

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER II

Domaine : Sciences Et Technologie

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

ACHOURI Samia

LOUNIS Lynda

**Dégradation d'un polluant pharmaceutique par photocatalyse
hétérogène**

Soutenu le : 01 /07 /2023

Devant le jury composé de :

HAMDACHE	Abderrazaq	MCB	UAMO, Bouira	Président
HABI	Samir	MCB	UAMO, Bouira	Examineur
EL HANFI	Nawel	MCB	UAMO, Bouira	Examineur
AOUDJIT	Farid	MCB	UAMO, Bouira	Encadreur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

Tout d'abord nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné force et envie de finir ce modeste travail. Nous remercions ;

- ✓ *Notre encadreur « Mr. AOUDJIT FARID » Qui nous a suivi et encadré avec intérêt, grande disponibilité, beaucoup de gentillesse et de compétences.*
- ✓ *Tout le corps professionnel au sein du laboratoire Génie des procédés à l'université de BOUIRA pour leur soutien.*
- ✓ *Et particulièrement le chef de département Génie des procédés Mr. KERNANI.*
- ✓ *Mr HAMDACHE.A, Mr HABIS, et Mme EL HANAFLIN, qui ont accepté d'examiner ce travail.*
- ✓ *Un grand merci également à nos familles pour leur patience, leur soutien lorsque nous rencontrions des difficultés.*
- ✓ *Toutes les personnes qui ont contribuées directement ou Indirectement dans ce travail.*



Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance et profonde gratitude, je dédie ce modeste travail à mon cher papa **ACHOURI ALI** pour le gout à l'effort qui a suscité en moi, de par sa rigueur, mon papa qui m'a toujours soutenu, encouragé et épaulé. Mon père à qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect.

A la femme qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, ma très chère maman **FATIHA** ma confidente qui a toujours été là pour moi dans les meilleurs moments comme dans les pires. Qui m'a soutenu tout au long de ma vie par son amour, sa confiance en moi et ses duaas.

A ma très chère sœur **AMINA** : source d'amour et de bonheur avec laquelle j'ai passé tous mes moments d'émotion lors de la réalisation de ce mémoire.

*A mon binôme **LINDA** A qui m'a beaucoup épaulé, et pour l'aide que tu m'as apportée.*

Et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin durant la Préparation de ce mémoire.

SAMIA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents

Mon père **LOUNIS KADDOUR** et Ma mère **HAYET**

Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez
Fait pour moi.

Je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec
L'espoir de ne jamais vous décevoir.

Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de
Vos prières quotidiennes.

A mes très chers frères :

LAKHDAR et **MEHDI**

A mes très chères sœurs **FATIMA** et **MERIEM**

A mon binôme SAMIA pour ta chaleureuse présence à mes côtés et pour
l'aide que tu m'as apportée.

Et à toutes personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé.

LYNDA

Table Des Matières



Table des matières

Liste des Tableaux & des Figures

Introduction Générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1 Pollution de l'eau.....	04
I.1.1 Définition de la pollution d'eau.....	04
I.1.2 Différents types de la pollution d'eau.....	04
I.1.2.1 Pollution physique.....	04
I.1.2.2 Pollution chimique.....	04
I.1.2.3 Pollution biologique d'eau.....	05
I.1.3 Pollution de l'eau par les médicaments.....	05
I.1.3.1 Généralités sur les médicaments.....	05
I.1.3.2 Composition des médicaments.....	06
I.1.3.3 Classification des médicaments	06
I.1.3.4 Médicaments et environnement.....	08
I.2 Procédés d'oxydation avancée (POA).....	08
I.2.1 Définition.....	08
I.2.2 Réactivité du radical OH ⁻	08
I.2.3 Différents types de procédés d'oxydation avancée.....	10
I.2.3.1 Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène.....	10
I.2.3.1.1 Photolyse Directe (UV seule).....	10
I.2.3.1.2. Photolyse (H ₂ O ₂ /UV).....	11
I.2.3.1.3 Procédé O ₃ /UV.....	11
I.2.3.1.4 Ozonation.....	11
I.2.3.1.5 Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	12
I.2.3.1.6 Procédés Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	12
I.2.3.2 Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène.....	13

I.2.3.2.1 Photo-Fenton hétérogène.....	13
I.3. Photocatalyse hétérogène.....	13
I.3.1 Définition de la photocatalyse hétérogène.....	13
I.3.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène.....	13
I.3.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	15
I.3.3.1 Influence de la concentration initiale en polluant.....	15
I.3.3.2 Influence de la masse (dose) de photocatalyseur.....	15
I.3.3.3 Influence de l'intensité lumineuse.....	15
I.3.3.4 Influence du pH.....	16
I.3.4 Cinétique de la photocatalyse hétérogène.....	16
I.3.5 Application de la photocatalyse.....	17
I.3.6. Les catalyseurs et les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène.....	17
I.3.7. Avantages de la photocatalyse hétérogène.....	18
I.4 Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....	19
I.4.1. Définition des HDL.....	19
I.4.2. Structure et composition des HDL.....	19
I.4.2.1. Feuilletts.....	20
I.4.2.2. Espace interlamellaire.....	20
I.4.3. Méthodes de synthèse des HDL.....	20
I.4.3.1. Méthode de co-précipitation.....	20
I.4.3.2. Méthode Urée.....	20
I.4.3.3. Procédé sol-gel.....	21
I.4.4. Propriétés des HDL.....	21
I.4.4.1. Echange anionique et intercalation.....	21
I.4.4.2. Décomposition Thermique.....	21
I.4.5 Applications des HDL.....	22
Références Bibliographiques.....	23

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1. Synthèse de caractérisation de matériaux HDL.....	29
II.1.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL.....	29
II.1.2. Caractérisation physico-chimique de matériaux DLL.....	31
II.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	31
II.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	32
II.1.2.3. Point de charge nulle	33
II.2. Dégradation photocatalytique de polluant	34
II.2.1. Introduction	34
II.2.2. Polluant étudié : « résorcinol »	34
II.2.3. Protocole expérimentale de photocatalyse hétérogène.....	35
II.2.3. Optimisation des paramètres opératoires	37
II.2.3.1. Influence de la masse d'adsorbant.....	37
II.2.3.2. Influence de la concentration initiale en polluant.....	38
II.2.3.3. Influence du pH de la solution	40
Cinétique de photocatalyse hétérogène de résorcinol	42
Références Bibliographiques	43
Conclusion Générale.....	45
Résumé	

Liste
Des Tableaux
&
Des Figures

Liste des Tableaux

Chapitre I : Références Bibliographiques

Tableau I.1 Quelques classes thérapeutiques de médicaments..... 07

Tableau I.2 Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux..... 09

Chapitre II : Partie Expérimentale

Tableau II.1 Propriétés physico-chimique des polluants étudiés..... 36

Tableau II.2 Constantes cinétiques du modèle Langmuir-Hinshelwood et le temps de demi-vie obtenus..... 43

Liste des Figures

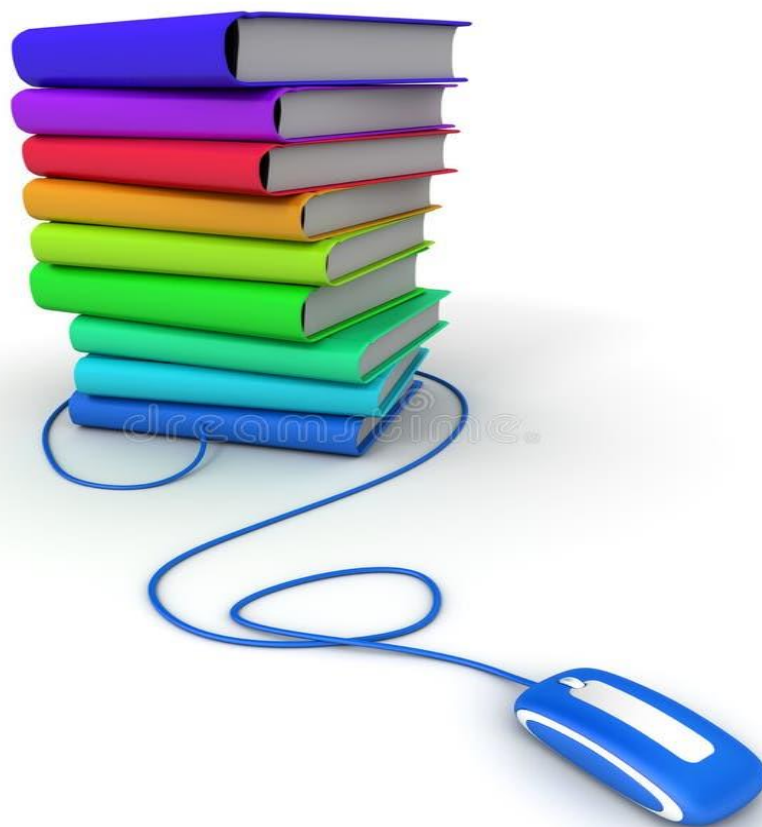
Chapitre I : Références Bibliographiques

Figure I.1 Caractéristiques du radical OH	10
Figure I.2 Schéma de semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence.....	14
Figure I.3 Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.....	18
Figure I.4 Structure et composition des HDL.....	19

Chapitre II : Partie Expérimentale

Figure II.1 Etapes de préparation des matériaux.....	30
Figure II.2 Spectres FTIR de matériaux : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL-C.....	31
Figure II.3 DRX de matériaux : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL – C.....	33
Figure II.4 pH de point de charge nulle.....	34
Figure II.5 Montage expérimental de la dégradation photocatalytique.....	38
Figure II.6 Optimisation de la masse de photocatalyseur pour Zn Al HDL non calciné.....	39
Figure II.7 Optimisation de la masse de photocatalyseur pour Zn Al HDL calciné.....	39
Figure II.8 Optimisation de la concentration initiale de résorcinol pour le photocatalyseur Zn-Al-HDL non calciné.....	40
Figure II.9 Optimisation de la concentration initiale de résorcinol pour le photocatalyseur Zn-Al-HDL calciné.....	41
Figure II.10 Effet du pH de la solution sur la photocatalyse hétérogène.....	42
Figure II.11 Cinétique de photocatalyse hétérogène de résorcinol sur Zn(2)Al HDL calciné.....	43

Introduction Générale



Introduction Générale

L'eau est élément principale. Est à la fois un aliment, éventuellement un médicament, une matière première industrielle, énergétique et agricole, et un moyen de transport [1].

La Pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant. Les causes de la pollution sont différentes et les polluants retrouvés dans l'eau sont nombreux.

Parmi les polluants d'eau les préoccupants, nous citons les résidus médicamenteux. Ces derniers sont présents dans tous les compartiments aqueux même dans les eaux potables avec des teneurs comprises entre quelques ng/l et des centaines de µg/l [2].

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour analyses les eaux qui contient les polluants pharmaceutiques, toute fois les procédés d'oxydation avancés comme la photocatalyse hétérogène apparaissant comme des procédés efficaces, écologiques et économiques.

De ce fait le travail de ce mémoire est focalisé sur la synthèse de nouveau matériaux photocatalytiques types hydroxydes doubles lamellaires, et leurs application dans l'élimination un composé pharmaceutique à savoir le résorcinol, par le procédé de photocatalyse hétérogène.

Le travail de ce mémoire est structuré en (2 chapitres) :

Le premier c'est une étude bibliographique, sur la pollution de l'eau, procédés d'oxydation avancés et sur la photocatalyse.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, préparation et caractérisation des hydroxydes double lamellaires, et ensuite l'utilisation de ces matériaux dans dégradation d'un polluant pharmaceutique.

L'étude a été réalisée en commençant par l'optimisation des paramètres opératoires affectant le procédé, tels que la masse de photocatalyseur, concentration initiale en résorcinol, puis réalisation d'une étude cinétique.

Chapitre I

Recherche Bibliographique



I.1 Pollution de l'eau

I.1.1 Définition de la pollution d'eau

La pollution de l'eau a été définie par toutes les modifications nocives et défavorables de propriétés physico-chimiques et biologiques de l'eau. Ces changements se produisent en raison des activités humaines qui conduisent à la pollution de l'eau d'une manière directe ou indirecte, ce qui rend l'eau impropre à une utilisation normale. La pollution peut affecter diverses sources d'eau naturelles, y compris les eaux des fossés, des rivières, des fleuves, des canaux, des lacs, la mer, ainsi que les eaux souterraines [3].

I.1.2 Différents types de la pollution d'eau

On peut classer la pollution d'eau sous les catégories suivantes :

I.1.2.1 Pollution physique

La pollution physique comprend une pollution solide, pollution thermique, et pollution radioactive :

* Pollution solide : [4].

* Pollution thermique [4].

* Pollution radioactive : [4].

I.1.2.2 Pollution chimique

Cette pollution résulte de la libération de certaines substances chimiques toxiques dans les cours d'eau. Les origines de ce type de pollution sont multiples on distingue : « agriculture, industrie, vie en agglomération, transports... » [5]. L'utilisation généralisée et intensif des engrais chimiques et agricoles tels que : 'les nitrates, les chlorures de potassium, les phosphates et les superphosphates' et les pesticides affecte les eaux superficielles et les eaux souterraines [5].

I.1.2.3 Pollution biologique d'eau

La pollution biologique se produit par la croissance de microorganismes ou de végétaux micro ou macroscopiques qui est résulté un déséquilibre du milieu environnant, et peut entraîner une mortalité élevée chez les autres organismes présents [6].

Les différentes activités humaines sont considérés comme les causes principaux de ce surdéveloppement [6].

Cette catégorie de pollution comprend :

✓ **Pollution organique**

La pollution organique des eaux est considérée l'une des importants types de pollution d'eau et l'une des plus répandue, elle résulte du rejet des substances organiques plus ou moins biodégradables qu'elle comprend aussi des substances toxiques plus ou moins remuantes (phénols, hydrocarbures, tensioactifs, pesticides...etc.) et apparentés. Ses conséquences néfastes [7].

✓ **Pollution microbiologique d'eau**

Cette pollution résulte de la présence des microorganismes qui sont responsables de beaucoup de maladies hydriques. D'où elle est considérée un milieu favorable pour les développements des bactéries et virus nuisibles à la vie des êtres vivants [8].

✓ **Pollution bactériologique d'eau**

Cette pollution est résulte des bactéries qui proviennent des rejets d'eaux usées contenant de la matière fécale et des déchets organiques, les bactéries pathogènes tels que « *Vibrionacea*, etc... » sont responsables des principales maladies hydriques.

I.1.3 Médicaments et pollution

I.1.3.1 Généralités sur les médicaments

Le médicament, médiateur de santé, doué d'une représentation symbolique très puissante, ce complexe alchimie d'un principe actif a l'efficacité scientifiquement démontrée. On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques.

I.1.3.2 Composition des médicaments

Le médicament peut être simple (constitué d'un seul élément) ou composé (constitué de plusieurs éléments), Un médicament est composé de deux parties à savoir : principe actif et des excipients.

Donc on peut dire que les composants des médicaments sont les suivants :

- **Substances actives :**

Un médicament agit par un ou plusieurs constituants appelés principes actifs, ce dernier est le seul principal composant fondamental dans la formule d'un médicament. Il est la

molécule mère ou la molécule de base du médicament destiné à l'action pharmacologique souhaitée. C'est la partie du médicament qui lui confère ses propriétés curatives ou préventives.

- **Adjuvant, Excipients ou Auxiliaire :**

C'est la molécule qui ajoute son action au principe actif pour contribuer à un meilleur effet pharmacologique, cette molécule doit être précisée en parallèle avec le principe actif.

I.1.3.3. Classification des médicaments :

Il existe plusieurs catégories de médicaments:

- Selon l'origines et compositions ;
- Selon la structure galénique ;
- Selon la mode d'administration ;
- Classes thérapeutiques selon les pathologies traitées [9].

La classification ATC est une méthode de classification internationale, la plus couramment utilisée et la plus répandue dans le monde, avec une augmentation permanente du nombre de ses utilisateurs. Elle a été développée pour répondre à la nécessité de classification et d'unité de mesure standardisée concernant les consommations médicamenteuses [10,11].

Tableau I.2 modelés thérapeutiques [10,11].

Modelé	Cas
Analgésiques	Aspirine
Antibiotiques	<ul style="list-style-type: none"> • Aminoglycosides
Anticonvulsivants	Carbamazépine
Anti-diabétiques	Metformine
Antifongiques	Amphotéricine B

I.1.3.4. Médicaments et environnement

Les médicaments ont un grand impact sur la nature, car ils constituent une menace réelle pour l'équilibre écologique à cause de leur composition chimique qui est considérée toxiques pour les systèmes vitaux.

I.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.1 Définition

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants, leur durée de vie est très courte [15].

Il a été montré que les POA, fonctionnant à pression et température ambiante, peuvent résoudre le problème des polluants (colorants) bio-récalcitrants dans l'eau. D'autres procédés tels que la chloration et l'ozonation sont aussi utilisées pour l'élimination de certains colorants mais leur vitesse de dégradation est plus faible que dans le cas d'un POA sans pour autant diminuer le coût du traitement [16].

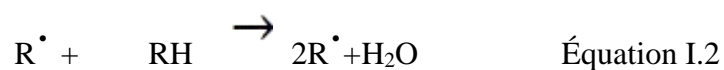
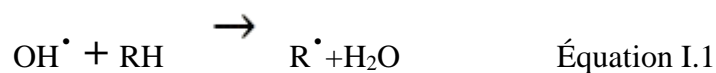
I.2.2 Réactivité du radical OH^\bullet

En raison de son caractère oxydant fort ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ en milieu acide à 25°C) (Tableau I-2) [17]. Les polluants organiques seront éliminés par les composés OH^\bullet [18].

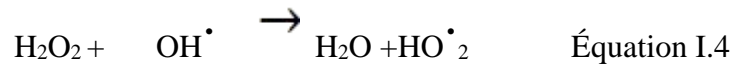
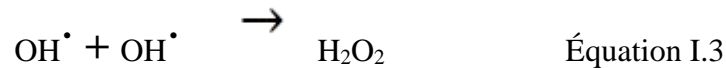
Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde, (Équation I.2), initialisant ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composés organiques [19].

Tableau I.2 Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [17].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
\cdot	
OH^\bullet	2.80*
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
HO_2^\bullet	1.70
MnO_4^-	1.67
ClO_2	1.50
O_2	1.23



Lors de la réaction de décomposition il y a une possibilité de re-combinaison radical-radical (Équation I.3) et formation de peroxydes, ces derniers sont moins actifs (Équation I.4),



En outre, le radical OH^\bullet est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres » OH^\bullet en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical OH^\bullet est l'oxydant le plus réactif après le fluor, les radicaux HO_2^\bullet et O_2^\bullet , sont généralement moins réactifs que les OH^\bullet , sur la Figure I.1 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH^\bullet [20].

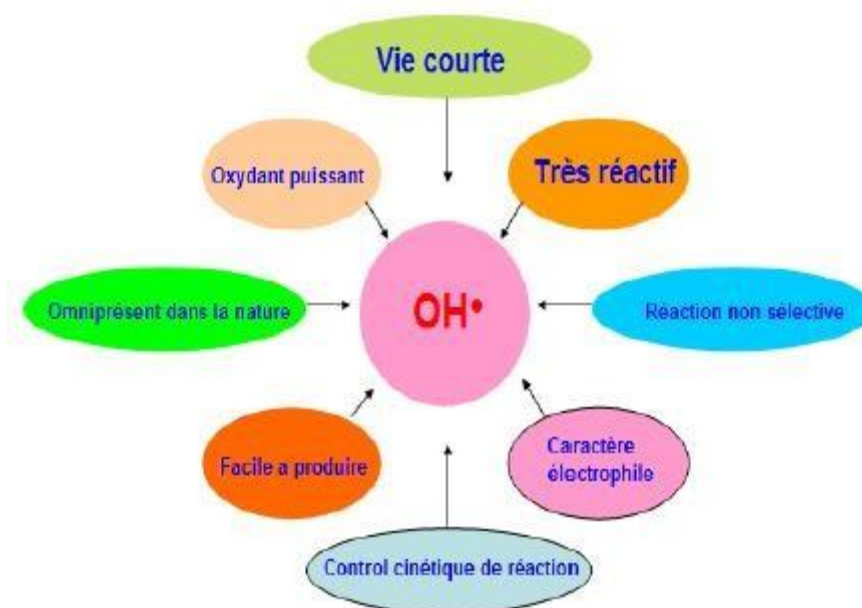


Figure I.1 Caractéristiques du radical OH^\bullet [21].

