

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



Réf :/UAMOB/F.SSA.ST/DEP.GP/2018

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER II

Domaine : Sciences Et Technologie

Filière : Génie Des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par :

HELLAL Farouk

Thème

*Etude de la dégradation photocatalytique des colorants
organiques par des catalyseurs*

Soutenu le : 08 / 07 / 2018

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

M. LOUNICI HAKIM

professeur

Univ. de Bouira

Président

M. MOUNI LOTFI

professeur

Univ. de Bouira

Promoteur

M. IMESEODEN ALI

MAA

Univ. de Bouira

Co-Promoteur

Mme. ZIANI SALIMA

MCB

Univ. de Bouira

Examinatrice

Mme. EL HANAFI NAWEL

MCB

Univ. De Bouira

Examinatrice

Année Universitaire : 2017/2018

Dédicaces

A mes parents,

Chibane Fatma et Hellal Yahia

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes sœurs que j'aime beaucoup: Sarah. Et Sihem.

Le meilleur frère du monde. Oussama, et A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Tout d'abord, je dois reconnaître mes remerciements illimités à Allah pour son aide et ses bénédictions. Je suis totalement sûr que ce travail ne serait jamais

devenu une vérité, sans sa direction.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon promoteur **Mr. Mouni Lotfi** pour sa disponibilité tout au long de ce travail et **Mr. Imesseouden Ali**, Co-promoteur de ce mémoire, pour ces multiples et sincères efforts.

J'associe à ces remerciements, **Mr. Lounici Hakim** professeur à la Faculté Des Sciences et des Sciences Appliquées, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Mme. Ziani Salima et **Mme. El Hanafi Nawel**, doctorantes à l'université de Bouira, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance aussi à **Mme. Hadiouche Dalila** chef de Département de Génie des Procédés, je lui dois également une profonde gratitude pour son soutien moral et ses conseils.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Table des matières

Sommaire.....	1
Liste des abréviations.....	
Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Pollution des eaux	3
PARTIE 1 : GENERALITES SUR LES COLORANTS.....	4
I.1.1 Définition	4
I.1.1.1 Origine de la couleur	4
I.1.1.2 Classification des colorants	6
I.1.2 Législation sur l'environnement.....	8
I.1.3 Les procédés de traitement des eaux colorées	8
I.1.3.1 Application de la photocatalyse pour la dégradation des Colorants	9
PARTIE 2	10
I.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs).....	10
I.1.1.2 Généralités.....	10
I.2.2 Description et caractéristiques du radical hydroxyl OH [*]	12
I.2.2 La photocatalyse hétérogène	15
I.2.2.1 Introduction	15
I.2.2.2 Principe.....	16
I.2.2.3 Le photocatalyseur TiO ₂	18
I.2.3 Mécanisme de dégradation photocatalytique	21
I.2.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	25
I.2.4.1 Influence de la concentration en catalyseur	26
I.2.4.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood...	26
I.2.4.3 Influence du pH.....	28
I.2.4.5 Influence du flux lumineux	29

I.2.4.6	Influence de la structure cristalline	30
I.2.4.7	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules.....	31
I.2.4.8	Influence de la composition aqueuse	31
I.2.4.9	Influence de l'oxygène dissous	31
I.2.4.10	Influence de la température	32
I.2.5	Avantages de la photocatalyse	32

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1	Polluants et réactifs	33
II.2	Les solutions utilisées	35
II.3	Les appareils utilisés	35
II.4	Dispositif experimental	36
II.4.1	Techniques de Caractérisations.....	36
II.4.1.1	La spectrophotométrie UV-Visible	36
II.4.1.3	Photoréacteur.....	39
II.5	Préparation et démarche expérimentale	41
II.5.1	Préparation des solutions aqueuses des colorants	41
II.5.1.1	La solution mère (500 mgL ⁻¹)	41
II.5.1.2	Les courbes d'étalonnage	41
II.5.2	Préparation de Photocatalyseur.....	44
II.5.2.1	Méthodes de fixation du catalyseur.....	44

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1	Objectif.....	45
III.1.1	Introduction	45
III.2	Surface et volume poreux	46
III.3	Comparaison de la photocatalyse, photolyse et l'adsorption	47
III.3.1	Effet de lumière	47
III.4	Efficacité photocatalytique de photocatalyseur sur les deux colorants	48
III.4.1	Déroulement des expériences	48
III.4.2	Dégradation photocatalytique des colorants.....	49
III.5	Performance chimique des photocatalyseurs.....	50
III.5.1	Test des performances du photocatalyseur supporté : (TiO ₂ /Zeolite à 9 %)	52
III.6	Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	54

III.7	Effet des paramètres expérimentaux.....	56
III.7.1	Effet du pH sur la photodégradation des colorants (VM) et (BM)	56
III.7.2	Sélectivité	58
III.7.2.1	Déroulement des expériences.....	58
III.7.3	Effet de la concentration initiale du colorant.....	59
III.7.3.1	Interprétation cinétique de la décoloration du VM et BM.....	60
III.7.4	Effet de la masse de photocatalyseur (TiO ₂ /Zéolithe).....	62
	Conclusion générale.....	66
	Perspectives	
	Références Bibliographiques	

Liste des Abréviations

VM : Vert de Malachite

BM : Bleu de Méthylène

λ : Longueur d'onde (nm)

ϵ : Coefficients d'absorption molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg L^{-1})

C_t : Concentration du colorant en solution à l'instant t (mg L^{-1})

R : Rendement d'élimination (%)

I : Intensité lumineuse (mW cm^{-2})

Q_{ads} : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

E_g : Largeur de la bande interdite (eV)

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre du processus d'adsorption (mg L^{-1})

h^+ : Trou

k : Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1})

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1})

S_{BET} : Surface Spécifique calculée par la méthode BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

B.E.T : Brunauer, Emmett, Teller

K_{app} : Constante apparent de dégradation photocatalytique (min^{-1})

DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg L^{-1})

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

pH_{pzc} : pH à la surface au Point charge zéro

PIE : Point isoélectrique

ABS : Absorbance

Liste des figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure	Titre	Page
Figure N°1	Application des différentes techniques de traitement des eaux en fonction de la charge organique et du volume à traiter.	11
Figure N°2	Application des techniques de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.	12
Figure N°3	Schéma de principe de la photocatalyse.	17
Figure N°4	Structure cristallographique du rutile.	18
Figure N°5	Structure cristallographique de l'anatase	19
Figure N°6	Energie de bande interdite d'une particule de TiO_2 et la longueur d'onde correspondante pour son activation.	20
Figure N°7	Comparaison des niveaux énergétiques entre un métal, un semi-conducteur et un isolant,	22
Figure N°8	Influence de certains paramètres fondamentaux sur la cinétique de photocatalyse TiO_2	23
Figure N°9	Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.	28
Figure N°10	Diagramme de prédominance des espèces de TiO_2 en fonction du pH	29
Figure N°11	Charge de surface de TiO_2 en fonction du pH.	29
Figure N°12	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.	30

Chapitre II : Techniques expérimentales

Figure	Titre	Page
Figure N°1	Structure de vert de malachite et de Blue de Méthylène.	34
Figure N°2	Schéma d'un spectrophotomètre.	36
Figure N°3	spectrophotomètre Optizen 3220UV.	37

Figure N°4	Schéma de Photoréacteur.	40
Figure N°5	La courbe d'étalonnage pour le dosage du vert de malachite.	42
Figure N°6	La courbe d'étalonnage pour le dosage du bleu de méthylène.	43
Figure N°7	Méthode de fixation du TiO ₂ – P25 sur Zéolithe.	44

