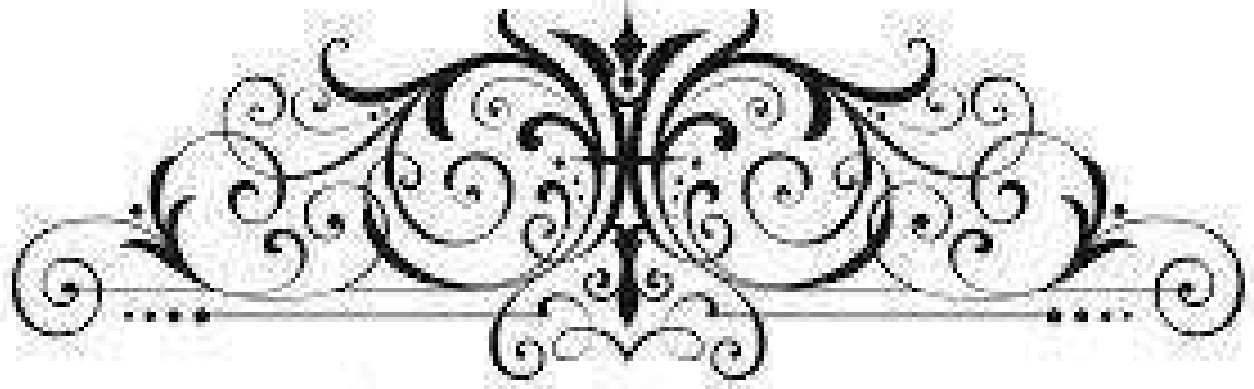
IV.3.2 La photocatalyse

Après la préparation et la caractérisation du photo-catalyseur CuO supporté sur la zéolite nommé (CuO/zeo), des tests des performances de ce matériau ont été réalisés pour la dégradation du Rouge Congo en solution aqueuse dans un photo-réacteur de capacité 1.25 L équipé d'un système de refroidissement, dans le domaine du visible. La source de la lumière visible a été assurée par 2 lampes à filament de tungstène de 75 watts chacune.

Un litre de la solution fraîche de Rouge Congo de concentration connue a été mise en contact avec une masse m de photo-catalyseur à l'obscurité et à la température ambiante. Après un temps de contact du mélange égal au temps d'équilibre de l'adsorption du système, les lampes ont été mises en marche où des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés à des intervalles de temps définis. La concentration C_t du Rouge Congo dans l'échantillon à l'instant t est ensuite déterminée par spectrophotométrie après centrifugation de l'échantillon. Les concentrations du colorant utilisées dans ce test sont $C_0 = 12.5 ; 25$ et 35 mg/l et les masses du matériau photocatalytique utilisées sont : $m = 0.05, 0.1$ et 0.13 g. Le pH initial de la solution du colorant est de 4. La photo suivante montre le dispositif expérimental utilisé dans cette étude.

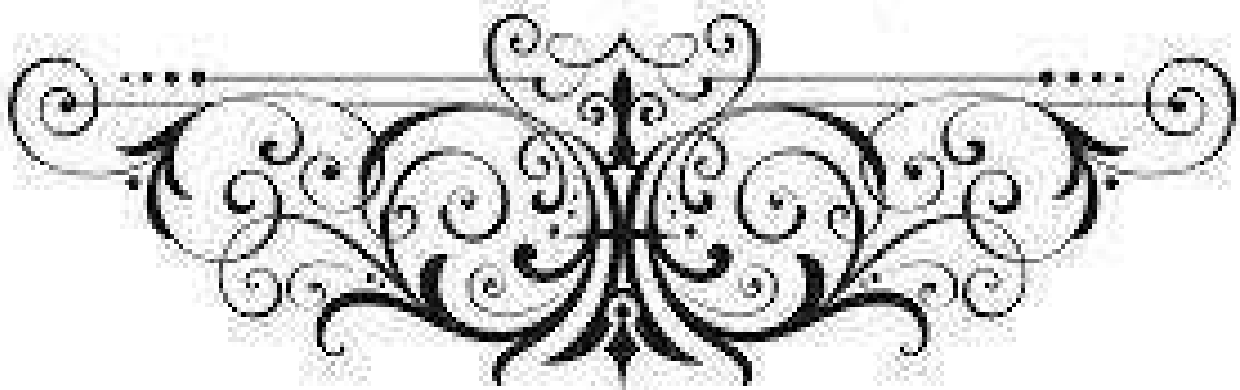


Figure IV.7. Le montage utilisé pour le traitement et la réalisation d'étude.



Chapitre V

Résultats et discussions



*Chapitre V : Résultats et discussions.***V.1 Caractérisation du photo-catalyseur CuO/zéolite****❖ Spectroscopie FTIR**

Les spectres infrarouges obtenus dans la gamme de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} de la zéolite pure et du nanomatériau CuO supporté sur la zéolite préparé sont donnée dans les figures 1 et 2.

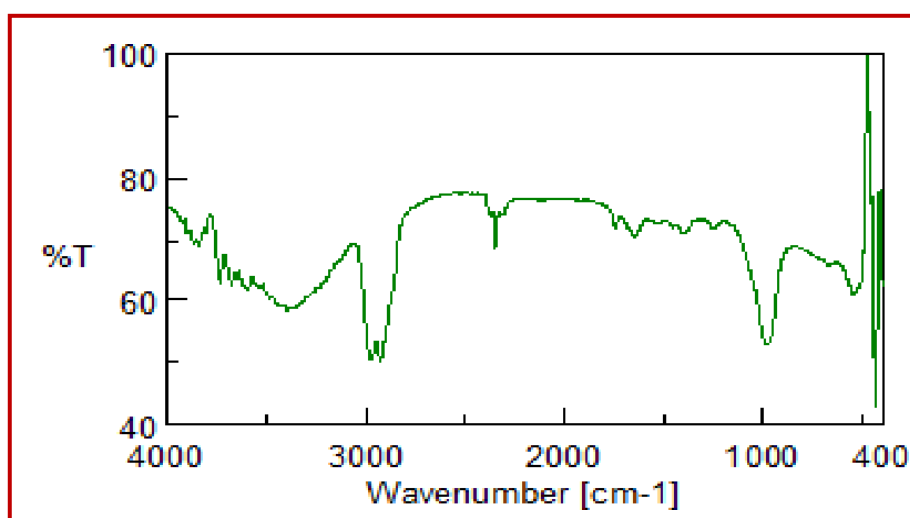


Figure V.1. Spectre IR de la zéolite.