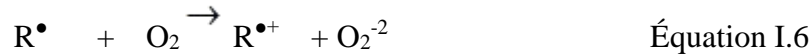
I.2.3 Classes de POAs

I.2.3.1 Les POAs avancée en phase homogène

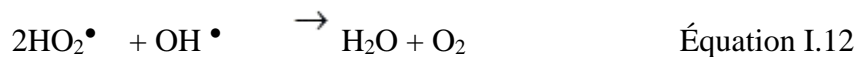
I.2.3.1.1 Photolyse Directe

L'irradiation de solutions polluantes par des rayons uniquement en absence de photocatalyseurs est appelée photolyse directe. Les rayons seront absorbés par les molécules de polluants ce qui conduit à leurs éliminations [22].





I.2.3.1.2 Photolyse (H₂O₂/UV)



Le taux de dégradation est très dépendant de la concentration de H₂O₂ [22].

I.2.3.1.3 Procédé O₃/UV

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants [23].

La décomposition de O₃ donne [23] :



I.2.3.1.4 Ozonation

A cause de leur réactivité lente avec la majorité des composés organiques, l'ozone est couplé par combinaison avec : H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/Fe³⁺/UV ou O₃/Cu²⁺/UV [23].



I.2.3.1.5 Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

L'oxydation par le procédé Fenton des composés organiques miscibles ou solubles dans l'eau est l'une des réactions les plus connues parmi les réactions d'oxydations catalysées par un

métal. En raison de rendement élevé de réaction, offre une source rentable de radicaux hydroxyles [24].

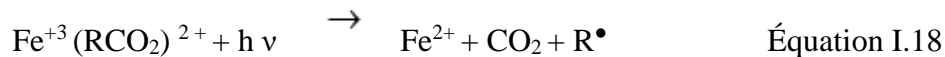
I.2.3.1.6 Procédés Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène lors de la réaction avec les ions ferreux en présence de la lumière UV, ce qui contribue à une voie supplémentaire pour la génération de radicaux libres, ce qui augmente la concentration des radicaux hydroxyles. L'ion Fe^{3+} absorbe la lumière dans la plage allant jusqu'à 400 nm, ce qui permet l'utilisation de la lumière solaire tout en favorisant la photo-réduction, comme illustré dans l'Équation I.27 [25] :

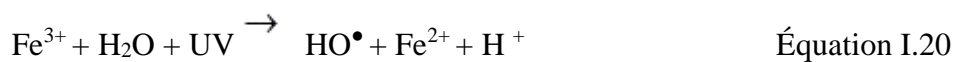


Dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre l'ion Fe^{3+} et le polluant, les complexes $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2$ sont les sources des radicaux OH^\bullet sous l'effet d'irradiation comme présente l'équation (Eq. I.27) [25].

Si le polluant est un acide carboxylique, l'ion Fe^{3+} forme des complexes stables qui présentent des bandes de transfert de charge ligand-métal dans le spectre UV-Vis. Ces complexes sont actifs en général, sous irradiation ils génèrent de Fe^{2+} [25] :



Le radical hydroxyle peut se produire par [25] :



I.2.3.2.1 Photo-Fenton hétérogène

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques. La décomposition de H_2O_2 dans la réaction de Fenton hétérogène suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène [26].

Les principaux avantages de l'application de minerais de fer dans le procédé Fenton sont :

- de longues périodes de vie du catalyseur sans avoir besoin de régénération ou de remplacement ;
- le catalyseur peut être retiré de l'eau traitée par sédimentation ou filtration ;
- le pH des milieux traités peut être dans la plage 5-9 ;

- la réaction est pratiquement insensible à la concentration de carbonate inorganique.

I.3 Photocatalyse hétérogène

I.3.1 Définition de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est l'activation d'un photocatalyseur par des rayons lumineux ce qui conduit à la formation de radicaux libres responsables de la dégradation des polluants [27].

I.3.2 Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

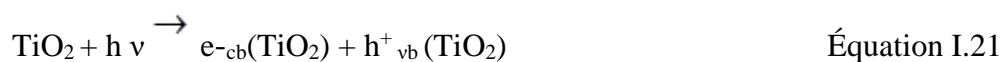
Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface [28].

La photocatalyse hétérogène est un phénomène fondé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande. La photocatalyse hétérogène a été intensément étudiée depuis la découverte du processus de décomposition de l'eau photo activée utilisant du dioxyde de titane (TiO₂) comme électrode en 1972 [29].

Diverses études ont été menées pour rechercher un photocatalyseur semi-conducteur idéal, mais le dioxyde de titane (TiO₂) reste comme une référence parmi d'autres semi-conducteurs [29].

Les principes de base de la photocatalyse hétérogène peuvent être résumés comme suit :

La photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur tel que le TiO₂ est initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur (environ 3.2 eV pour anatase), ce qui produit des paires électron-trou (e⁻/h⁺), selon l'équation I.21) [29] :



Où cb est la bande de conduction et vb est la bande de valence.

L'électron et le trou peuvent se recombiner, libérant l'énergie de la lumière absorbée sous forme de chaleur, sans effet chimique, comme peuvent être piégés ; le trou de la bande de valence est fortement oxydant et un électron de la bande de conduction est fortement réducteur [29].

Un mécanisme simplifié de la photo-activation d'un catalyseur à base de semi-conducteur

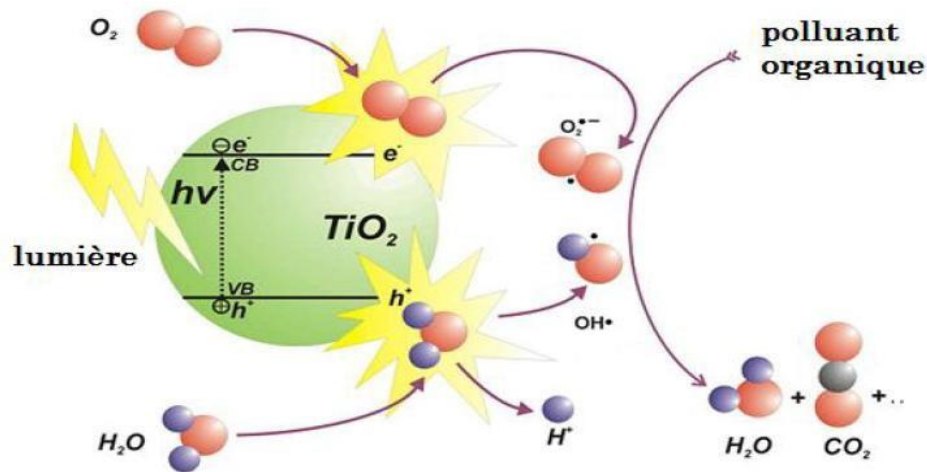


Figure I.2 semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence

Sur la surface du semi-conducteur, l'électron excité et le trou peuvent participer à des réactions d'oxydo-réductions avec l'eau, l'ion hydroxyde (OH^-), des composés organiques ou d'oxygène menant à la minéralisation des polluants [29].

En fait, la recherche montre que les charges peuvent réagir directement avec les polluants adsorbés, mais les réactions avec l'eau sont prédominantes puisque les molécules d'eau sont plus abondantes que les molécules des polluants. Par conséquent, l'oxydation de l'eau ou l'ion OH^- par le trou produit le radical hydroxyle (OH^\bullet), un oxydant puissant [29].

I.3.3 Paramètres opératoires influençant le procédé

Les paramètres opératoires (pH de la solution, masse du semi-conducteur, concentration initiale en polluant, source d'irradiation, intensité de la lumière, turbidité, etc.) ainsi que ceux qui sont liés aux propriétés du semi-conducteur (surface spécifique, gap, taille des cristallites, etc.) affectent le taux de réaction photocatalytique. Dans ce sens, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de considérer les paramètres ayant un effet notable sur le taux de dégradation.

I.3.3.1 Concentration initiale en polluant

Des recherches antérieures ont rapporté la dépendance de vitesse de la réaction photocatalytique sur la concentration initiale en polluant [30-31].

Dans les mêmes conditions expérimentales, la variation de la concentration initiale en polluant entrainera différents temps d'irradiation pour achever la minéralisation ou la

désinfection. En raison de la nature photonique de la photocatalyse, une forte concentration en polluant a pour effet de saturer la surface du catalyseur réduisant ainsi son activité [32].

I.3.3.2 Influence de la masse (dose) de photocatalyseur

La réaction de photocatalyse est fonction de la quantité du catalyseur, plus la quantité augmente plus la surface spécifique augmente. Mais, en dépassant une certaine dose de photocatalyseur, la réaction devient indépendante de la quantité de photocatalyseur, Ceci est à cause de l'effet d'écran du photocatalyseur [33].

I.3.3.3 Influence de l'intensité lumineuse

L'activation de photocatalyseur sera réalisée par l'absorption d'un rayon lumineux donc le rendement photocatalytique est fonction de rayonnement. Si l'intensité des rayonnements est faible les e^-/h^+ la consommation de ces e^-/h^+ sera rapide par contre si l'intensité des rayons est grande la consommation de e^-/h^+ sera grande [34].

I.3.3.4 Influence du pH

Généralement l'interprétation de l'influence du pH sur la photocatalyse est difficile à interpréter [35].

I.3.4 Cinétique de la photocatalyse hétérogène

Modèle de Langmuir-Hinshelwood permet de déterminer l'ordre de la réaction photocatalytique et de décrire la dépendance des vitesses en fonction des concentrations en substrats organiques ou le taux de recouvrement de la surface. Ce modèle repose sur trois hypothèses fondamentales :

- (1) L'adsorption des (surface uniforme,).
- (2) les étapes d'adsorption et de désorption.
- (3) la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées.