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure	Titre	Page
Figure N°1	Comparaison entre la photocatalyse, l'adsorption et la photolyse avec le vert de malachite. $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $m = 0.1 \text{ g}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 290 \text{ min}$	47
Figure N°2	Variation de la concentration normalisée des deux colorants au cours du temps de dégradation. $C_{0(\text{BM})} = 8,6 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{0(\text{VM})} = 25 \text{ mgL}^{-1}$; $m = 1 \text{ gL}^{-1}$; $\text{pH}=6.4$	49
Figure N°3	: Variation de la concentration de (BM) et (VM) en fonction du temps pour Différents types de catalyseurs. $C_{0(\text{VM})} = 25 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{0(\text{BM})} = 8,6 \text{ mgL}^{-1}$; $m_{\text{catalyseur}} = 0,5 \text{ gL}^{-1}$; $T=25^\circ$; $\text{pH}=6.4$	50
Figure N°4	Décoloration du vert de malachite en fonction du temps à $C_0 = 25 \text{ mgL}^{-1}$ du vert de malachite: $\text{pH} = 6,4$; $V = 1 \text{ l}$	53
Figure N°5	Décoloration du vert de malachite en fonction du temps à $C_0 = 35 \text{ mgL}^{-1}$ du vert de malachite: $\text{pH} = 6,4$; $V = 1 \text{ l}$	53
Figure N°6	Effet de la concentration initiale en colorant (BM) et (VM) sur la cinétique d'adsorption sur TiO ₂ /Zéolithe	55
Figure N°7	Effet du pH initial sur le taux de photodégradation du VM et BM	56
Figure N°8	Décoloration de (VM) et (BM) par photocatalyse dans une suspension aqueuse de (TiO ₂ /Zéolithe) ($\text{pH}=6,2$; $T=25^\circ\text{C}$; $m = 1 \text{ gL}^{-1}$; agitation à 270 tr mn^{-1})	59
Figure N°9	taux de dégradation de VM et BM. ($\text{pH}=6,2$; $T=25^\circ\text{C}$; $m_{(\text{TiO}_2/\text{zéolithe})} = 1 \text{ gL}^{-1}$; agitation à 270 tr mn^{-1})	60
Figure N°10	Cinétique apparente de premier ordre de la décoloration photocatalytique de (VM) et (BM) à pH naturel $\text{pH}=6,1$ dans une suspension aqueuse de TiO ₂ /Zéolithe $m=1 \text{ gL}^{-1}$ à 25°C	61
Figure N°11	Décoloration de (VM) et (BM) par photocatalyse dans une	63

	suspension aqueuse de (TiO ₂ /Zéolithe) (pH=6,2 ; T=25°C; C _{0(VM)} = 25mg/l ; C _{0(BM)} = 8,6 mg/l; agitation à 270 tr mn ⁻¹)	
Figure N°12	taux de dégradation de VM et BM. (pH=6,2 ; T=25°C; C _{0(VM)} = 25mg/l ; C _{0(BM)} = 8,6 mg/l ; agitation à 270 tr mn ⁻¹)	63

Liste des tables

Chapitre I : Etude Bibliographique

Table	Titre	Page
Table N°1	Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, Guivarch,2004	5
Table N°2	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, Juster, 1962.	5
Table N°3	La classification tinctoriale des colorants	6
Table N°4	Valeurs limites du quelques paramètre pour les effluents textile	8
Table N°5	Classification des procédés d'oxydation avancés	10
Table N°6	Potentiel d'oxydation E^0 (V) des espèces oxydantes	13
Table N°7	Constantes de vitesses de réaction des radicaux $OH\cdot$ ($K_{OH\cdot}$) avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques en milieu aqueux	14
Table N°8	Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs	16
Table N°9	Caractéristique des phases anatase et rutile, Sarantopoulos, 2007	20

Chapitre II : Techniques expérimentales

Table	Titre	Page
Table N°1	Propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène et de vert de malachite.	33
Table N°2	Noms scientifiques et techniques de Bleu de Méthylène et de vert de malachite.	33
Table N°3	Caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 – P25	34
Table N°4	Les solutions de la courbe d'étalonnage (vert de malachite)	41
Table N°5	Les solutions de la courbe d'étalonnage (bleu de méthylène).	42

Chapitre III : Résultats et Discussion

Table	Titre	Page
Table N°1	Caractéristiques physico-chimiques des différents photocatalyseurs	46
Table N°2	Paramètre cinétique de dégradation photocatalytique du (BM)et(VM)	51
Table N°3	Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.	61

Introduction Générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Certain de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier les efficacités du procédé photocatalytique pour traiter des eaux usées contaminées par des polluants chimiques (Bleu de méthylène et vert de malachite) en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière artificielle.

Ces deux polluants Bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM) sont notamment utilisés comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique, textile et dans le domaine médical...etc. Ces produits présentent plusieurs risques pour la santé et la sécurité, ils sont corrosifs, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires et provoquent des allergies cutanées et respiratoires.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux, les différents types des colorants ainsi que leur dégradation par les POAs, la réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$ et leur mode d'action. Une attention particulière a été apportée à la photocatalyse hétérogène et

aux effets de différents paramètres sur son efficacité.

Le second chapitre englobe la méthode de préparation des catalyseurs ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées pour déterminer leurs propriétés physicochimiques. La description du montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques sera aussi présentée.

Le troisième chapitre, concerne l'étude comparative des différents photocatalyseurs et l'efficacité du procédé photocatalytique pour la dégradation des deux colorants bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM). Nous avons également optimisé l'effet des paramètres opératoires (concentration initiale du colorant, pH, et masse de photocatalyseur) sur la photodegradation des deux colorants.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale, exposant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de cette étude.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1 Pollution des eaux

Parce que l'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale [Vaidya et Datye 1982, Spadaro et al. 1994, Houas et al. 2001]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socio- économiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception [Tan et al. 2008]. Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [Brown et Laboureur 1983, Chang et Lin, 2000, Robinson et al. 2001, Figueiredo et al. 2005]. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous- produits cancérigènes [Chung et al. 1981]. Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés phénoliques sont particulièrement ciblés en pollution de l'eau. D'autre part, les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques) présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent [Lin et Lin 1993].

L'utilisation des colorants synthétiques par l'industrie algérienne (textiles, papiers..) a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de leur élimination (biologique, adsorption sur charbon actif, osmose inverse..) restent inadaptés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique.

PARTIE 1 : GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1.1 Définition

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, [Guivarch,2004], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [Pagga, 1986].

I.1.1.1 Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le Tableau I.1 répertorie quelques chromophores identifiés par [Witt, 1876]. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration.

Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (Tableau I.1). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, [Capon, 1999].

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.2, [Juster, 1962].

Tableau I.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, Guivarch, 2004.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

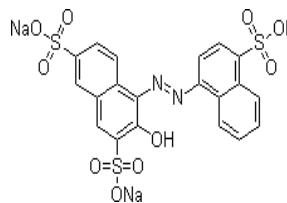
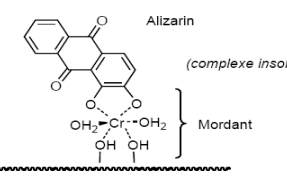
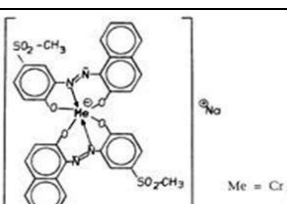
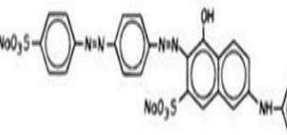
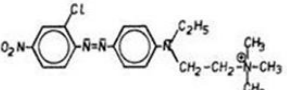
Tableau I.2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, Juster, 1962.

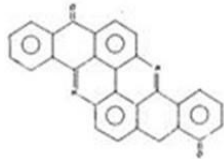
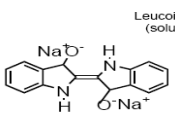
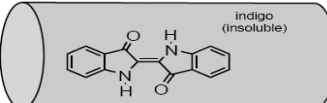
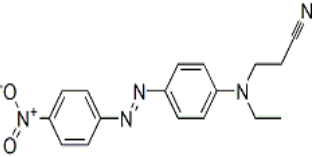
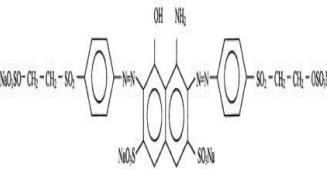
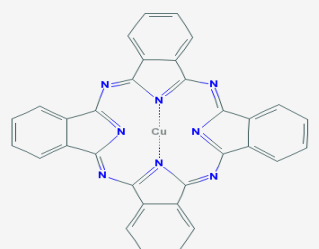
λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	vert

I.1.1.2 Classification des colorants

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau I.3 suivant:

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants, L. Howard. Needles, 1986.