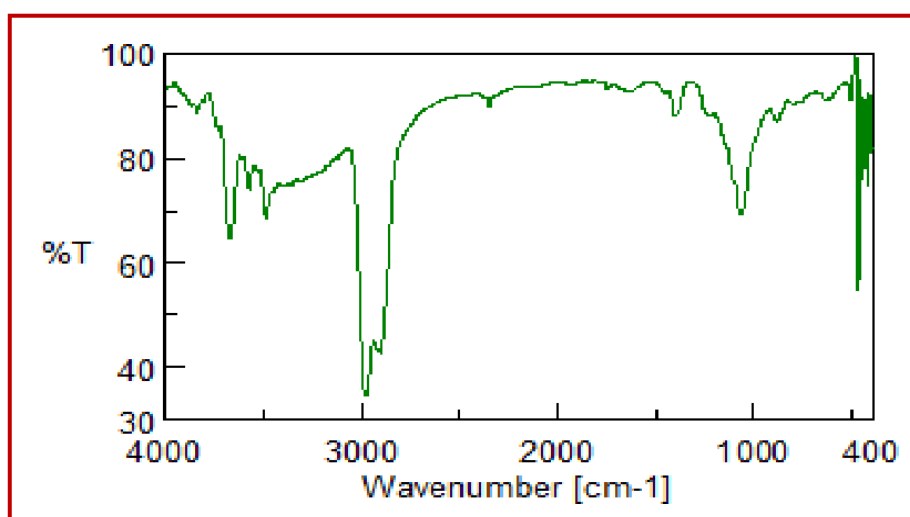


Figure V.2. Spectre IR du photocatalyseur CuO/zéolite.

le spectre FITR de la zéolite de la figure V.1, montre la présence de plusieurs bandes d'absorption. L'exploration de ce spectre infrarouge nous a permis de

confirmer la présence de certains liaisons entre atomes, comme cela est résumé dans le tableau (V.1).

Tableau V.1. Bandes d'absorption Infrarouge du Zéolite

<i>Lecture sur le spectre en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})</i>	<i>Résultat</i>
<i>~3650 or 3400-3300(forte bande)</i>	<i>présence d'une fonction alcool O-H</i>
<i>1680-1630(pic)</i>	<i>présence d'un groupe carbonyle C=O</i>
<i>1680-1630(pic)</i>	<i>Si=O</i>
<i>400-500(pic)</i> <i>650-850 (pic)</i>	<i>Al-O</i>

Le spectre du support à l'état initial en poudre blanche Zéolite indique l'existence de sites OH ainsi que de sites de vibration de H₂O. En effet, une bande isolée entre 3200 et 3500 cm⁻¹ due aux vibrations de déformation est observable. Une autre bande située entre 1630 et 1660 cm⁻¹ correspond aux vibrations de torsion des molécules H-O-H. La région comprise entre 900 et 1200 cm⁻¹ traduit l'existence des liaisons Si-O-Si des aluminosilicates. Par ailleurs, une large bande existe entre 400 et 900 cm⁻¹ et se décompose de la manière suivante :

- Entre 400 et 500 cm⁻¹, s'agit de vibration de torsion des liaisons Al-O,
- Entre 650 et 850 cm⁻¹, il s'agit des vibrations de déformation des liaisons Al-O.

Pour comprendre les modifications des vibrations observées sur la figure (V-2) :

On compare les spectres de CuO /Zéolite et Zéolite qui montre également certaines modifications en particulier autour de la bande où ils sont situés à 598 cm⁻¹. La présence de la bande à 598 cm⁻¹ est en bon accord avec les résultats indiquant la formation de CuO dans la structure de la zéolite après processus de calcination. Le deuxième groupe de bandes, qui sont sensibles aux liaisons tétraédrique entre le mode structurales secondaires dans la zéolite, se produit dans la région de 500-600 cm⁻¹, indiquent dans nos résultats la perte de la cristallinité dans CuO/Zéolite avec l'augmentation de la température.

V.2 Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption du RougeCongo sur le photocatalyseur CuO/Zeolite

Il est essentiel d'exclure le phénomène d'adsorption lors des expériences de dégradation des colorants afin de modéliser la cinétique de la dégradation photocatalytique des colorants. Pour cela, il est nécessaire de déterminer le temps d'équilibre du colorant sur le matériau photocatalytique et déterminer l'équation de vitesse de la réaction photocatalytique de la dégradation du rouge congo dans le temps au-delà du temps d'équilibre.

Pour cette raison, une expérience a été réalisée pour déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du colorant sur le matériau photocatalytique. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V-3.

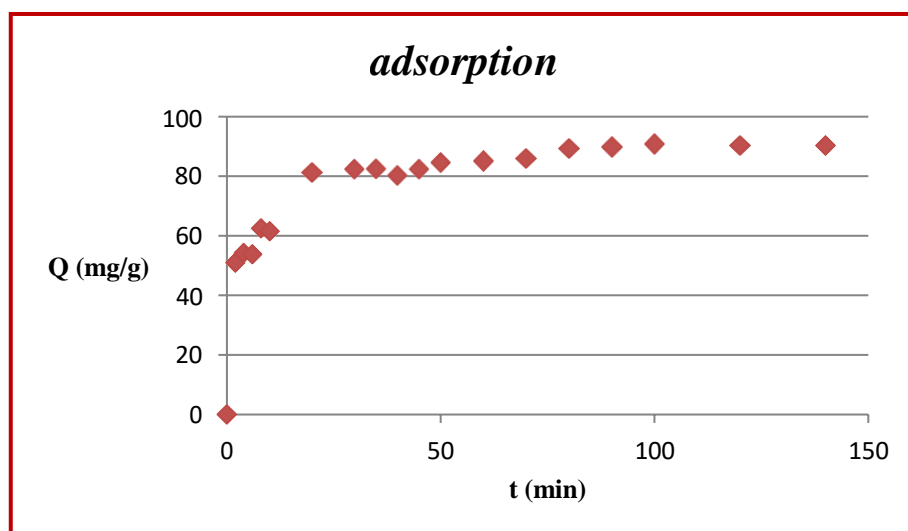


Figure V.3. Cinétique de l'adsorption du Rouge Congo sur CuO/zeolite à l'obscurité: pH = 4; [RG]=25 mg/L ; m_{CuO} = 0.1 g/L.

D'après cette figure nous constatons que la vitesse d'adsorption est rapide de 0 à 20 min puis commence à ralentir jusqu'à 70 min. A partir de temps de contact de 80 min la capacité d'adsorption balance autour de la valeur de 90 mg/g. De ce fait, le temps de 80 min est considéré comme le temps d'équilibre d'adsorption du rouge congo sur le photocatalyseur.

V.3 Comparaison de la photocatalyse-photolyse-adsorption du colorant à différents pH de la solution

Nous voulons examiner et évaluer les performances de la photocatalyse par rapport à photolyse et à l'adsorption, à différents valeurs du pH de la solution du colorant. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 3.