:

$$r = -\frac{dc}{dt} = Kr\theta = Kr\frac{qe}{q_{max}} = Kapp \quad \text{----- (1)}$$

La combinaison de l'équation de Langmuir : $qe = q_{max} \frac{KL Ce}{1+KL Ce}$ avec la relation

(1) conduit à la relation (2) :

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{Kr Kads c}{1+Kads c} \quad \text{----- (2)}$$

Pour des faibles concentrations ($K_{ads} C \ll 1$) l'intégration de l'équation (2) conduit à une équation cinétique de premier ordre (3).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -K_{app} t \quad \text{-----(3)}$$

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à une relation linéaire (4)

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_r K_{ads}} + \frac{C_i}{K_r}$$

I.3.6 Les catalyseurs et les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène

Un semi-conducteur est un matériau composé de deux bandes une bande de valence et une bande de conduction. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite [37].

- Les oxydes sont les matériaux les plus utilisés comme photocatalyseurs
- Dans la photocatalyse, Le semi-conducteur doit être en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible. Il doit être biologiquement et chimiquement inerte et surtout peu coûteux.
- Plusieurs paramètres jouent un rôle dans l'oxydation photocatalytique : temps de vie des porteurs de charges, vitesse d'adsorption/désorption des composés à la surface du semi-conducteur.

La figure ci-dessous représente les bandes électroniques d'un semi-conducteur :

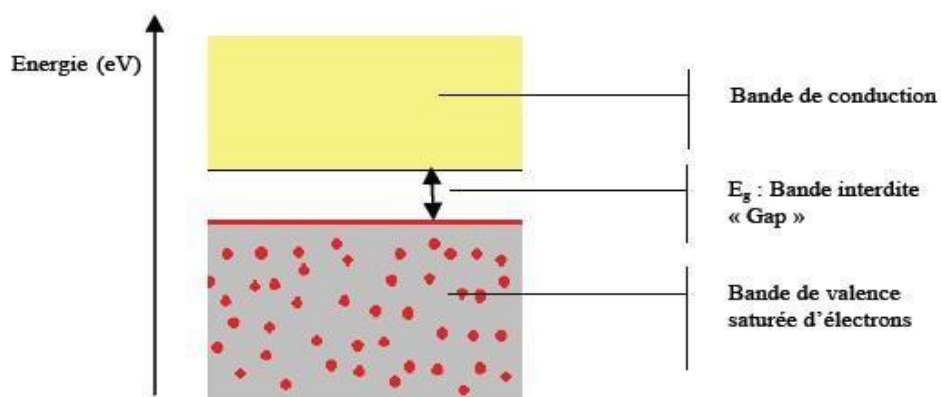


Figure I.3: Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

I.3.7 Avantages de la photocatalyse hétérogène

- ✓ Minéralisation totale possible : formation de CO_2 et autres espèces.
- ✓ température et pression ambiante.
- ✓ photocatalyseur utilisé non toxique faibles concentrations en polluants.

I.4 Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I.4.1 Définition

Les HDL font l'objet de beaucoup d'études en raison de leurs propriétés d'échange anionique, leurs capacités d'adsorption, leur utilisation en catalyse hétérogène, ils sont aussi utilisés dans le domaine pharmaceutique [39-40].

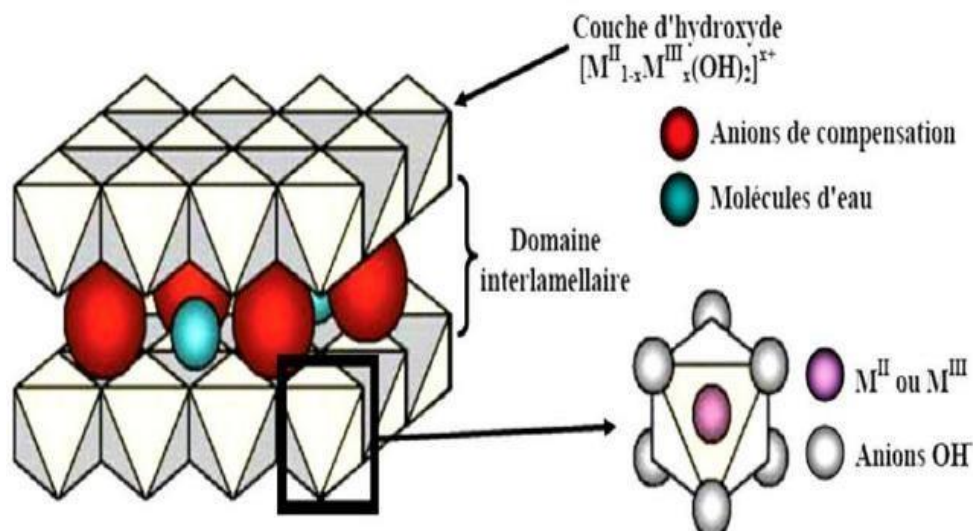


Figure I.4 Structure et composition des HDL

I.4.2.1 Feuillettes

La variété des combinaisons de cations divalents et trivalents qui peuvent être insérés dans la structure permet de créer de nombreux nouveaux matériaux. Les feuillettes les plus couramment synthétisées sont basées sur Mg et Al.

Ainsi il existe de nombreux exemples de composés formés avec les métaux suivants :

Métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...

Métaux trivalents : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} ...

Il existe également plusieurs variétés d'HDL ternaires ou quaternaires formées de différents mélanges cations M^{II} et/ou M^{III} [42].

I.4.2.2 Espace interlamellaire

L'espace inter feuillet n'est pas un domaine très ordonné, les anions sont mobiles dans ce domaine et faiblement liés à la structure, l'interaction étant de type électrostatique. La nature des ions de compensation n'influence pas la structure des feuillettes. A priori, il n'existe aucune limitation dans l'intercalation des anions, cependant il faudrait que ces derniers soient stables

dans les conditions opératoires de l'insertion et qu'ils aient la taille adéquate pour dépasser les problèmes dus à d'éventuelles contraintes stériques ou géométriques.

I.4.3 préparation des HDL

I.4.3.1 Méthode de co-précipitation

Elle est la plus utilisée actuellement et consiste à précipiter de manière contrôlée une solution de sels des métaux par une solution basique (bases de Bronsted comme NaOH, LiOH, NH₄OH, KOH).

Le contrôle de certains éléments comme par exemple, le pH du milieu réactionnel et la vitesse de l'addition des réactifs a permis d'optimiser la méthode [43,44].

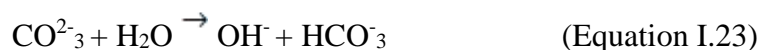
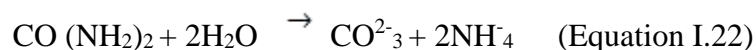
Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à forte sursaturation et la co-précipitation à faible sursaturation [45].

I.4.3.2 Méthode Urée

Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée, de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des ions OH⁻ (Réactions I.22, I.23) qui vont réagir avec les sels métalliques et conférer un pH basique au milieu réactionnel ce qui provoque la précipitation de l'HDL. Plus la température est élevée, et plus la précipitation de la phase HDL sera rapide [46].

Cette méthode permet un contrôle cinétique de la co-précipitation. Les phases préparées présentent ainsi des particules de forme hexagonale avec des tailles variant entre 1-5 µm.

L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération, in situ, d'anions carbonates très favorables à l'intercalation dans les HDL [46].



I.4.4 Propriétés des HDL

Plusieurs propriétés caractérisent les HDL, parmi lesquelles on cite :

I.4.4.1 Décomposition Thermique

Si la température de calcination des HDLs est supérieure à 450 C l'eau situé dans l'espace interfoliaire et les OH seront éliminés de la composition des HDLs, ce qui conduit la transformation des HDLs aux oxydes [49]

Références bibliographiques :

- [1]- (Henri, 2012).
- [2]- E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [3]- Schmitzberger K, La prévention des pollution ,la pollution de l'eau ,édition agence de l'eau,rhin-Meuse,2008 ,p127.
- [4]- Benkaddour, Batoul , Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie). Thèse doctorat, Université De Perpignan Via Domitia, Et Université De Mostaganem Diss. Perpignan, 2018, p43.
- [5]- Chartier Marcel M, Les types de pollutions de l'eau. In : Norois, n°82, Avril-Juin.1974, p : 183 et 193.
- [6]- Dr-HDR-TOUATI Laid, , Cours de pollution des eaux, Université Frères Mentouri Constantine 1, Département Biologie & Ecologie Végétale, Niveau Master 1 Écologie Fondamentale & Appliquée, 2021, p10 et11.
- [7]- Pesson.p, pollution des eaux continentales, Édition bordas,paris.1976, p 285.
- [8]- Chahinez, B. et autre.. 'Évolution spatio-temporelle des cyanobactéries filamenteuses peuplants le barrage d'AIN DALIA', 2013, p. 09.
- [9]- KOULOUGHLI F, LEKADIR A, « Etude comparative entre deux procédés de granulation par voie humide : Granulation dans le mélangeur granulateur et granulation dans le lit d'air fluidisé et leurs influences sur la dissolution », Mémoire de Master, Université Mouloud MAMMERRI- Tizi-Ouzou- Algérie, 2013.
- [10]- WHO Collaborating Center for Drug Statistics Methodology.ATC/DDD Index 2022 Mise à jour 14 déc 2021[en ligne].
- [11]- A .Sommet;B.Juillard-Condât ;P.Cestac ;M.Lapeyre-Mestre ;JL Montastruc. P 555.
- [12]- [Fenet et Al ; 2006].
- [13]- (Togola, 2006 in Collette- Bregand et al., 2009).

[14]- Glaze W.H., Kang J.W., Aieta E.M., (1987), Ozone–Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies, in: Proc. 2nd Int. p. 233.

[15]- Shu H.Y., Chang M.C., (2005), Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, Dyes and Pigments, pp. 25-31.

[16]- Strickland F., Perkins S., (1995), Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozone, Text. Chem. Color. 5 pp.11-16.

[17]- (Lide, 2003).

[18]- M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M.J. Shokri, Chemosphere, 55 (2004) 129.

[19]- Hoigne J., (1997), Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. Water Sci. and Technol., 35 (4) pp.1-8.

[20]- Djebbar K., Aliouche S., Chenini H., Sehili T., (2009), Decolourization process of an azoic dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, Desalination, 247 pp. 412-422.

[21]- François ZAVISKA. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. Université du Québec

[22]- Ambuludi S. L (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. *Thèse doctorat*. École Doctorale SIE. Université Paris-est.