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	
Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose	
Basiques (cationiques)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	
au Soufre	coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	structure chimique exacte n'est pas toujours connue	

<p>de Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p>  <p>Leucoindigo (soluble)</p>  <p>indigo (insoluble)</p>
<p>Dispersés</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	
<p>Réactifs</p>		<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile</p>	
<p>Pigments</p>	<p>utilisés dans les procédés d'impression</p>	<p>Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.</p>	

I.1.2 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.4).

Tableau I.4 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles, Journal Officiel de la République Algérienne N° 26

Paramètres	Valeur limite
T(C°)	30
PH	6,5-8,5
DBO5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.1.3 Les procédés de traitement des eaux colorées

L'évolution de la réglementation implique la nécessité de mettre en place un traitement des eaux de haute qualité alors que les eaux usées sont des mélanges de composés organiques et inorganiques très complexes. L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico-chimiques est alors indispensable pour arriver à ce but. Parmi ces techniques spécifiques les processus d'oxydation avancés POAs ont émergé depuis une vingtaine d'années sans que leur application industrielle soit très importante [Lin et Lin 1993, Arslan et al. 2001]. Parmi les POAs on trouve la sonolyse, la radiolyse, H_2O_2/Fe^{2+} , $H_2O_2/Fe^{2+}/hv$, la photocatalyse apparaît comme l'une des plus simples méthodes POAs, capable de produire des espèces actives, pour conduire à la minéralisation des composés organiques, y compris les colorants [Liu et al. 1999, Houas et al. 2001, Konstantinou et al. 2004, Damardji et al. 2009].

I.1.3.1 Application de la photocatalyse pour la dégradation des Colorants

Dans les réactions de photocatalyse, les semiconducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Etre photoactif ,
- Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- Etre biologiquement et chimiquement inerte,
- Etre photostable (non photocorrosif),
- Etre peu couteux et non toxique.

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux $\text{OH}\cdot$, pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $\text{O}_2\cdot^-$ [**Bhantkhande et al. 2001**], Les rendements de photodécomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants [**Chakrabarti et Dutta 2004, Daneshvar et al. 2004, Sahel et al. 2007, Sleiman et al 2007**].

PARTIE 2

I.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

I.1.1.2 Généralités

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs).

Les Procédés d'Oxydation Avancées sont définis par [Glaze et al.1987], Comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyl (OH•).

Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques
Tableau I.5.

Tableau I.5: Classification des procédés d'oxydation avancés. K. Azrague, S. W. Osterhus, J. G. Biomorgi, 2009.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxidation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H ₂ O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène(UV/H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O ₃)
Radiolyse	UV / H ₂ O ₂ / O ₃
Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV)

Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur

charbon actif ou osmose inverse. Cependant, dans le cas de fortes concentrations en carbone organique totale Figure I.1 ou dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène est supérieure à 5 g/L (DCO>5 g/L) Figure I.2, il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. L'oxydation par voie humide, ou l'incinération de l'effluent pour une charge organique très importante, seront donc privilégiées.

Les POAs présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

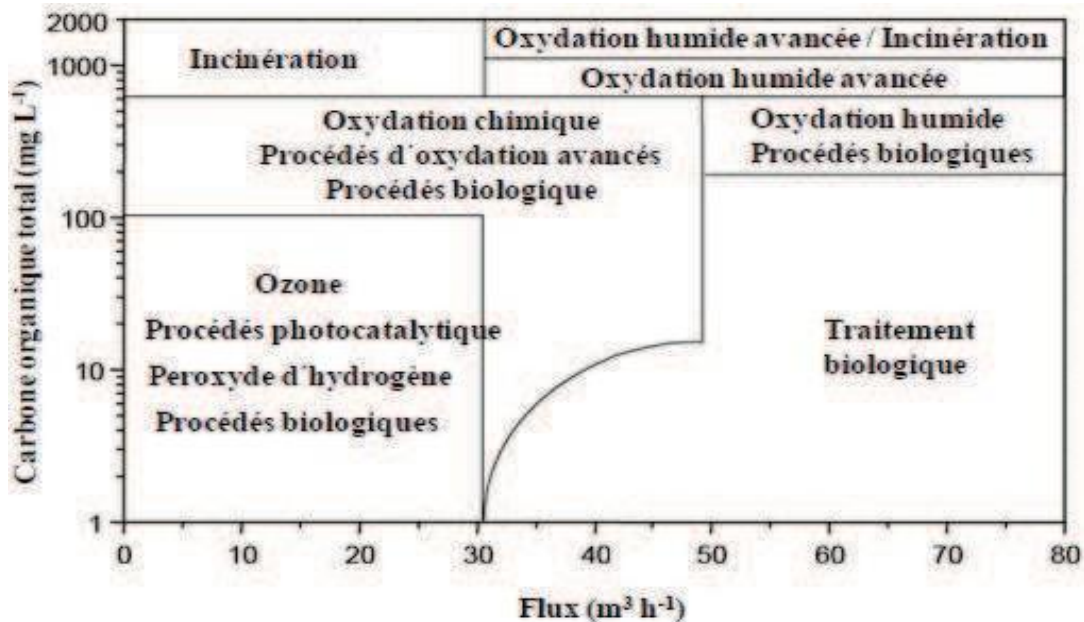


Figure I.1: Application des différentes techniques de traitement des eaux en fonction de la charge organique et du volume à traiter. K. Azrague, S. W. Osterhus, J. G. Biomorgi, 2009.

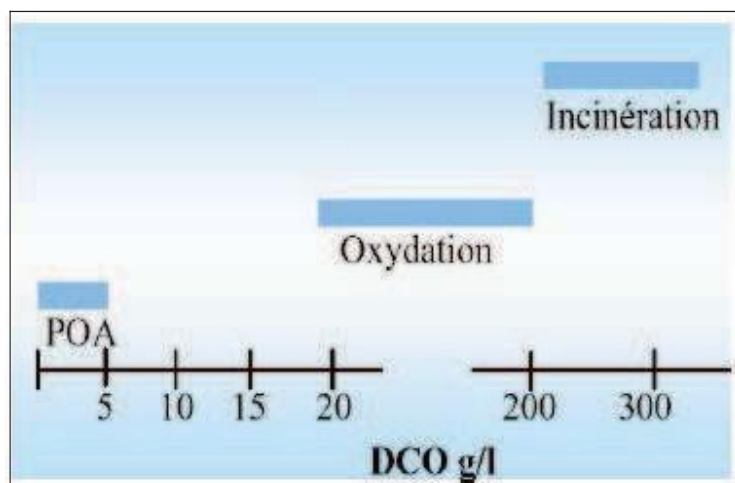


Figure I.2: Application des techniques de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, 1999.

I.2.2 Description et caractéristiques du radical hydroxyl OH^{*}

Le radical hydroxyl OH^{*} est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyls sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquence, c'est un oxydant très peu sélectif, il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V Tableau I.6 caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ sec. Le radical OH^{*} ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés.

Tableau I.6: Potentiel d'oxydation E^0 (V) des espèces oxydantes. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, 1993

Espèce oxydant	Formule chimique	E^0 (V)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyl	OH^\bullet	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O_3	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	1,78
Radical hydroperoxyle	HO_2^\bullet	1,70
Permanganate	MnO_4^-	1,68
Dioxyde de chlore	ClO_2	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Chlore	Cl	1,36
Brome	Br	1,09
Iode	I	0,54

Le radical hydroxyl OH^\bullet peut réagir avec les molécules organiques de trois manières différentes Eq. I.1-I.3.