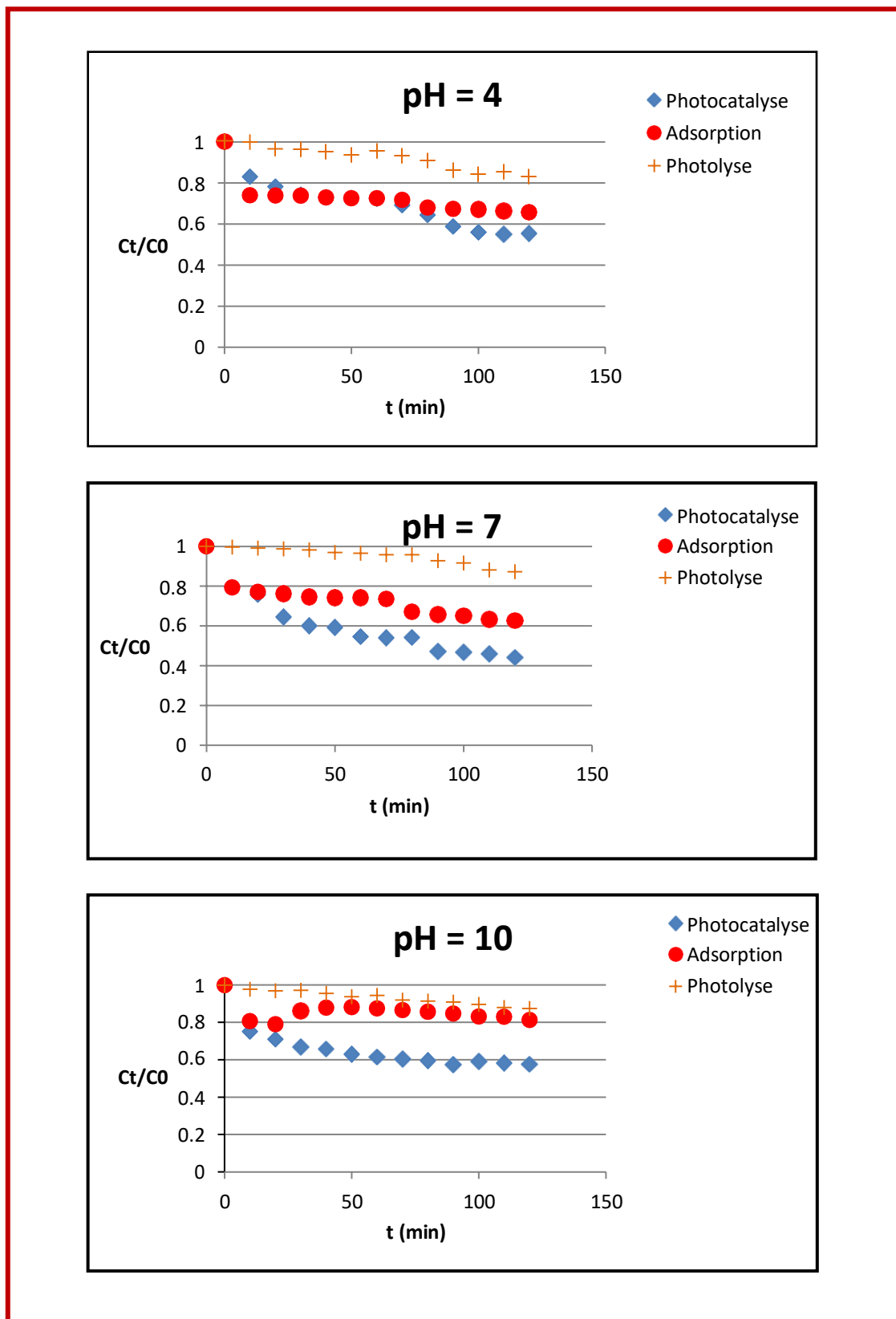


Figure V.4. Effet de la photocatalyse, adsorption et photocatalyse en fonction du pH de la solution du Rouge Congo: $C_0=25\text{mg/l}$ et $m=0.1\text{g}$

D'après les résultats de la figure 3, il a été remarqué que la cinétique de la photocatalyse est plus rapide que celle de l'adsorption et la photolyse pour toutes les valeurs des pH étudiées. De l'autre côté, la meilleure dégradation du colorant est obtenue à $\text{pH} = 7$. Les rendements d'élimination au bout de 120 min au pH 7, par photocatalyse, adsorption et photolyse sont respectivement 55%, 37 et 12 %. Ces résultats mis en évidence la présence du processus photocatalytique dans la dégradation du colorant.

La figure 4 montre bien les résultats de la photocatalyse obtenus dans cette partie. D'après cette figure, nous remarquons que la cinétique de la photocatalyse à pH 4 est lente par rapport au pH 10 dans les premiers temps de la réaction puis les vitesses deviennent égales à partir de 90 min où les deux courbes se superposent. Les rendements d'élimination du rouge congo sont 44.6; 55.7 et 42.3 % respectivement au pH 4, 7 et 10 au temps de la réaction égale à 120 min. Vu qu'il n'a pas un écart significatif dans les valeurs des rendements obtenus, la suite du travail expérimental de ce mémoire a été réalisée au pH de la solution fraîche du colorant ($\text{pH} = 4$) sans ajustement du pH.

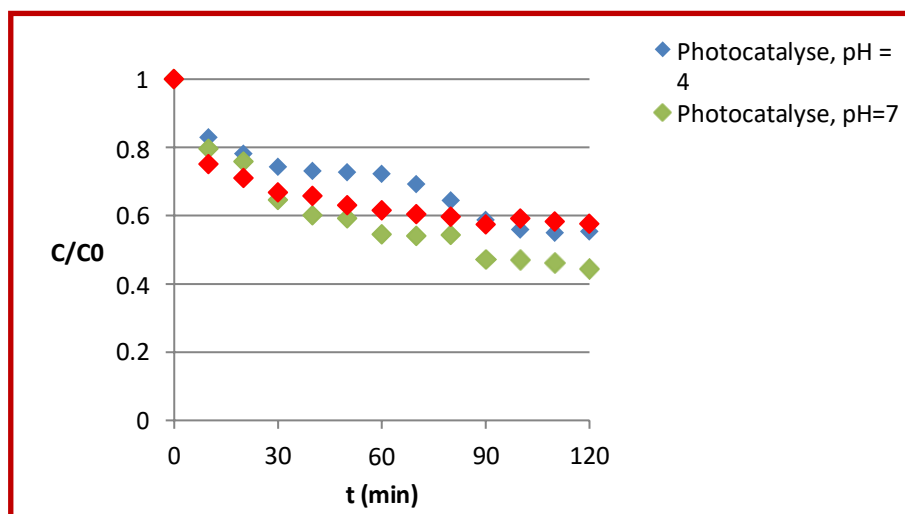


Figure V.5. Effet de la photocatalyse en fonction du pH de la solution du Rouge Congo de $C_0=25\text{mg/l}$ et de mass $m=0.1\text{g}$ de photo catalyseur

V.4 Modélisation de la cinétique de dégradation du Rouge Congo par photocatalyse

❖ Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

L'équation de vitesse de la cinétique de dégradation photocatalytique de nombreux composés organiques à été modélisée par plusieurs chercheurs par l'équation de **Langmuir-Hinshelwood**. Le modèle décrit une cinétique de premier ordre de la forme différentielle suivante:

$$v = \frac{-dc}{dt} = kc$$

$$v = -\frac{dCt}{dt} = k ct$$

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

K est la constante cinétique de dégradation (min^{-1}).

Ct est la concentration du soluté (mg/l) au temps t

t est le temps de la réaction (min).

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

$$\ln(Ct/Ce) = -k \cdot t$$

La compilation des résultats expérimentaux de l'étude cinétique par rapport à ce modèle est donnée dans les figures 7, 8 et 9

Au cours de cette expérience, la solution a été laissée en contact avec le photocatalyseur pendant 80 min dans l'obscurité avant l'allumage des lampes. Dans l'étude de la cinétique, le moment d'éclairement lumineux est considéré comme nul.