[23]- Chenini H (2014). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. *Thèse de doctorat*. Faculté des Sciences Exactes. Université Mentouri-Constantine.

[24]- Abo-Farha S. A (2010). Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO₂. *Researcher*. 2 (7) : 1-20.

[25]- Remya N., Lin J-G (2011). Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*. 166 : 797-813

[26]- Hassan H., Hameed B.H (2011). Fenton-like Oxidation of Acid Red1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2 (3) : 218-222.

[27]- (Cezoir David Alexandre, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard- Lyon I, (2011).

[28]- [Linsebigler et al., 1995].

[29]- Khan MD. AJ., Watts R. J (1996). Mineral-Catalyzed peroxidation of Tetrachloroéthylène

. Water Air and Soil Pollution. 88 : 247-260.

[30]- M.A. Barakat. « Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension». Journal of Hydro-environment Research 5 (2011) 137-142.

[31]- N. Barka, S. Qourzal, A. Nounah, Y. Ait-Ichou. «Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated nonwoven paper». Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 195 (2008) 346- 351.

[32]- M. N. Chong, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint. «Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review». Water research 44 (2010) 2997-3027.

[33]- H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par Références bibliographiques plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France.

[34]- Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Richard B., Hashib M. A., 2010. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review, 27.

[35]- G .P. Atheba. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de Doctorat. Université Paulverlaine, metz. France ,2009.

[36]- S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques and bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) » Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard lyon1, France,(2012) 196.

[37]- J.L. SANTAILLER «Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art » : Journée thématique INP Grenoble, Minatec. (2007).

[38]- G. Agricola., De Natura Fossilium, (1546).

[39]- Tao Q., Zhang Y., Zhan, X., Yuan P., and He H. (2006). Synthesis and Caractérisation of layered double hydroxydes with a high aspect ratio. J. Solid State Chem. 179.708–715.

[40]- Vaysse C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. Phdthesis. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.

[41]- KOOLI E., DEPEGE C., ENNAQADI A., DEROY A., BESSE J. P. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides. Clays and Clay miner, 1997, Volume 45, Issue 1, 92- 98.

[42]- (Boukraa Djellal Saiah F., 2010)

[43]- M. Huang, S. Kaliaguine, Catalysis Letters, 18 (1993) 373.

[44]- Sanderson, R. T., "Inorganic Chemistry." Rheinhold, NewYork, 1976.// J.Livage, , M.Henry, J. P.Jolivet, , Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259.

[45]- B.I,Intorre and A.E Martel,J AM.chem.soc 82(1960)358.

[46]- U.Costantino, , F.Marmottini, , M.Nocchetti, , & R.Vivani, (1998). Characterisation and Properties of the Obtained Materials. European Journal of Inorganic Chemistry, 1998 (10), pp. 1439–1446.

[47]- J. Prince, A Montoya, G. Ferrat, J.S Valente (2009). Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application. Chemistry Materials 21: 5826–5835.

[48]- TIAR C. Etudes de l'élimination du 2,4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles. Thèse magister. Algérie: Université Ferhat Abass (Sétif), 2010.

[49]- Brian GREGOIRE, (2012) , Thèse de Doctorat en Sciences en Chimie, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire , l'Université de Lorraine.

Chapitre II

Partie Expérimentale



II.1. Préparation et analyse de matériaux HDL

II.1.1. Protocol de préparation

Lors de la synthèse des matériaux type Hydroxydes doubles lamellaires HDL, on a mélangé 2 solutions (a) et (b) :

- La solution (a) contient 25g de Nitrates de Zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et de 20g Nitrates d'Aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, avec 100ml de l'eau distillé.
- La solution (b) contient 10g de NaOH et 10g de Na_2CO_3 , avec 100ml de l'eau distillé.
- Les deux solutions ont été mélangés gouttes à gouttes dans un bécher.

A la réaction de précipitation, le gel est porté à reflux à $60^\circ C$ pendant 5 heures dans le but de la croissance des cristaux.

Ensuite il y aura les procédés de lavage et filtration, puis séchage à l'étuve pendant $60^\circ C$ et pour un temps de 24 heures.

Le produit résultant est broyé, pour obtenir une poudre très fine (non calciné Zn-Al-HDL). Par la suite, le solide est calciné dans un four à température ($T = 500^\circ C$), pendant quatre heures (non calciné Zn-Al-HDL-C).

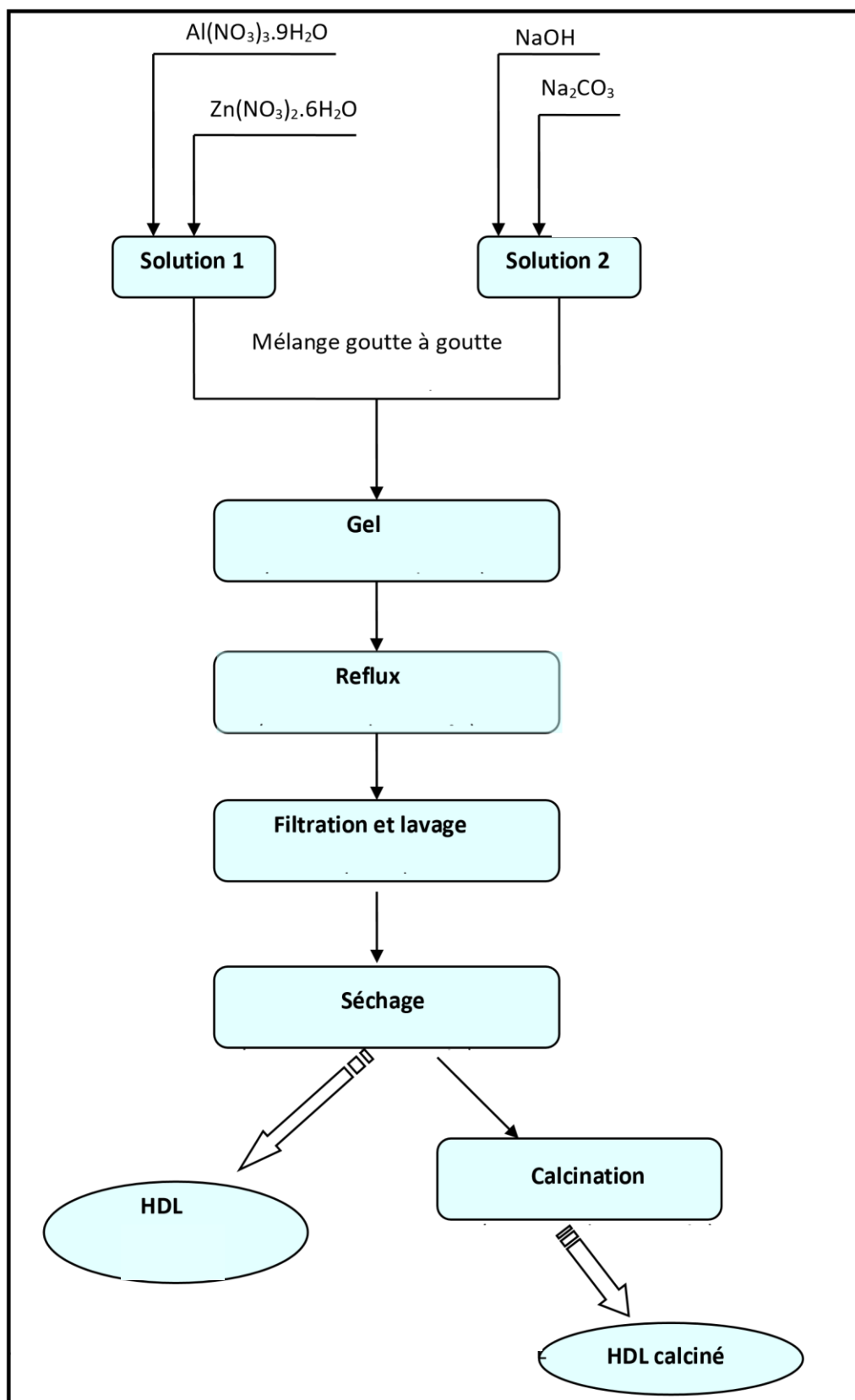


Figure II.1 Etapes de préparation des matériaux

II.1.2. Caractérisation physico-chimique de matériaux DLL

II.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les matériaux synthétisés ont été analysés par spectrophotomètre IR de marque Jasco FT/IR 4200, et les résultats obtenus sont présentés dans le graphique ci-dessous.

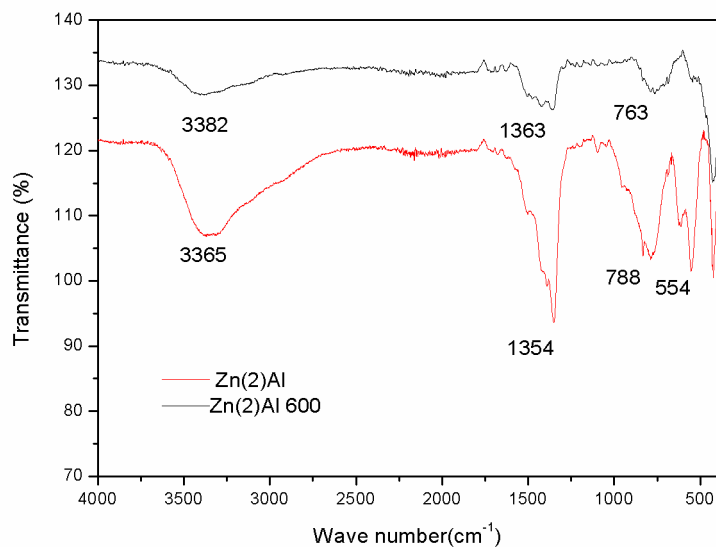


Figure II.2 Spectroscopie IR

Pour le matériau non calciné (Figure II.2) on observe les pics suivants :

- Une bande d'adsorption forte et très large vers 3382 cm⁻¹ qui correspond à la liaison hydroxyle liée [3].
- La bande à 1363 cm⁻¹ correspond aux anions carbonate intercalés (CO₃)⁻² [3].
- La bande observée aux alentours de 763 correspond à des fréquences d'élongation des liaisons M-O et aux vibrations de valence M-O M [4].