[Buxton et al.1988] Ont étudié la cinétique de réaction de OH^\bullet avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques dont les constantes de vitesses k_{OH^\bullet} sont représentées dans le Tableau I.7.

Tableau I.7: Constantes de vitesses de réaction des radicaux OH[•] (k_{OH[•]}) avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques en milieu aqueux. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, 1988.

	Composés	Substituants	pH	k _{OH[•]} (L/mol/s)
Aliphatiques	Méthane CH ₄	-H	-	0,11 10 ⁹
	Méthanol CH ₃ OH	-OH	6	0,97 10 ⁹
	Méthylamine CH ₃ NH ₂	-NH ₂	10,5	1,80 10 ⁹
			11,1	4,10 10 ⁹
			11,5 – 12,5	5,70 10 ⁹
	Ion méthylammonium CH ₃ NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	4	3,50 10 ⁷
	Ethylamine C ₂ H ₅ NH ₂	-NH ₂	8 – 13,1	6,40 10 ⁹
			8 – 13,1	4,10 10 ⁸
	Ion éthylammonium C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	8 – 13,1	4,10 10 ⁸
	Triméthylamine (CH ₃) ₃ N	-N	12	1,30 10 ¹⁰
	Ion triméthylammonium (CH ₃) ₃ NH ⁺	-NH ⁺	7,5	4,00 10 ⁸
	Diméthyl éther	-OCH ₃	-	1,00 10 ⁹
Acétone	-COCH ₃	6	1,3 10 ⁸	
Acide acétique	-COOH	1	1,6 10 ⁷	
Acétaldéhyde	-COH	1	7,3 10 ⁸	
Aromatiques	Benzène	-H	7	7,8 10 ⁹
	Phénol	-OH	7,4 – 7,7	1,4 10 ¹⁰
	Aniline	-NH ₂	8,4 – 9,5	1,5 10 ¹⁰
	Anisole	-OCH ₃	6,5	5,4 10 ⁹
	Toluène	-CH ₃	3	3,0 10 ⁹
	Acide benzoïque	-COOH	≤ 3	4,3 10 ⁹

Certains ions présents dans l'eau à traiter connus comme piègeurs de OH[•] à cause de la vitesse avec laquelle ils réagissent, pourraient limiter l'action de ces radicaux hydroxyls.

Parmi les piègeurs de OH• on trouve les carbonates et les bicarbonates qui forment l'anion radical carbonate (CO₃•⁻) moins réactif [Eq. I.4 et I.5].



I.2.2 La photocatalyse hétérogène

I.2.2.1 Introduction

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(e⁻)/trou(h⁺) et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO₂, au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO₂. [Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan. 2010].

Le **Tableau I.8** présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

Tableau I.8: Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs. S. Malato,1999.

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO ₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe ₂ O ₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO ₂	3,9	318
SrTiO ₃	3,4	365
TiO ₂	3,2	390
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

I.2.2.2 Principe

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^-) Eq. I.12 Figure I.3.

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H₂O, les anions OH⁻ et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH[•] et R[•] [Eq. I.7-9]. Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O₂ pour former des radicaux superoxydes O₂^{•-} et par la suite H₂O₂ Eq. I.10-12.

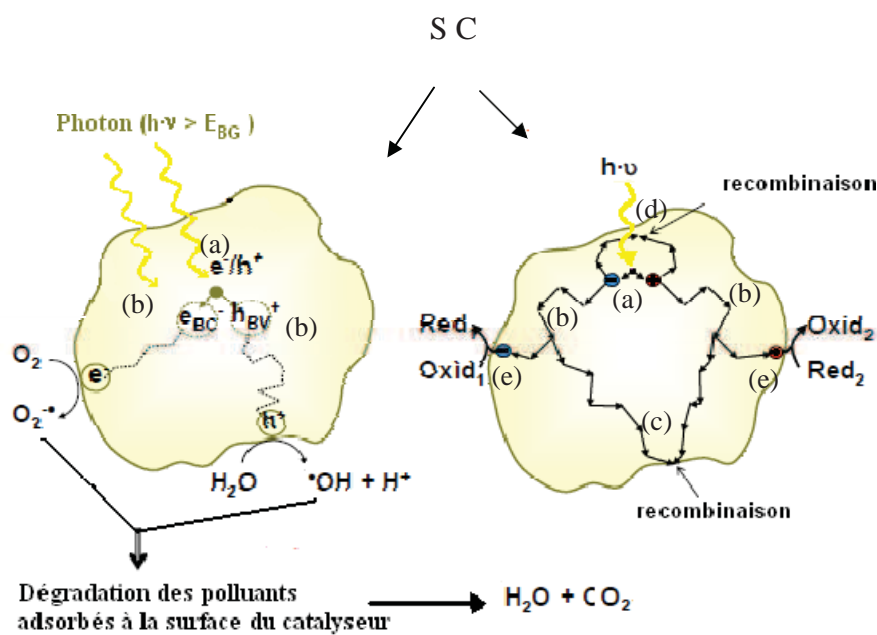
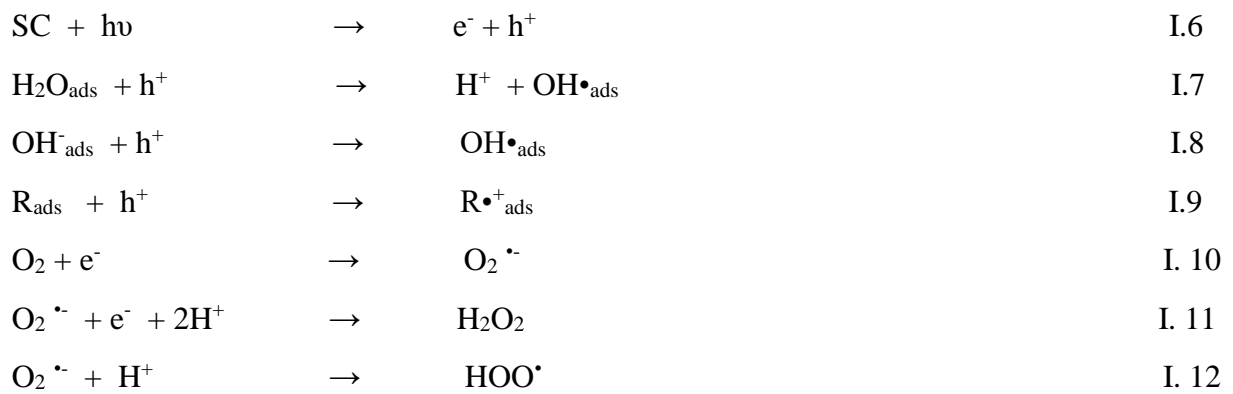


Figure I.3: Schéma de principe de la photocatalyse. A. Mills, S.L. Hunte, 1997.

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

I.2.2.3 Le photocatalyseur TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes cristallines: anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile.

Dans les deux structures cristallines du dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Dans le cas du rutile Figure I.4, les cations Ti^{4+} occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions O^{2-} . Les octaèdres d'oxygène TiO_6 sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets Figure I.4b. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de $1,95 \text{ \AA}$ pour la liaison Ti-O et de $2,9$ et $4,5 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti Figure I.4a.

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers Figure I.5b. Les distances moyennes Ti-O ($1,91 \text{ \AA}$) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de $3,8$ et $9,5 \text{ \AA}$ pour les liaisons Ti-Ti Figure I.5a.