Les concentrations initiales utilisés dans cette partie d'étude sont: 15; 25 et 35 mg/l. Alors que, les masses du photocatalyseur utilisées sont: m = 0.05; 0.1 et 0.13 g

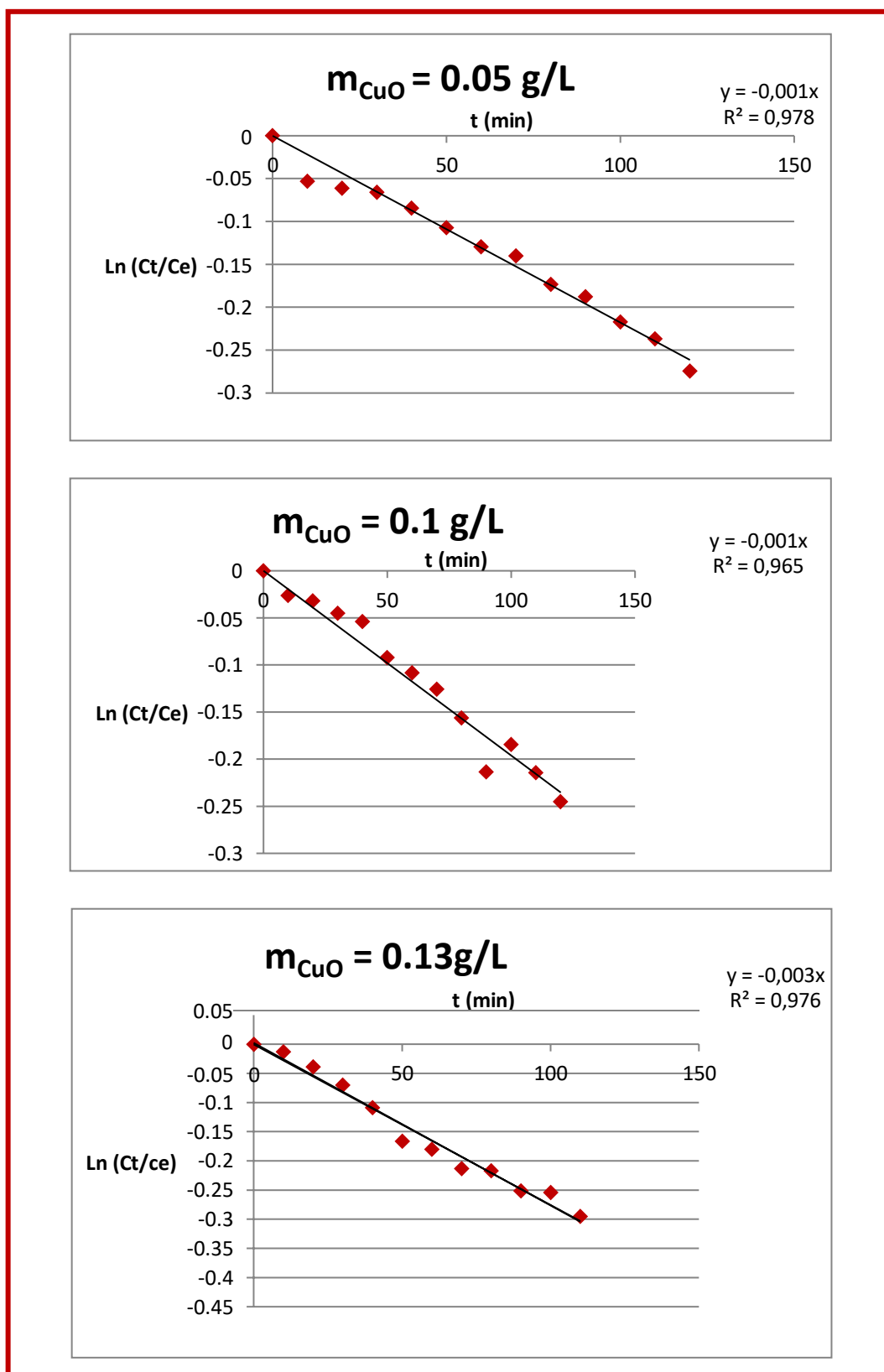


Figure V.6. Cinétique de la photocatalyse du RG par CuO à la concentration $C_0 = 15 \text{ mg/L}$, $W = 150 \text{ Watts}$ et $\text{pH} = 4$.