Pour l'échantillon calciné, on constate une diminution de l'intensité de premier pic situé vers 3382 et aussi une diminution de pic situé vers 1363, après une diminution sur le pic situé vers 763. Ces changements sont dus à la perte des molécules d'eau en interfeuillet et physisorbée.

II.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffraction de rayons X. Les résultats sont présentés dans le graphique ci-dessous.

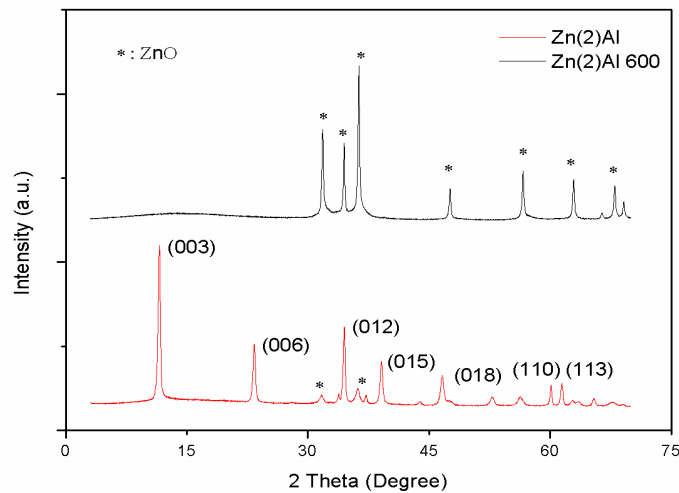


Figure II.3 DRX : (a) Zn Al- HDL et (b) Zn Al- HDL – C

- D'après Figure II.3 on constate des pics de diffraction de la phase hydrocalcite aux faibles angles de diffraction.

Les pics (006) et (012) : intenses, symétriques, correspondent aux plans réticulaires.

Pour les pics (003), (015)(018) et (110)(113) : larges, asymétriques, correspondent aux plans réticulaires, ils sont révélés aux angles de diffraction plus élevés.

II.1.2.3. Point de charge nulle

Ce paramètre représente le pH où les charges négatives sont égales aux charges positives à la surface d'un matériau.

La détermination de point de charge nulle selon la méthode suivante :

50 ml de solution NaCl (0,01 M) est mis dans des béchers et on a ajusté le pH de chaque bécher par ajout de NaOH ou HCl (0,1M). après dans chaque flacon on a ajouté 0,15g d'échantillon à caractériser (Zn Al HDL). Les mélanges solutions et HDL sont portés à agitation pendant 24h.

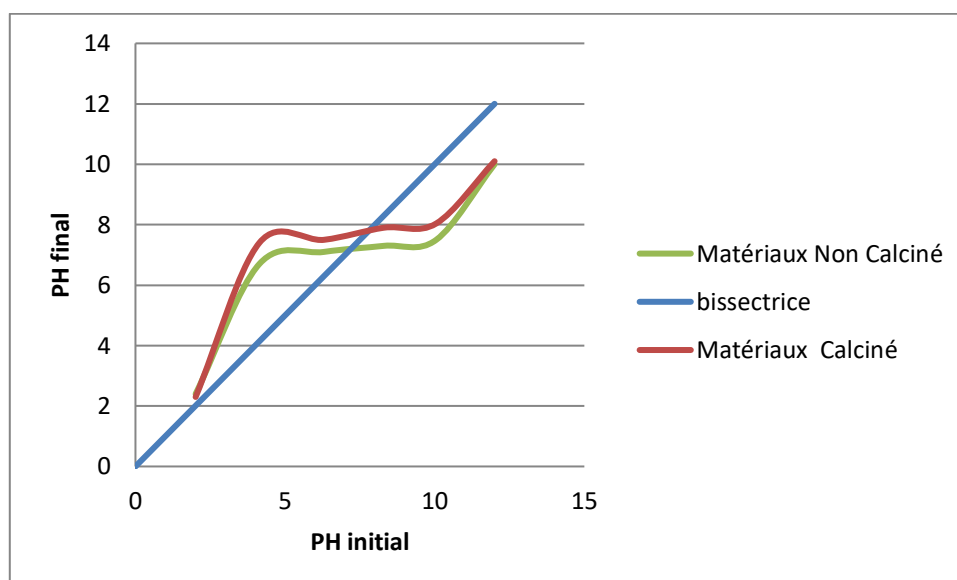


Figure II.4 pH de point de charge nulle

II.2. Dégradation photocatalytique de polluant

II.2.1. Introduction

Dans cette partie on a présenté les caractéristiques physico-chimiques de polluant étudié, présentation de protocole expérimentale de photocatalyse hétérogène. L'étude de procédé photocatalytique a été faite selon les étapes suivantes :

- Optimisation des paramètres opératoires tels que :
 - Masse de photocatalyseur
 - Concentration initiale de polluant
 - Le pH de la solution
 - Etude cinétique

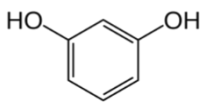
II.2.2. Polluant étudié : « résorcinol »

Dans notre travail on a étudié la dégradation de résorcinol :

Le résorcinol se présente sous la forme de cristaux blancs hygroscopiques qui se colorent en rose sous l'influence de la lumière et de l'air. Il est très soluble dans l'eau (72 g/L à 20 °C) et soluble dans l'éthanol, l'acétone, le diméthylsulfoxyde et l'oxyde de diéthyle [1-4]. On retrouve avec le résorcinol toutes les réactions typiques des phénols et, notamment, les possibilités de condensation avec les alcools, les aldéhydes, les cétones. Le résorcinol peut réagir vivement avec les oxydants puissants, le fer et ses sels, les bases, l'ammoniac, les composés aminés, le nitrite d'éthyle [2-4].

Les propriétés physico-chimiques du polluant sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 caractéristiques

element	Résorcinol
Formule brute	C ₆ H ₆ O ₂
Structure chimique	
Etat physique	Solide
Masse molaire (g/mol)	110,1 g/mol
Densité	1.27
Solubilité dans l'eau	1400 g. l ⁻¹
Température d'ébullition	280 °C

II.2.3. Protocole expérimentale de photocatalyse hétérogène

Les tests de photocatalyse hétérogène ont été réalisés dans un bécher de 400 ml. de contenance, 200ml d'une solution de résorcinol, de concentration donnée est mise avec une masse donnée du photocatalyse (Zn-Al-HDL) ou (Zn-Al-HDL-C).

Au début de l'expérience, les essais de dégradation ont été réalisés à l'absence de la lumière pendant 1h30.

Des prélèvements de solution ont été effectués à des intervalles de 10 min, filtrés à l'aide d'un micro-filtre puis analysés, par spectrophotomètre UV visible de marque SHIMADZU UV-1280, afin de déterminer la concentration résiduelle de la solution en résorcinol à λ_{max} de 268 nm.

Après 1h30 d'agitation à l'ombre, une lampe UV placée au _dessous du bécher à une distance de 15 cm est allumée (Figure II.1), la lampe est de marque OSRAM dulux blue UVA de puissance 9 Watts.

Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de 10 min.

Le rendement de photocatalyse est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

C_0 : pour le polluant

C_t : à l'instant t

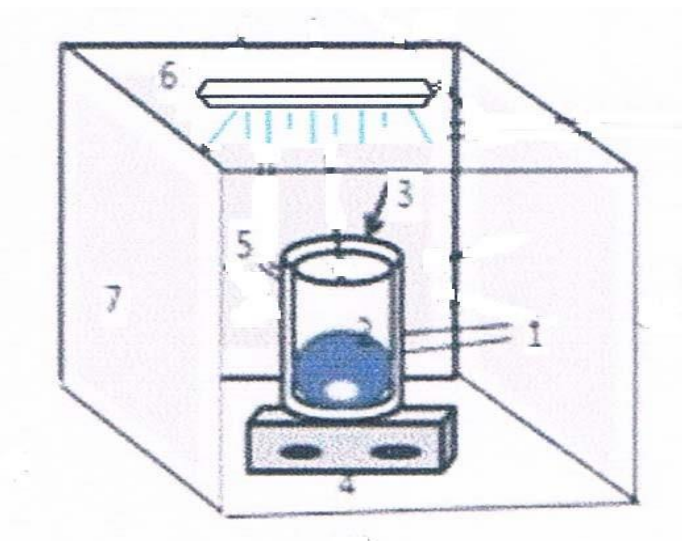


Figure II.5 Montage expérimental de la dégradation photocatalytique

II.2.3. Optimisation des paramètres opératoires

L'objectif de cette partie est l'optimisation des paramètres opératoires sur la photocatalyse hétérogène de résorcinol en présence des photocatalyseurs Zn-Al-HDL et Zn-AL-HDL-C.

II.2.3.1. Influence de la masse d'adsorbant

Le rendement de la photocatalyse hétérogène dépend de la masse de photocatalyseurs a été étudiée en variant la masse de photocatalyseurs, les masses prises sont 0.025g, 0.05g et 0.1g et les autres paramètres ont été fixé ($C_0 = 4\text{mg/l}$, pH libre, $T^\circ =$ ambiante).