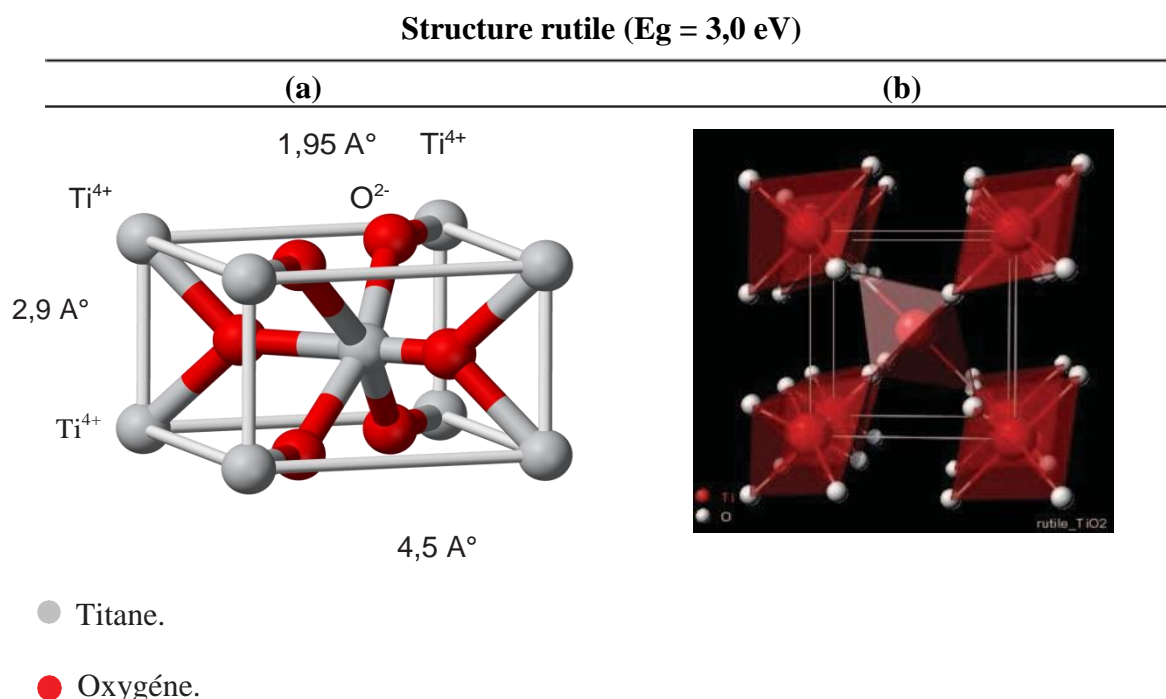


Figure I.4: Structure cristallographique du rutile. S. Andersson, A.D. Wadsley, 1966.

Structure anatase ($E_g = 3,2\text{eV}$)

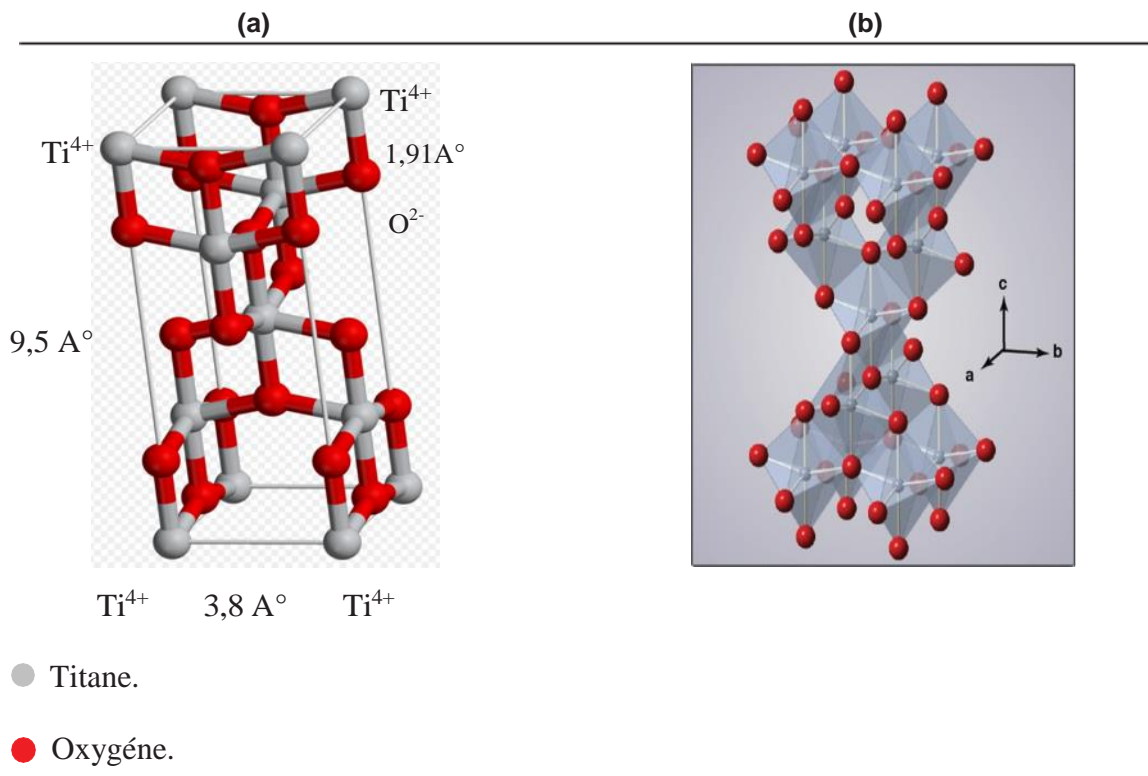


Figure I.5: Structure cristallographique de l'anatase. D.T. Cromer, K. Herrington, 1955.

L'anatase présente une énergie de bande interdite E_g de 3,2 eV correspondant à une activation par des photons de longueur d'onde $\lambda < 388$ nm. L' E_g du rutile est de 3,0 eV correspondant à une activation par des photons ayant une longueur d'onde inférieure à 414 nm. L'anatase a été montré comme étant la forme de TiO_2 la plus active.

Tableau I.9: Caractéristique des phases anatase et rutile, Sarantopoulos, 2007.

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

Figure I.6 illustre l'état excité d'une particule de TiO_2 en présence des photons de longueur d'onde $\lambda < 388 \text{ nm}$, ainsi que le potentiel d'oxydoréduction de sa bande de valence et de conduction. (i) Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire (e^-/h^+) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation).

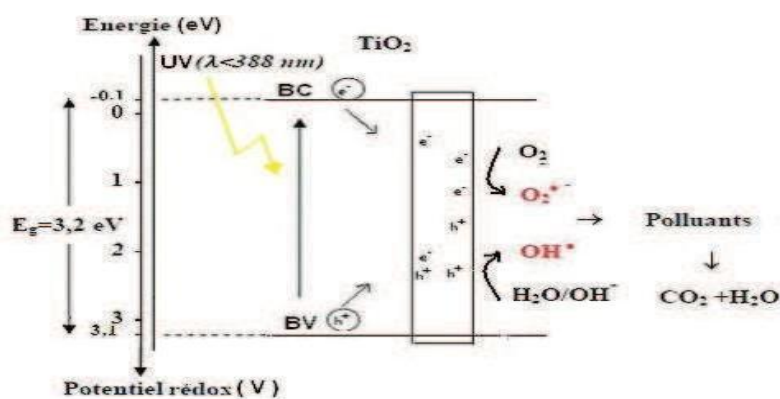


Figure I.6: Energie de bande interdite d'une particule de TiO_2 et la longueur d'onde correspondante pour son activation. A. Sclafani, J.M. Herrmann, 1996.

La dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes

- ✓ Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire (e^-/h^+) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation).
- ✓ Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formé lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbés avec la paire (e^-/h^+).

I.2.3 Mécanisme de dégradation photocatalytique

Le dioxyde de titane TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques, [Herrmann et al., 1999; Konstantinou & Albanis, 2003]. Comme tout semi-conducteur, le TiO_2 est caractérisé par une bande interdite E_g qui se trouve entre deux bandes d'énergies:

- ✓ Bande complètement **remplie** (gamme d'énergie inférieure), appelée « bande de valence »
- ✓ La Bande d'énergie **permise** (gamme d'énergie supérieure), appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est, soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur), soit semi-remplie d'électrons (comme dans le cas des métaux). Cependant, c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide. Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives. Dans un isolant, cette valeur est si grande (aux alentours de **6 eV** pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction: les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (**1,12 eV** pour le silicium, **0,66 eV** pour le germanium, **2,26 eV** pour le phosphore de gallium et **3.2 eV** pour le TiO_2 (anatase)). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence

à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau Figure I.7. Wikipédia.