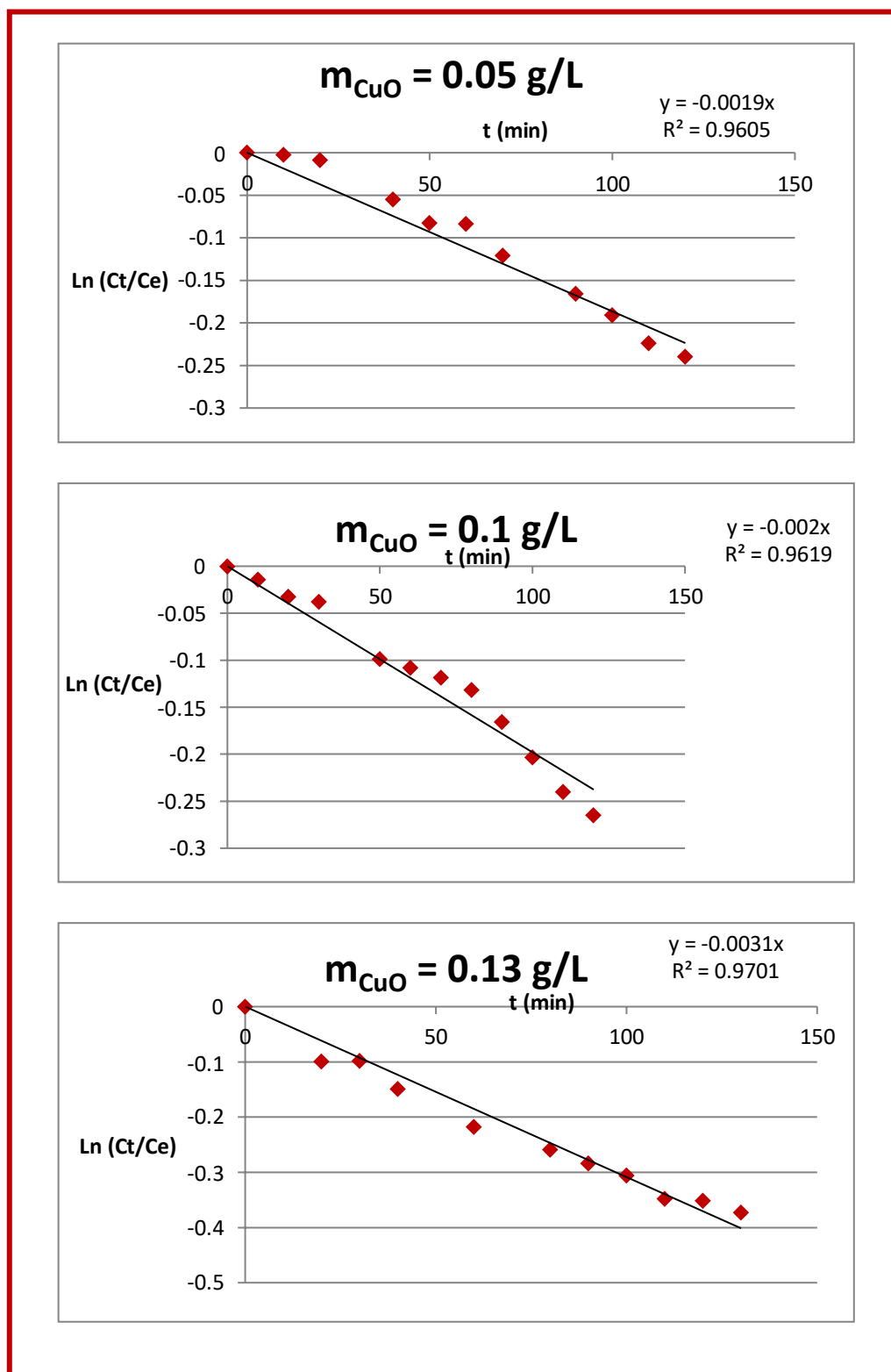


Figure V.7. Cinétique de la photocatalyse du RG par CuO à la concentration $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $W = 150 \text{ Watts}$ et $\text{pH} = 4$.

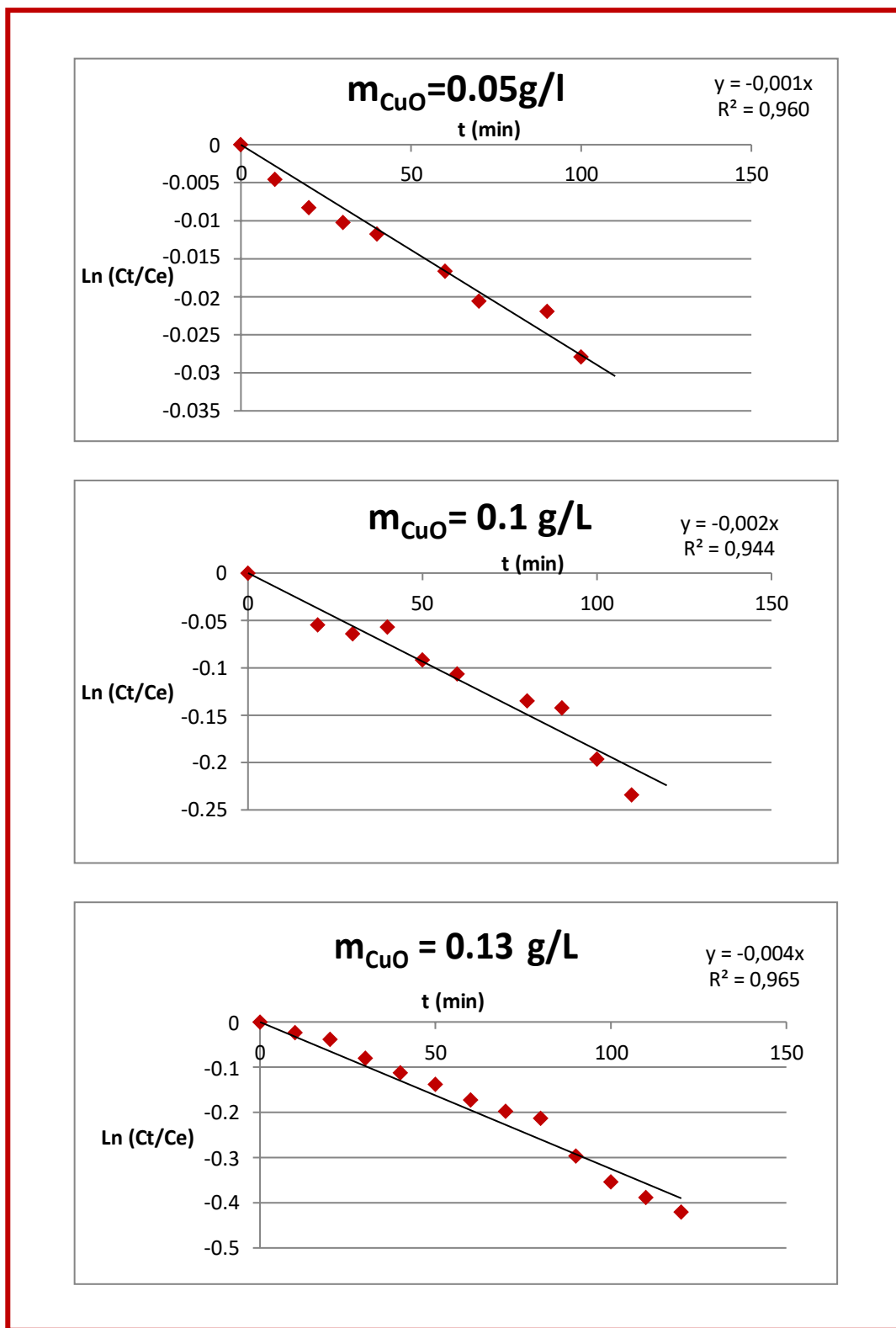


Figure V.8. Cinétique de la photocatalyse du RG par CuO à la concentration $C_0 = 35 \text{ mg/L}$, $W = 150 \text{ Watts}$ et $\text{PH} = 4$.

D'après ces figures nous remarquons que la vitesse de dégradation du colorant est proportionnelle à la masse du photocatalyseur, et ce, pour les trois concentrations utilisées: 15mg/l, 25mg/l et 35mg/l, Ce résultat peut être expliqué comme suit :

Lorsqu'on augmente la masse du photocatalyseur pour une concentration de départ constante du colorant, le nombre de couples (électron-trou) obtenus devient important. En conséquence, le nombre de sites actifs disponible à la surface du photocatalyseur augmente.

Les constantes de vitesse obtenues en utilisant la forme linéaire du modèle Langmuir-Hinshelwood dans sa forme intégrée peuvent être résumées dans le tableau suivant

Tableau V.2. Les constantes cinétiques de la dégradation du Rouge Congo

C_0 (mg/l)	m (g)	K (min ⁻¹)
15	0.05	0.001
15	0.1	0.001
15	0.13	0.003
25	0.05	0.001
25	0.1	0.002
25	0.13	0.003
35	0.05	0.001
35	0.1	0.002
35	0.13	0.004

D'après ce tableau, comme il est venu précédemment, on remarque que la valeur de la constant de vitesse augment avec l'augmentation de la mass photocatalyseur. Autre remarque qui peut être déduite aussi, la valeur de constant de vitesse K augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant.