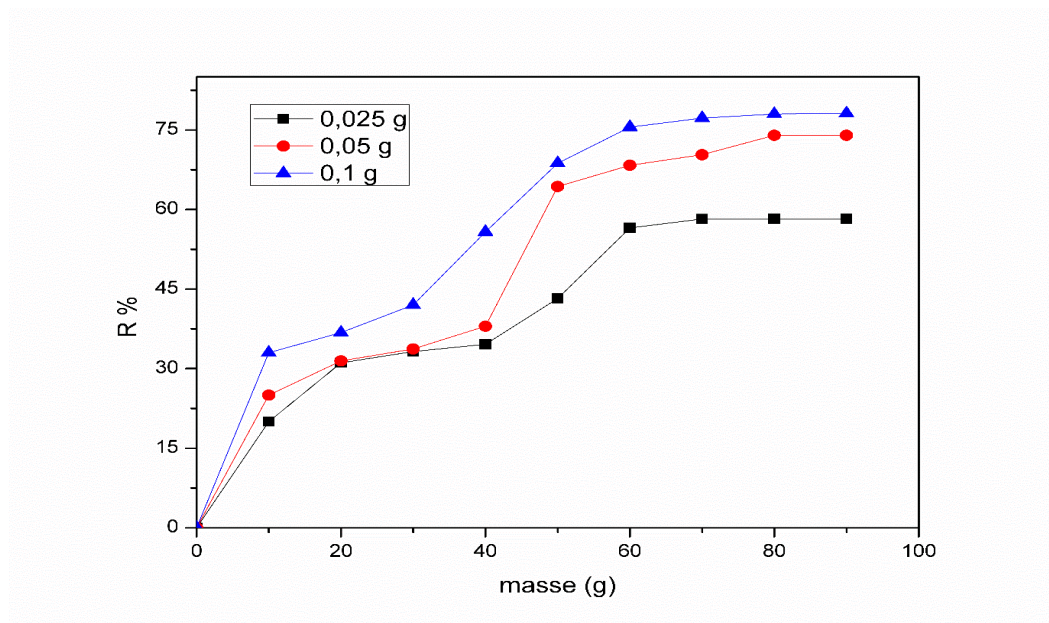


Figure II.6 Optimisation de la masse de photocatalyseur pour Zn Al HDL non calciné

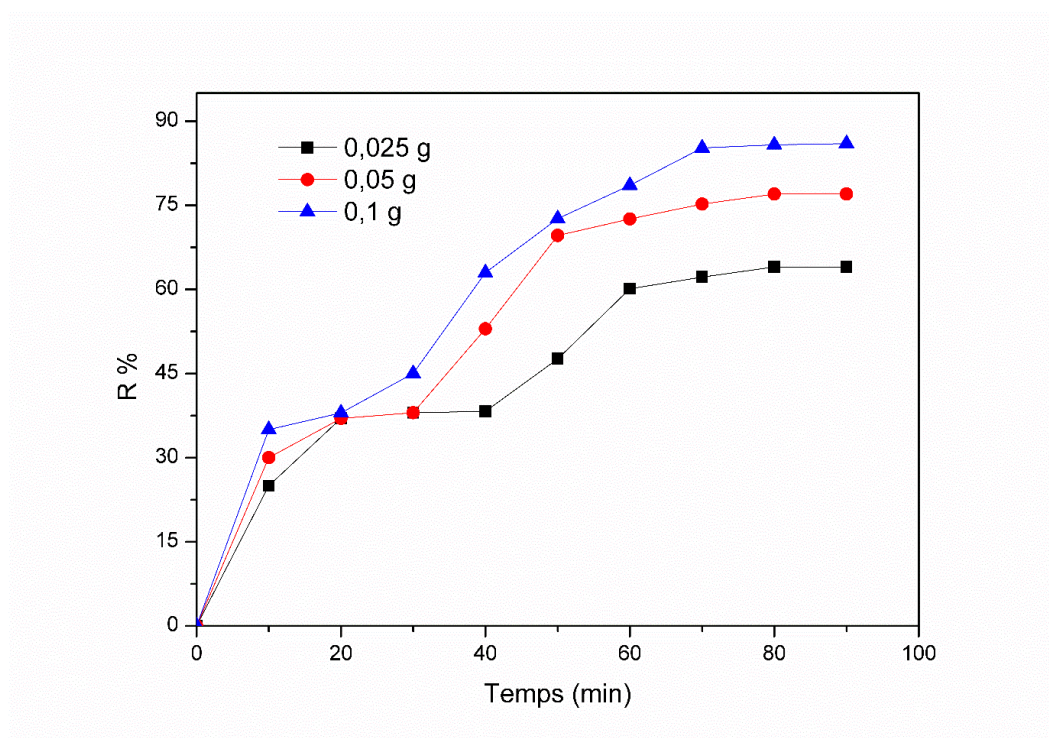


Figure II.7 Optimisation de la masse de photocatalyseur pour Zn Al HDL calciné

Les résultats obtenus (Figures II.1 et II.2) indiquent que l'augmentation de la masse de photocatalyseur entraîne une augmentation de rendement photocatalytique de résorcinol. L'augmentation de la masse de photocatalyseur se traduit par une augmentation du nombre de sites actifs, ce qui améliore le rendement de la dégradation photocatalytique de résorcinol.

On constate que les meilleurs rendements photocatalytiques ont été obtenus en présence des photocatalyseurs HDL calcinés. On peut attribuer cette amélioration avec les HDL calcinés au fait que les HDL calcinés présentent les meilleures surfaces spécifiques par rapport aux HDL non calcinés.

III.2.3.2. Influence de la concentration initiale en polluant

L'étude de la variation de la concentration initiale de la solution a été réalisée en variant les concentrations initiales de 4 mg/l, 8 mg/l, 12mg/l et en fixant les autres paramètres opératoires (masse du photocatalyseur =0.1g, pH libre) à la température ambiante.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures ci-dessous.

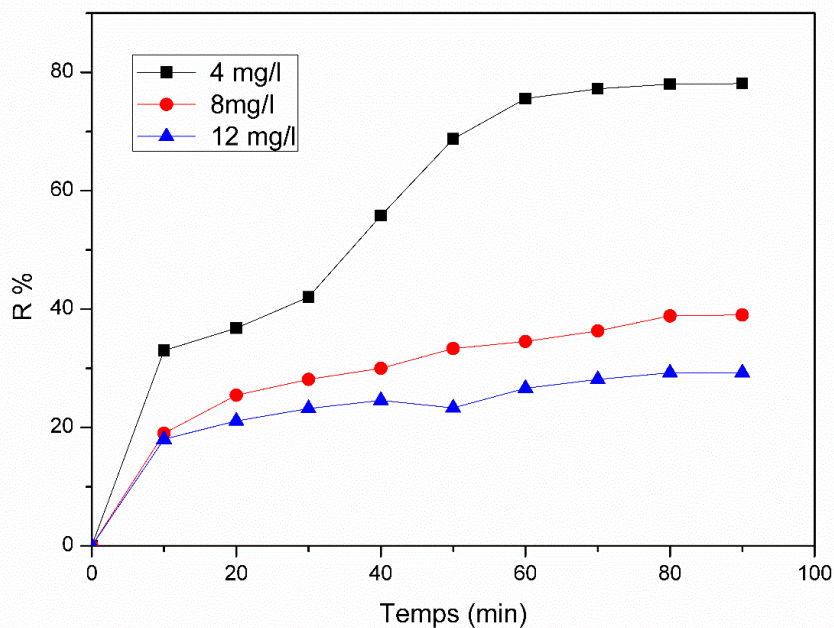


Figure II.8 Optimisation de la concentration initiale de résorcinol pour le photocatalyseur Zn-Al-HDL non calciné

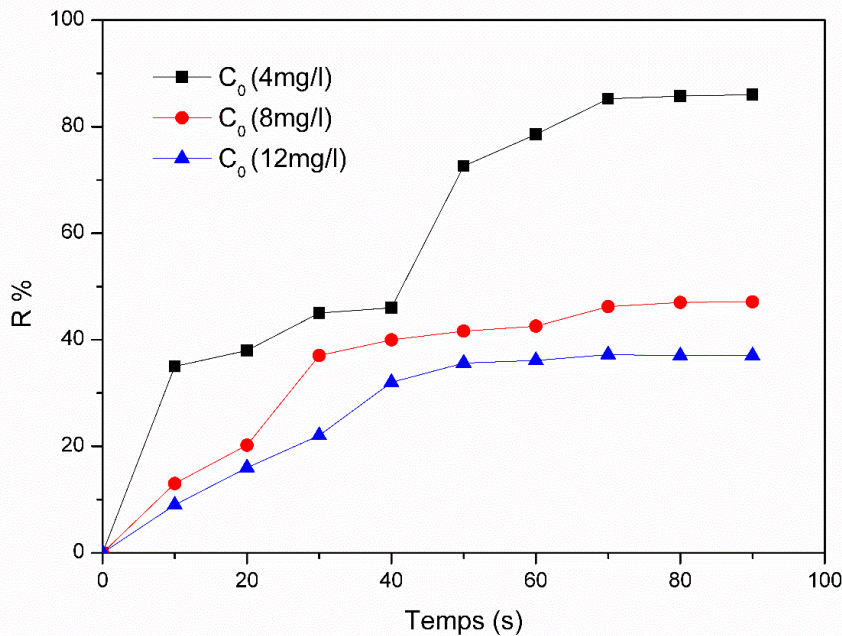


Figure II.9 Optimisation de la concentration initiale de résorcinol pour le photocatalyseur Zn-Al-HDL calciné.

On remarque que l'efficacité de la photocatalyse hétérogène est inversement proportionnelle à la concentration initiale de résorcinol. Plus la concentration initiale en résorcinol augmente, plus l'efficacité de la photodégradation diminue. Lorsque la concentration initiale du résorcinol est élevée, la génération des radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface du photocatalyseur est réduite. Cela est dû au fait que les molécules du polluant recouvrent les sites actifs, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité photocatalytique, et l'efficacité de la photocatalyse est proportionnelle au nombre de sites actifs. On peut aussi justifier ce résultat à l'effet d'écran UV de polluant lui-même, aux concentrations élevées de résorcinol, une quantité importante de rayon UV peut être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par les molécules de photocatalyseur [5, 6, 7,8].

III.2.3.3. Influence du pH de la solution

Le pH est l'un des paramètres influençant le procédé de photocatalyse hétérogène.

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'efficacité de la photocatalyse hétérogène de résorcinol, nous avons fait varier le pH du polluant de 2 à 11, en fixant les autres paramètres opératoires (masse=0.1g, C₀ =4mg/l).

Le pH a été ajusté par addition de NaOH de concentration 0.1M pour les milieux basiques et HCL de concentration 0.1M pour les milieux acides.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous.