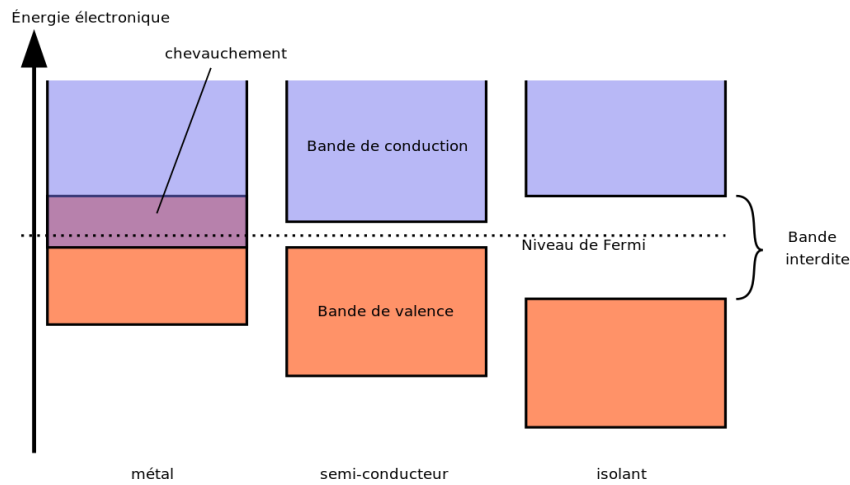


Figure I.7: Comparaison des niveaux énergétiques entre un métal, un semi-conducteur et un isolant.

La formation d'une paire électron-trou est d'autant plus facile que la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, est faible. Ainsi pour permettre une photoactivation du catalyseur, il faut une énergie d'excitation supérieure à E_g , ce qui correspond à une irradiation d'une longueur d'onde maximale de 388 nm (cas du TiO_2 anatase), définie par l'Équation I.13, [Lhomme, 2006; Suwanchawalit et al., 2008]:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{Excitation}} \quad \text{I.13}$$

Avec, λ : longueur d'onde d'irradiation (m), h : constante de Planck ($h= 6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s), C : vitesse de la lumière ($C= 3.0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), $E_{Excitation}$: énergie d'excitation (eV)

Le TiO_2 absorbe de la lumière à $\lambda < 385$ nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif. La Figure I.8, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

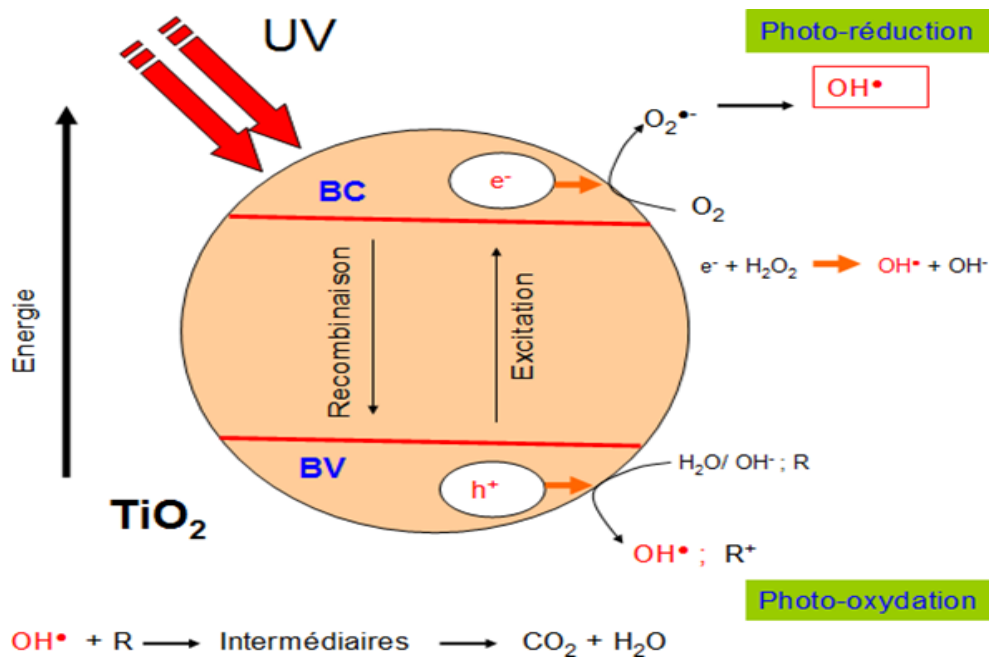


Figure I.8: Influence de certains paramètres fondamentaux sur la cinétique de photocatalyse TiO₂, Herrmann, 1999.

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global peut être décomposé en cinq étapes indépendantes,

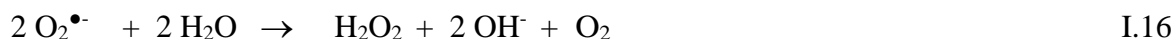
1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur
3. Réaction photocatalytique en phase adsorbée
4. Désorption du ou des produit(s)
5. L'évacuation des produits.



Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde O₂•⁻, [Trillas, 1996], L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert, [Trillas, 1996; Karkmaz et al., 2004],



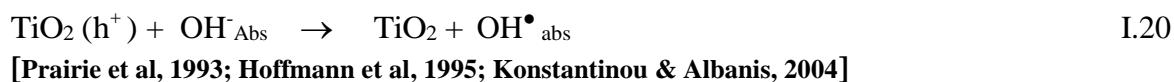
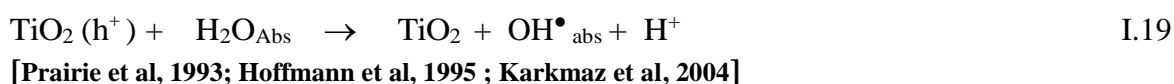
Le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O pour donner HO^{\bullet} , OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes :



La photocatalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH^{\bullet} ,



Tandis que les h^+ (trous positifs) réagissent avec l' H_2O ou OH^- adsorbés, donnant ainsi un radical OH^{\bullet} , [Prairie al, 1993; Hoffmann et al, 1995], suivant les réactions Équations I.18-I.19, On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon la réaction Équation I.18:



A titre d'exemple du dernier processus, Équation I.21, les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner un groupement carboxylique qui se décarboxyle ensuite selon l'Équation I.22 que l'on appelle réaction photo-Kolbe :



Les radicaux hydroxyles formés, participent également à la dégradation des polluants (RX).



L'étape suivante est de grande importance, surtout en raison de la forte concentration d'ions OH⁻, compte tenu de dissociation de l'eau en ions.



Une grande partie des paires électron-trous se recombine dans le volume de la particule ou sur la surface, ce qui diminue le rendement quantique.



Des travaux récents se sont focalisés sur l'obtention de nouveaux catalyseurs de TiO₂ dopé, qui sont caractérisés par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO₂ peut aussi fonctionner dans le visible en utilisant de l'énergie solaire. L'utilisation des semi-conducteurs sur des supports catalytiques absorbants (carbone activé) a augmenté la vitesse de minéralisation des micropolluants organiques, [Zhou et al., 2006; Asahi et al., 2001; Wang H. et al., 2006].

I.2.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

La concentration en catalyseur

La concentration initiale du polluant

Le pH

Le flux lumineux

La structure cristalline

La taille des particules

La composition aqueuse

L'oxygène dissous

La température

I.2.4.1 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂.

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

I.2.4.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

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

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

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement Θ de la surface du catalyseur par le polluant c 'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur Figure I.27.

$$V = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad \text{I.28}$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{K Q_{max} C_e}{1+K C_e} \quad \text{I.29}$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{K C_e}{1+K C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad \text{I.30}$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{k K C_e}{1+K C_e} \quad \text{I.31}$$

v : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$).