V.5 Nombre de cycle de la réutilisation du photocatalyseur

Dans cette partie d'étude, nous voulons déterminer le nombre de cycle possible de la réutilisation du photocatalyseur sur des solutions fraîches du colorant toute en gardant ses

performances photocatalytique. Pour cela, des expériences cycliques de la photocatalyse ont été menées sur une masse initiale du photocatalyseur égale à 0.13 g utilisée pour la dégradation d'une série de solutions fraîches de la solution du rouge congo de concentration initiale 15 mg/L. les résultats obtenus sont montré dans la figure 10

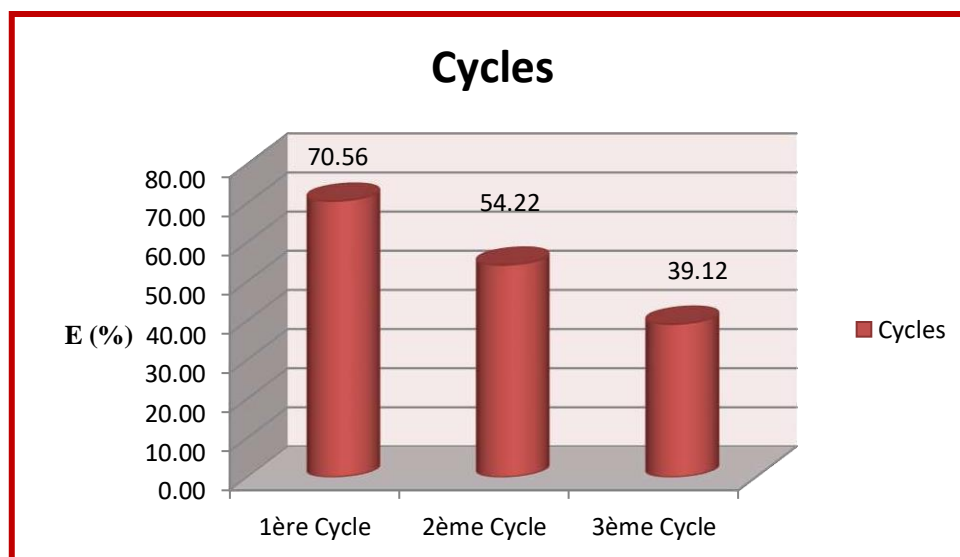


Figure V.9. Le nombre de cycle de réutilisation du photocatalyseur en fonction de ses performances : [RG]= 15 mg/L, pH = 4, w= 150 watts

D'après cette figure nous constatons que le pourcentage d'élimination de colorant diminue après chaque cycle d'utilisation. Les valeurs des rendements d'élimination obtenus sont : 70.56, 54.22 et 39.12 % respectivement pour le 1^{er}, 2^{ème} et le 3^{ème} cycle d'utilisation. Ce résultat peut être expliqué par la perte de masse du photocatalyseur récupéré par filtration après chaque cycle d'utilisation.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

- 1 **Wang, Y.R. et Chu, W.**, “Dégradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro- Fe(II) /Oxane process using iron Sheet as the sacrificial anode”, Water Research.,
- 2 **M.R.Christie**: ColourChemistry; A BriefHistorical Perspective; RSC (2007)
- 3 **Fatima Zahra Saidi**, «Elimination d bleu de méthylène par des procédés d’oxydation avancée. », mémoire de magister, Université Abou Bakr Bekaid Tlemcen, 2013,4.
- 4 **F.J.Benitez, J.L. Acero, F.J. Real**, « role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. »,Water. Research, 2001, 1338-1343.
- 5 **YAO-TUNG .L, WENG. C, CHEN .F**.Effectiveremoval of AB24 dyes by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 64,p.26-30.
- 6 **Bousnoubra. I**, Contribution à l’élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, Thèse du doctorat, Université des frères Mentouri-Constantine1. (2017).
- 7 **KERMICHE Chayma**, Étude de l’adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d’olives, Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra, (2020).
- 8 R. Perrin., J.P. Scharef, « Chimie industrielle. ». Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- 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.

- 11 Aissani Said, « Elimiation 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 Ala Abd Essemmed, « Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieux aqueux. », Université Mentouri à Constantine, 2009,8.
- 13 M. Satake,Y. Mido,« Chemistry Of Colour cationic and related dyes. », Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition,1995.
- 14 R.Singh, « Synthetic Dye. », heterocyclic dyes, Metal Publications. », INDIA, 1st Edition,2002.
- 15 K. Vijaya Raju,G. Bangar Raju, « Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. »,ANALYST Vol 118,1993, 101-104.
- 16 A.Kleemann, J.Engels, « pharmaceutical substances. », 4th édition ,2000.
- 17 S.K. Lee, A. Mills, « Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. », Journal of Fluorescence, Vol 13 ,2003, 375-377.
- 18 K. Kottke-Marchant, B. Davis, « Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology, WILEY-BLACKWELL, UK. »; 1èr édition , 2012.
- 19 T. M. Wilson, « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. ». American Journal of Physiology ,Vol 19 ,1907,647-670.
- 20 **Aliouche.S**, Etude de l'alimentation d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieux aqueux , Mémoire en magister, Université Mentouri - Constantine.(2007).

- 21 Lemoine.A,et Tounian.P** , Allergie aux colorants alimentaires : une pathologie à évoquer avec parcimonie. *Revue française d'allergologie*, Elsevier, 2018, 58 (7), pp.506-512
- 22 ABDELWAHAB. N.A, HELALY. F.M, (2017)**, «Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p162-171.
- 23 MCKAY. G, RAMPRASAD. G, MOWLI. P, (1987)**, « Desorption and regeneration of dye colors from low cost materials. *Water Research* » .
- 24 NIKFAR. S, JABERIDOOST. M, (2014)**, «Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* », Academic Press: Oxford; pp 252-261.
- 25 Nait M. N**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique , Mémoire en magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.(**2014**).
- 26 Ammari.S et Messioughi. A**, L'adsorption préférentielle et améliorée de différents colorants ; rouge de crésol, bleu d'évans, méthyle d'orange et vert de méthyle sur différents nanoparticules d'oxyde de fer dans un milieu aqueux : une étude comparative, Mémoire master , Université Echahid Hamma Lakhdar-El oued.(**2018**).
- 27 BARKA.N.** Dégradation photo catalytique des eaux colorantes séparent et en mélange binaire par tiO₂-supporte. *Sciences & Technologie*,2008, vol. 27,p. 147-152.
- 28 Cottoor T.**, European legislation relating to textile dyeing A2-christie,R,M, In *Envirenmental aspect od textils dyeing*, woodhead publishing, **2007**.
- 29 KASIRI,M,MASOUD, B.** *Traitement Des Eaux Usées Colorées*.France : Editions

universitaires europeennes,2011.p.1-2

- 30 MOUTAOUKKIL.A.*Dégradation bactérienne des colorants azoïques: Aspect microbiologique, aspect biochimique et application biotechnologique. France: universitaires europeennes,2012,p.1-2*
- 31 HUNGER K.,(2003).Industrialo dyes: chymistrial, propreities,applications, Edition :Wiley vc ,Book,p,43
- 32 M.Haddou, *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse doctorat Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.*
- 33 R. Li, Q. Yuan, Y. Zhang, J. Ling, T. Han. Hydrophilic interaction chromatographic determination of oxytetracycline in the environmental water using silica column. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 34 511–520, 2011.
- 34 Gauthier, H., Yargeau, V.Gooper, D. G. Biodegradation of pharmaceuticals by Rhococcus rhodochrous and Aspergillus niger by co-metabolism. *Science of the Total Environment*, 408, 1701-1706, 2010.
- 35 Blieffert C, Perraud, R. 2001. *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris: Editions De Boek Université, p. 102-477, 2001.*
- 36 R. Li, Q.Yuan, Y. Zhang, J. Ling, T. Han. Hydrophilic interaction chromatographic determination of oxytetracycline in the environmental water using silica column.*Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 34, 511–520.2011
- 37 S. Andersson, A.D. Wadsley, Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature* 211 581-583, 1966.