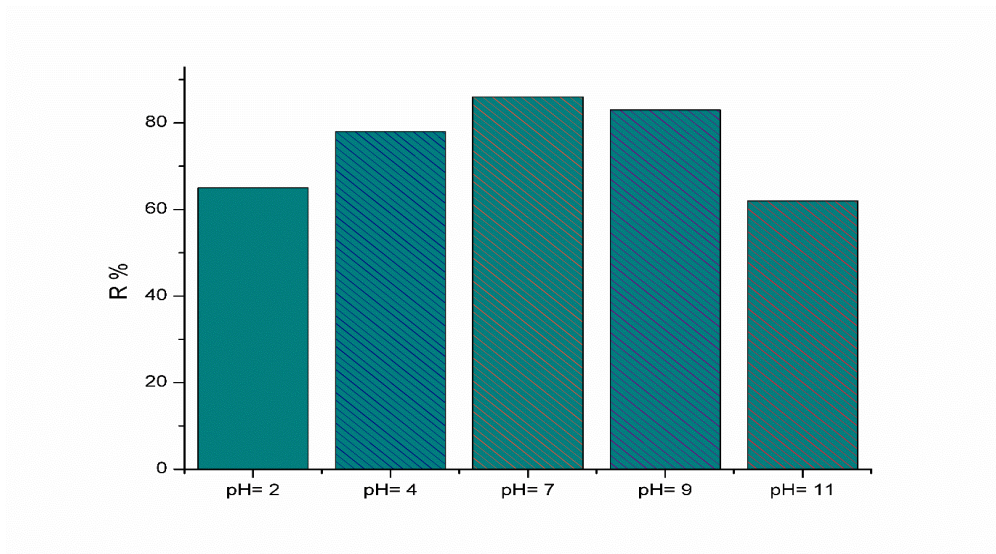


Figure II.10 Effet du pH de la solution sur la photocatalyse hétérogène

Cinétique de photocatalyse hétérogène de résorcinol :

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le modèle le plus employé pour décrire la cinétique de photocatalyse hétérogène de polluants dans l'équation cinétique de ce modèle est la suivante :

$$\ln (C_0/ C) = K_{app} \times t$$

Les résultats obtenus dans ce travail sont analysés par ce modèle et les résultats sont portés sur les graphes suivants en traçant $\ln (C_0/ C)$ en fonction de temps.

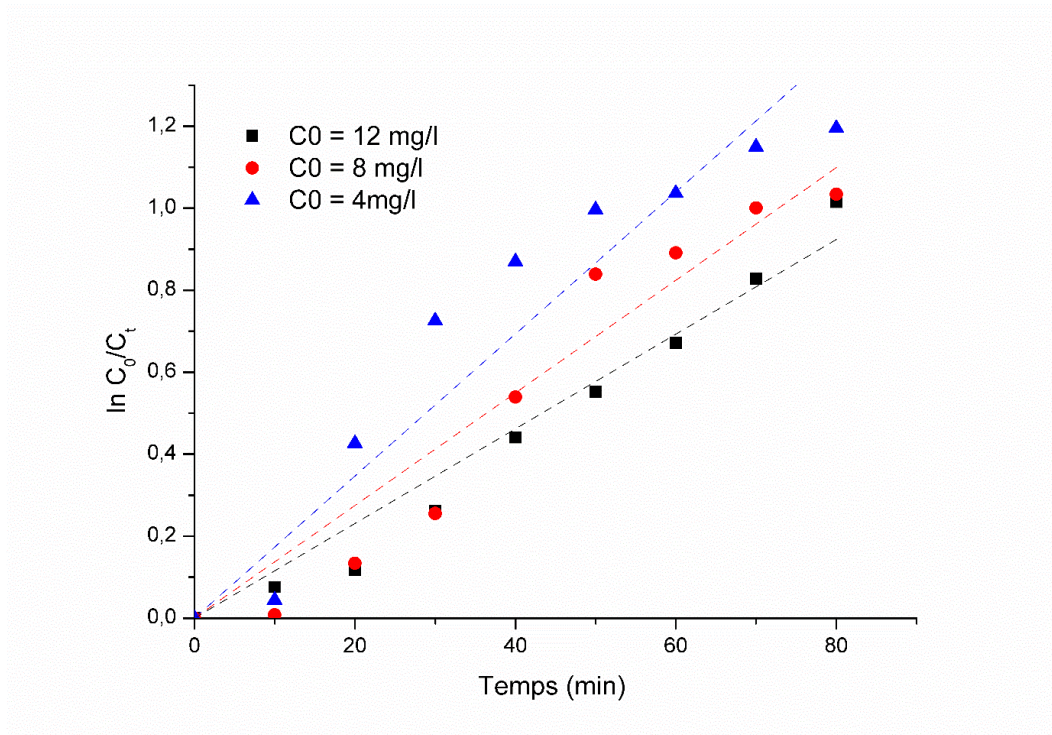


Figure II.11 Cinétique de photocatalyse hétérogène de résorcinol sur Zn(2)Al HDL calciné.

La cinétique de photocatalyse hétérogène de résorcinol sur Zn Al HDL calciné montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec un coefficient de corrélation R^2 .

Tableau II.2 Paramètres de Langmuir-Hinshelwood

C₀ (mg/l)	K_{app}	t_{1/2}	R²
4	0.0572 1	11,67 2	
8	0.0137 1	53,82 1	
12	0.0159 9	42,29 3	

Références Bibliographiques

- [1]- Resorcinol. Dossier d'enregistrement REACH, ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>).
- [2]- Resorcinol. In : Base de données HSDB. NLM, 2015 (<https://www.toxnet.nlm.nih.gov/>).
- [3]- Resorcinol. Substance evaluation (CoRAP). ECHA, 2017 (<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals>).
- [4]- Resorcinol. In : Gestis Substance Database. IFA, 2018 (<http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp>).
- [5]- Grzechulska J., Morawski A.W. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxid, Appl. Catal. B: Environ., 36: 45-51.
- [6]- So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K. (2002) Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. Chemosphere. 46: 905–912.
- [7]- A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu. (2002) Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, Applied Catalysis B: Environmental 54: 19–24
- [8]- Changchun Chen, Jiangfeng Liu, Ping Liu, Benhai Yu. (2011) Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts. Advances in Chemical Engineering and Science, 1: 9-14.

Conclusion Générale



Conclusion

Conclusion Générale

Ces dernières années, l'intérêt pour l'élimination des polluants en utilisant le traitement des eaux usées par l'adsorption et photocatalyse hétérogène sur des matériaux sélectifs a considérablement augmenté en raison de la simplicité et de la rapidité de ces deux procédés.

Dans ce contexte notre travail a pour but la préparation des matériaux type hydroxyde double lamellaire et leurs utilisations dans la photocatalyse hétérogène.

Les matériaux ont été synthétisés à l'aide de la méthode de co-précipitation, ensuite ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Ces matériaux ont été ensuite appliqués pour éliminer un polluant pharmaceutique à savoir le résorcinol.

Grâce à l'étude paramétrique qui a été réalisée nous avons pu optimiser les conditions opératoires, notamment la concentration initiale de résorcinol, la masse de catalyseur et le pH de la solution. Cette étude nous a permis de parvenir aux conclusions suivantes :

- L'augmentation de la masse de photocatalyseur entraîne une augmentation du rendement de photocatalyse hétérogène.
- La meilleure concentration initiale de résorcinol qui a donné le meilleur rendement est 4mg/l.
- Concernant l'effet du pH de la solution, une dégradation plus efficace du polluant a été observée à un pH neutre=7.
- La dégradation photocatalytique du résorcinol a révélé une cinétique de dégradation d'ordre 1, et le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été considéré comme une description très satisfaisante de ce processus.

Les résultats de cette étude nous ont conduits à la conclusion que les HDL sont des matériaux efficaces pour être utilisés dans le traitement des eaux usées.

En perspective, et afin d'améliorer les performances de ces deux procédés, nous proposons :

Conclusion

- La conception, la réalisation et la caractérisation d'un nouveau système hybride utilisant à la fois les deux sources d'irradiation : solaire et artificielle. Cela afin de pouvoir assurer le traitement en continu, sous le soleil le jour et sous les lampes U.V. en absence de la lumière du jour.
- Régénération des adsorbants et optimisation du cycle de vie des matériaux.
- Envisager de réaliser des essais sur des échantillons d'eaux usées réelles.
- Tester l'efficacité de ce matériau sur des effluents réels

Résumé

Parmi les procédés d'oxydation qui font partie des progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, la photo catalyse hétérogène. Il s'agit d'une technologie basée sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui permettent l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques.

Ce travail a pour but l'étude de l'élimination d'un polluant pharmaceutique à savoir le résorcinol par le procédé de photo catalyse hétérogène par les matériaux hydroxydes doubles lamellaires.

La synthèse des photocatalyseurs a été réalisée par la méthode de précipitation, leurs caractérisation a été fait par DRX, FTIR et point de charge nulle. L'influence de différents paramètres sur la cinétique d'élimination de résorcinol tels que le pH, la masse du photocatalyseur, la concentration initiale de polluant ont été étudiée.

Mots clés : HDL, résorcinol, photo-Fenton, catalyse hétérogène, élimination.

Abstract

Among the oxidation processes that are part of the most recent advances in water treatment, heterogeneous photocatalysis. It is a technology based on the production of non-selective reactive oxidizing species, which allow the oxidation of a large number of organic

This work aims to study the elimination of a pharmaceutical pollutant, namely resorcinol, by the process of heterogeneous photocatalysis by lamellar double hydroxide materials.

The synthesis of the photocatalysts was carried out by the co-precipitation method; their characterization was done by XRD, FTIR and zero charge point. The influence of different parameters on the kinetics of resorcinol elimination such as the pH, the mass of the photocatalyst, the initial concentration of pollutant have been studied.

Key words: HDL, resorcinol, photo-Fenton, heterogeneous catalysis, elimination.

المخلص :

من بين عمليات الأكسدة التي تعد جزءاً من أحدث التطورات في معالجة المياه، التحفيز الضوئي غير المتجانس. إنها تقنية تعتمد على إنتاج أنواع مؤكسدة تفاعلية غير انتقائية تسمح بأكسدة عدد كبير من الملوثات العضوية. يهدف هذا العمل إلى دراسة التخلص من الملوثات الصيدلانية، وهي ريسيرسينول، من خلال عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة بواسطة مواد صفائحية مزدوجة هيدروكسيد.

تم إجراء توليف المحفزات الضوئية بواسطة طريقة الترسيب المشترك، وتم توصيفها بواسطة XRD و FTIR ونقطة الشحن الصفريّة. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة على حركية إزالة الريسيرسينول مثل الرقم الهيدروجيني وكتلة المحفز الضوئي والتركيز الأولي للملوثات.

الكلمات المفتاحية: HDL، ريسيرسينول، فوتون، تحفيز غير متجانس، إزالة.