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol/L/min}$).

K : constante d'adsorption du substrat (L/mmol).

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L).

Pour des faibles concentrations en polluants, $K C_e$ devient négligeable devant 1 ($K C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, La réaction est alors du premier ordre

$$V = K' C_e = k K C_e \quad \text{I.32}$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro.

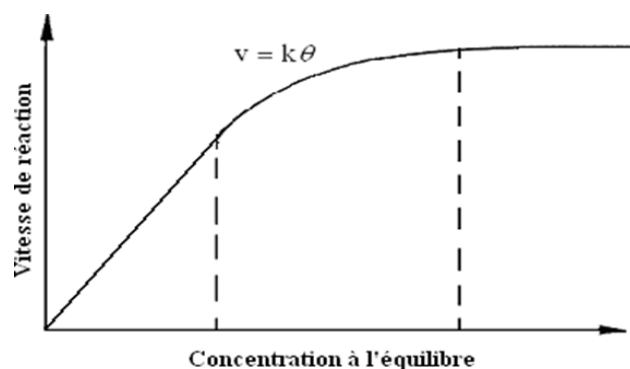


Figure I.9: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.

J.M. Herrmann, 1999.

I.2.4.3 Influence du pH

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par TiO_2 , et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

I.2.4.4 Charge de surface

I.2.4.4.1 Pour TiO_2

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25 ce pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement (TiOH_2^+) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé. [Herrmann et al.1993] Ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH^\bullet



Il est possible d'établir ainsi le diagramme de prédominance des espèces de TiO_2 en fonction du pH,

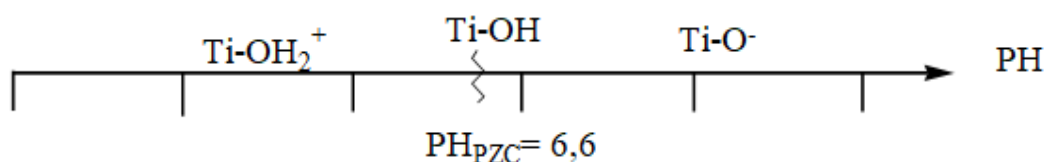


Schéma (I.10) : Diagramme de prédominance des espèces de TiO₂ en fonction du pH.

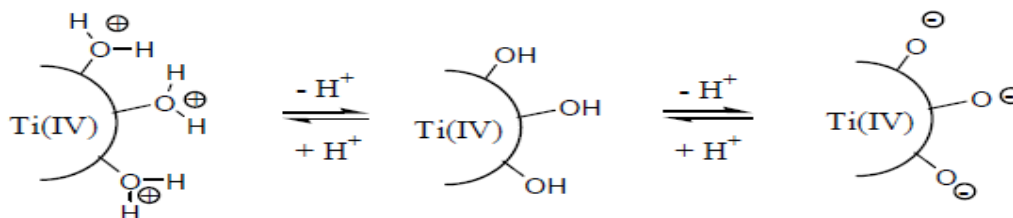


Schéma (I.11) : Charge de surface de TiO₂ en fonction du pH.

Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photocatalytique fortement diminuée. [Guillard et al.2003] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO₂. Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO₂. Contrairement, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé. [Norzita et al.2005] ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.

I.2.4.5 Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs 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 I.12.

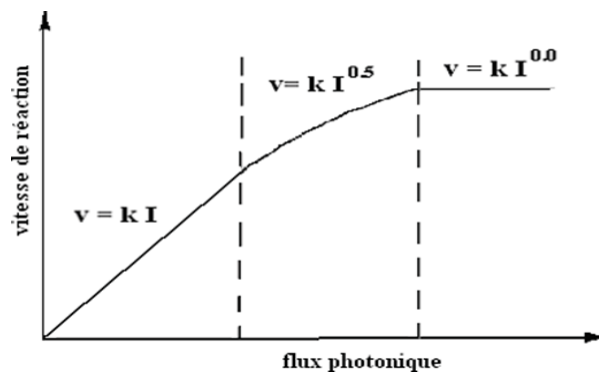


Figure I.12: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.

J.M. Herrmann, 1999.

I.2.4.6 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photoadsorber l'oxygène sous forme O_2^- et O^- ; (ii) de la photodesorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+).

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul.

I.2.4.7 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

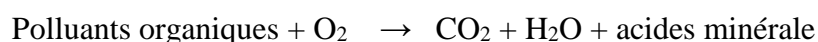
La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+). [Ismat et al.2003] ont étudié la photodégradation de 2- chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17nm.

I.2.4.8 Influence de la composition aqueuse

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} Na^+ et Mg^{2+} liés au particules de TiO_2 ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux OH^\bullet et forment des radicaux carbonate CO_3^\bullet moins actifs. Dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales, [Rincon et al.2004] ont étudié l'effet de l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse d'*Escherichia coli*, sur l'inactivation photocatalytique d' *E. coli* K12 en présence de TiO_2 . Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques (0,2 mmol/L) comme HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} retardait le taux d'inactivation par compétition d' *E. coli* aux radicaux oxydants avec ces anions, ou en bloquant les sites actifs sur le catalyseur TiO_2 .

I.2.4.9 Influence de l'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^\bullet . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

I.2.4.10 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 C°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

I.2.5 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective
- ✓ Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

II.1 Polluants et réactifs

II.1.1 Polluants : Bleu de Méthylène (BM) et Vert de Malachite (VM)

Les polluants utilisés comme composés modèles lors de la dégradation photocatalytique sont deux Colorants : le Bleu de Méthylène (BM) et le Vert de Malachite (VM). BM et VM Ils sont fournies par Biochem (Chemopharma), et ont été utilisés sous forme solide. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux colorants ainsi que leurs structures sont données dans le Tableau II.1 et dans la Figure II.1.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques de Bleu de Méthylène et de vert de malachite.

Composés	Formule Brute	Masse Molaire (g/mol)	T° fusion	Solubilité dans l'eau	Densité g/cm ³
BM	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319,86	à ≈180 °C	50 (g/l) à 20 C°	0,4 – 0,6
VM	C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₁₂	926,39	à ≈112 °C	110 (g/l) à 25 C°	0,4 – 0,5

Tableau II.2: Noms scientifiques et techniques de Bleu de Méthylène et de vert de malachite.

Composés	Nom scientifique	Nom technique
BM	[7- (diméthylamino) phénothiazin-3-ylidène] - diméthylazane; chlorure.	Bleu de méthylène anhydre
VM	[4-[[4-(diméthylamino) phényl] phénylméthylidène] cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène] -diméthylazane; 2-hydroxy-2-oxoacétate; acide oxalique.	Vert de Malachite Oxalate

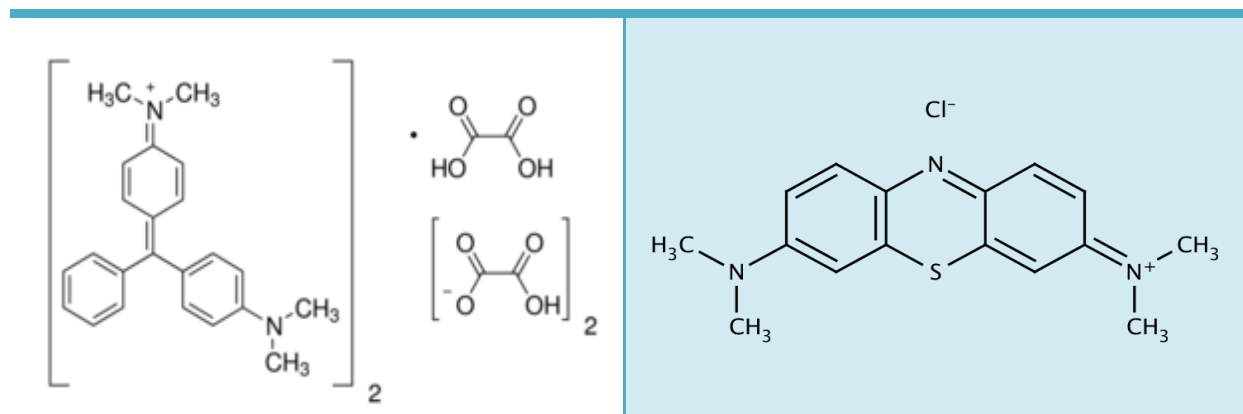


Figure II.1: Structure de vert de malachite (VM) et de Blue de Méthylène (BM).