- 38 Chibane yougherta Abderrahim. Bencharif Chakir**, Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO: TM par la méthode hydrothermale; Application à la dégradation du bleu de méthylène.
- 39** J.T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G.A. Zhang, B.B. Miao, X.Y. Fan, D. Yan and P.X. Yan « CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route », *J. Alloys Comp.* (2008) 454:268-273
- 40** T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist et A.P. Ramirez « Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC », *Nature Mater.* (2008) 7:291-294
- 41** S. Åsbrink and L.-J. Norrby, « A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional esd's », *Acta Cryst.* (1970) B26:8-15
- 42** National institute of technologie., Synthesis and characterization of CuO/Graphene oxide composite.
- 43** J. Li, Y. Pan, J. Ning, L. Huang, J. Guo, Low temperature sintering of bimodal alumina powder mixtures with nanocrystalline component *Journal of Inorganic Materials* 18 1191-1198, 2003.
- 44** Y. Lv, W. Zhang, H. Liu, Y. Sang, H. Qin, J. Tan, L. Tong, Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd: YAG powders by the urea homogeneous precipitation method *Powder Technology* 217 140-147] 2012.
- 45** M.T. Khorasani, M. Sadat-Shojai, nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *ActaBiomater.* 9 (2013), 7591–7621.
- 46** C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel*
- 47** Y. Cao and al. « Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles ». *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176: 618- 624, 2013
- 48** K. J. Sreeramand al. «Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize ». *Materials Research Bulletin*, 41(10): 1875-188, 2006.
- 49** Le Dioxyde de Titane : une nanomolécule mise à l'épreuve, Interview de François Amblard de l'Institut Curie, 08/12/2009.
- 50 Linsebigler A et al.**, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Resultats. *Chemical Reviews*, Vol 95, 1995.
- 51** Chantal G, Jean-Marie H, Valérie K, Nicolas K, Marie-Thérèse M, Pierre P, Thierry P, Cesar P, Angela-Guiovana R, Didier R : La photocatalyse pour l'élimination des polluants, l'actualité chimique - mai-juin 2007 - n° 308-309.
- 52 Malato S et al.**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 42, 2003.

- 53** L.Khenniche, dégradation de polluants bio-récalcitrants issus des industries textiles et pharmaceutique par photocatalyse : faisabilité du couplage photoatalyse-traitment biologique, thèse Doctorat université A.Mira Bejaia, 2015.
- 54** L.DJAFER, Etude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires. Membrane a effet photocatalytique à base de TiO₂, thèse de Doctorat Université Hassiba Ben Bouali Chlef, 2011.
- 55** J.Shaojun, Z.Shourong, Y.Daqiang, W.Lianhong, C.Liangyan, Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process, *Journal of Environmental Sciences* 20, 806–813, 2008.
- 56** C. Reyes , J. Fernandez , J. Freer , M.A. Mondaca, C. Zaror , S. Malato , H.D. Mansilla. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184, 141–146, 2006.
- 57** M.A.Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* , 93 341-357,1993.
- 58** Sihem Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). thèse doctorat Université de Lyon, 2012.
- 59** J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the
- 60** D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 1522-1529, 1991.
- 61** A. F. Cronstedt, Observation and description on an unknown mineral species called zeolites, *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* ,18(1756)120.
- 62** A.F Cronstedt , K. Vetenskaps, Acad. Handl. Stockh., 17(1756)120.
- 63** M.Greiner und A.Kunder . Entfeuchtung ohne Gasverlust, *Chemie Technik*, 23(1994)6, 98.
- 64** H . deSt. Claire Deville, *Compt. Rend.*,54 (1862)324.
- 65** R. Szostak, *Molecular Sieves: Priciples of Synthesis and identification*, Blackie Academic and Professional Van Nostrand Reinhold, New York,(1989).
- 66** D.W.Breck, *Zeolite. Molecular Sieves , Chemistry and Use* John Wiley,New

York,(1974)

- 67 S. L. Suib, Zeolitic and layered Materials. Chem.Rev. 93 (1993) 803
- 68 www.iza-structure.org
- 69 W. M. H. Sachtler, New Perspectives Opened by Metal/Zeolite Catal., Erdoel, kohle, Erdgas, 109 (1993)422.
- 70 J. V. Smith, Mineralogical Society of American Special Paper, 1 (1963) 1, 281.

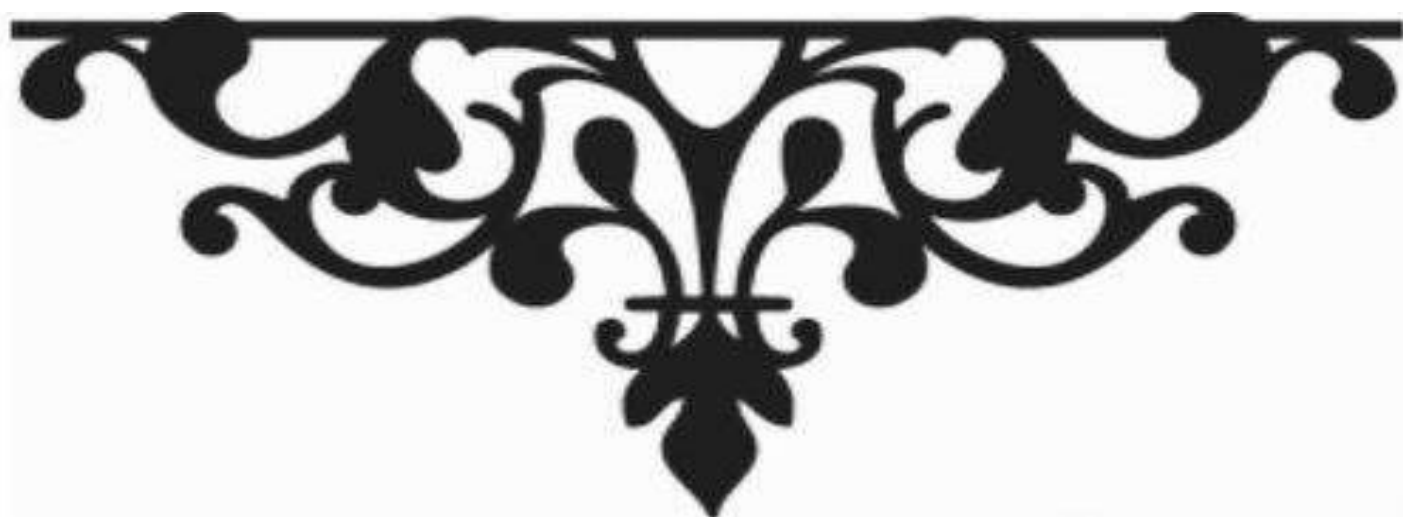
- 71 W. M. Meier , D.H. Olson, Second International Conference on Molecular Sieves, (1997). 386
- 72 j. V. Smith, Zeolites, 4 (1984) 309.
- 73 F Liebau, Zeolites, (1983), 3, 191
- 74 R.Simancas, D. Dari, N. Velamazan, M. T. Navarro, A. Cantin, J. L. Jorda, G. Sastre, A. Corma, R. Rey, Science 330 (2010) 1219.
- 75 A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater et S. Valencia, Supramolecular self- assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites, Nature 431(2004), 287-290.
- 76 P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham et A. K. Nowak, Localizing active sites in zeolitic catalysts: neutron powder profile analysis and computer simulation of deuteropyridine bound to gallozeolite-L, Nature 318, (1985), 611-614.
- 77 J. M. Newsam, D. E. W. Vaughan et K. G. Strohmaier, Synthesis and structure determination of ECR-10. A gallosilicate zeolite with the RHO-framework, Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 9924.
- 78 J. S. Reddy et R. Kumar, Crystallization kinetics of a new titanium silicate with MEL structure (TS-2), Zeolites 12 (1992) 95.
- 79 R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic et F. Testa, Isomorphous substitution in zeolites, Comptes Rendus de Chimie 8 (2005) 321.
- 80 J. Patarin, H. Kessler et J. L. Guth, Iron distribution in iron MFI-type zeolite samples synthesized in fluoride medium: Influence of the synthesis procedure, Zeolites 10 (1990) 674.

- 81 Fiche produit zéolite(no CAs 1318-20-1) Zéolites, Dominique PLEE, Technique de l'ingénieur ,10 sept 2003.

- 82** Joel Ignasse, Transformer l'électricité en gaz, Science et Avenir, 08/01/2014.
- 83** **Djaradi N, Arab L.**, Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂, Mémoire de master, Université de Bejaia, 2017.
- 84** **Bencherai H, Boumendjel G.**, Étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolite, université de Bejaia, 2013.
- 85** **Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, Maryam Karimi-Shamsabadi.**, Decolorization of a binary azo dyes mixture using CuO incorporated nanozeolite-X as a heterogeneous catalyst ans solar irradiation, Chemical Engineering Journal 228, 2013.



Conclusion générale



Conclusion générale

Cette étude vise à synthétiser un semi-conducteur actif dans le domaine spectral du visible. Cette activité a été testée par la dégradation photocatalytique d'une molécule organique modèle qui est le colorant rouge congo. Le choix du CuO a été un choix judicieux vu les performances photocatalytiques qu'il a montrées. L'utilisation de la zeolite comme un support de CuO avait pour avantage l'augmentation de la surface active du photocatalyseur. D'après les résultats obtenus de cette étude, on peut conclure ce qui suit :

- La vitesse d'élimination du colorant est plus rapide dans la photocatalyse que dans le cas de la photolyse et l'adsorption.
- Une activité photocatalytique dépend étroitement du pH de la solution du colorant. Ce dernier peut probablement agir sur l'efficacité de l'adsorption du colorant sur la surface du matériau photocatalytique. Le pH neutre est le pH optimum dans notre cas.
- La vitesse photocatalytique de la dégradation du rouge congo suit parfaitement le modèle du premier ordre. Cette vitesse est proportionnelle à la concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse et à la masse du photocatalyseur.
- Les meilleures conditions pour la dégradation du colorant testé sont : la concentration initiale du rouge congo égale à 15 mg/L et la dose du CuO/zeolite égale à 0.13 g/L.
- Le photocatalyseur étudié peut au moins être réutilisé trois fois sans une perte très significative de ses performances.
- La photocatalyse est une véritable technologie innovante pour l'élimination des substances organiques indésirables. Elle détruit ces composés plutôt que de les transférer d'une phase à une autre comme est le cas d'autres technologies. Ut être la photocatalyse.

La vitesse lente de la photodégradation peut être un inconvénient majeur de cette technologie

Résumé

La pollution de l'eau, qu'elle soit accidentelle ou intentionnelle, est causée par des produits chimiques issus de l'industrie (hydrocarbures, phénols, colorants), de l'agriculture (pesticides, engrais), ou des deux. Parmi les méthodes d'élimination de ces polluants de l'environnement, l'oxydation photocatalytique à température ambiante est actuellement une technique émergente

Cette méthode a été utilisée pour dégrader le polluant Rouge Congo présent dans l'eau à différentes concentrations (25, 35 et 45 ppm) en présence d'un photocatalyseur à base de CuO et de Zéolithe (0,05, 0,1 et 0,13) g.

La fonction du photocatalyseur en tant que photocatalyseur est liée à un certain nombre de facteurs qui ont un impact sur cette réaction.

L'évaluation du taux de photo dégradation a été suivie par spectroscopie UV-visible

Les résultats montrent une bonne dégradation des colorants, les meilleurs taux de dégradation étant à un pH=7, une concentration massique de $C_0=35\text{mg/l}$, et de masse de photocatalyseur $m=0,13\text{ g}$, et une température de 25 degrés Celsius.

ملخص

ينتج تلوث المياه ، سواء كان عرضياً أو متعمداً ، عن المواد الكيميائية من الصناعة (الهيدروكربونات ، الفينولات ، الأصباغ) ، الزراعة (مبيدات الآفات ، الأسمدة) ، أو كليهما. من بين طرق إزالة هذه الملوثات من البيئة ، تعد الأكسدة التحفيزية الضوئية في درجة حرارة الغرفة تقنية ناشئة حالياً. تم استخدام هذه الطريقة لتحليل ملوث الكونغو الأحمر الموجود في الماء بتركيزات مختلفة (25 و 35 و 45 والزيولايت (0.05 ، 0.1 ، 0 و 13) جم CuO جزء في المليون) في وجود محفز ضوئي يعتمد على ترتيب وظيفة الحفز الضوئي كمحفز ضوئي بعدد من العوامل التي تؤثر على هذا التفاعل. أعقب تقييم معدل التحلل الضوئي التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية أظهرت النتائج تحللاً جيداً للأصباغ، وكانت أفضل معدلات التحلل عند الرقم الهيدروجيني = 7 ، وتركيز الكتلة

ملجم / لتر ، وكتلة المحفز الضوئي م = 0.13 جم ، ودرجة حرارة 25 درجة مئوية $C_0=35$

الكلمات الدالة

والزيولايت ، الكونغو الأحمر ، التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق CuO أكسدة التحفيز الضوئي ، محفز ضوئي البنفسجية ،

Abstract:

Water pollution, whether accidental or intentional, is caused by chemicals from industry (hydrocarbons, phenols, dyes), agriculture (pesticides, fertilizers), or both. Among the methods of removing these pollutants from the environment, photocatalytic oxidation at room temperature is currently an emerging technique.

This method was used to degrade the Congo Red pollutant present in water at different concentrations (25, 35 and 45 ppm) in the presence of a photocatalyst based on CuO and Zeolite (0.05, 0.1 and 0.13) g.

The photocatalyst's function as a photocatalyst is linked to a number of factors that impact this reaction.

The evaluation of the rate of photodegradation was followed by UV-visible spectroscopy. The results show good degradation of the dyes, the best degradation rates being at a pH=7, a mass concentration of $C_0=35\text{mg/l}$, and mass of photocatalyst $m=0.13\text{ g}$, and a temperature of 25 degrees Celsius.

Key words

Photocatalytic oxidation, CuO and Zeolite, Congo Red, UV-visible spectroscopy, photocatalyst