II.1.2 Photocatalyseur : TiO₂ - P25

Le dioxyde de titane pur dont les caractéristiques physico-chimiques sont représenté dans le Tableau II.3, est un solide blanc réfringent, thermostable, cristallin. Il est inodore, insoluble dans l'eau, dans l'éthanol et autres solvants organiques. TiO₂-P25 est thermodynamiquement stable, non toxique et bon marché, il n'est ni consommé ni altéré lors de la réaction.

Tableau II.3: Caractéristiques physico-chimiques du TiO₂ – P25

Composé	Structure Cristalline	Surface Spécifique	Tailles moyenne des particules	Masse volumique
TiO ₂ – P25	80/20 anatase/rutile	52 m ² /g	21 nm	3,8 g/cm ³

II.1.3 Adsorbant : Zéolithe (Type HY, catalyseur)

Le Zéolithe est un solide blanc sous forme d'une poudre, d'une composition minéral aluminosilicate microporeux, est utilisée comme adsorbant d'une grande variété de cations, tels que Na⁺, K⁺, Ca₂⁺, Mg₂⁺ et autres. Le diamètre des pores est entre 0,65 et 0,75 nm.

II.1.4 Photocatalyseur : TiO₂ – P25 supporté sur zéolithe (9 %)

On a utilisé comme photocatalyseur l'oxyde de titane (TiO₂) supporté sur les zéolites. Ce support poreux d'une bonne structure cristalline (des aluminosilicates cristallins) résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de taille uniforme qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux commercial à l'état granulé. L'utilisation des zéolites comme support pour le semi-conducteur TiO₂ présente plusieurs avantages comme la limite de la perte de TiO₂ assurant ainsi un bon vieillissement du matériau, une très bonne activité photo catalytique et une bonne résistance au rayonnement ultraviolet et d'augmenter la capacité d'adsorption du média.

II.2 Les solutions utilisées

Les solutions du colorant à des concentrations bien déterminées sont préparées avec de l'eau ultra-pure. L'eau ultra-pure ne contient par définition que des molécules H₂O et des ions H⁺ et OH⁻ en équilibre. De ce fait, la conductivité de l'eau ultra-pure est d'environ 0,054 mS/cm à 25°C, équivalente à une résistivité de 18,3 MW, Et un pH égale à 7.

- L'acide sulfurique (H₂SO₄), c'est un acide minéral miscible à l'eau, où il se dissocie en libérant des cations hydronium; on l'utilise pour l'ajustement du pH de notre solution du colorant.
- L'hydroxyde de sodium (NaOH), c'est une base chimique minéral, il se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches, Il est très soluble dans l'eau, on l'utilise pour l'ajustement du pH de notre solution du colorant.

II.3 Les appareils utilisés

- Un pH mètre (Mettler Toledo) pour la mesure de pH.
- Appareil à ultrasons (Falc).
- Four type (wisetherm).
- Un spectrophotomètre type (Optizen 3220 UV) pour l'analyse des solutions de colorant.

- Une plaque d'agitateur magnétique type (Stuart) pour l'agitation du milieu dans le photo-réacteur.
- Une balance analytique pour la mesure des pesés
- Une appareil de centrifugation (EZ Swing 3K).
- Autre matériels comme les creusés, les fioles, des tubes a essaies et des seringues.

II.4 Dispositif experimental

II.4.1 Techniques de Caractérisations

II.4.1.1 La spectrophotométrie UV-Visible

La teneur des colorants utilisés dans les différentes solutions est déterminée par spectrophotométrie UV-visible.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.[F.Guedira,2009].

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (figure).

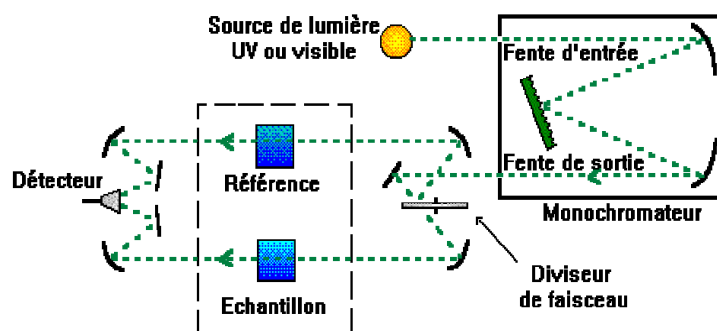


Figure II.2: Schéma d'un spectrophotomètre.[F.Guedira,2009].



Figure II.3: spectrophotomètre Optizen 3220UV.

Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le Domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur. b. Loi de Beer-Lambert Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \lg(I_0 / I) = k \cdot c \cdot l \text{ Avec:}$$

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($L.cm^{-1}.g^{-1}$)

C_m : Concentration massique du composé dosé (g/L)

L : Epaisseur de la cuve (cm) On peut écrire :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Avec:

C = c / M : Concentration en quantité de matière ($mol.L^{-1}$)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire ($g.mol^{-1}$)

$\epsilon = M \cdot k$: Coefficient spécifique d'absorbance molaire ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$) Le coefficient ϵ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique

- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène

- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques. Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au maximum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées. [F.Guedira,2009].

II.4.1.2 Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)

La structure des adsorbants peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et le diamètre de ses pores. La détermination de ces caractéristiques repose sur les courbes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues à 77 K.

Le calcul de la surface spécifique se fait par l'exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. La quantité de gaz permettant de couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire exprimée par V_m dans l'équation de BET, permet d'accéder à la surface de l'adsorbant.

En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \frac{P}{P_0} \quad \text{I.1}$$

Avec :

P : Pression de l'azote à l'équilibre (mm Hg) ;

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mm Hg) ;

V_m : Volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm^3/g) ; V_{ads} : Volume du gaz adsorbé sous pression P ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide ;

La surface spécifique $S_{BET} = V_m \cdot N \cdot \sigma$.

Avec :

N : Nombre d'Avogadro ;

σ : Surface occupée par une molécule de gaz.

V_m est déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant P/V_{ads} (P_0-P) en fonction de P/P_0 .

II.4.1.3 Photoréacteur

Le réacteur photocatalytique utilisé est une cuve cylindrique de capacité volumique 1.25 litre. Ce réacteur est équipé d'un système de refroidissement afin de nous permettre de travailler à une température constante. Au milieu de cette cuve la lampe UV est placée dans un verre de forme cylindrique afin de permettre à la lumière UV de se propager d'une manière homogène dans la solution colorée. L'agitation est assurée par un barreau magnétique après le

placement du photo-réacteur sur une plaque d'agitation magnétique. Le couvert de ce photo-réacteur est muni de deux ouvertures dont l'une est utilisée pour le contrôle de la température et d'apport de O₂ et l'autre pour les prélèvements des échantillons. L'apport d'air et surtout le O₂ qui le contient et son barbotage dans la solution à traiter est assuré par une petite pompe qu'on utilise dans les aquariums.

La mise en œuvre de ce photo-réacteur peut être résumée comme suit.

1 litre de solution de colorant de concentration et de pH donnés est versé dans la cuve de photo-réacteur et après avoir mettre en fonction l'agitation, le refroidissement et l'apport d'air en fonction, une quantité bien déterminée du photocatalyseur est versé dans la cuve par l'ouverture du couvert au même moment de l'allumage de la lampe. Des échantillons de 2 ml de la solution sont prélevés aux moments désirés pour l'analyse de la teneur du colorant. [Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V, 2003].

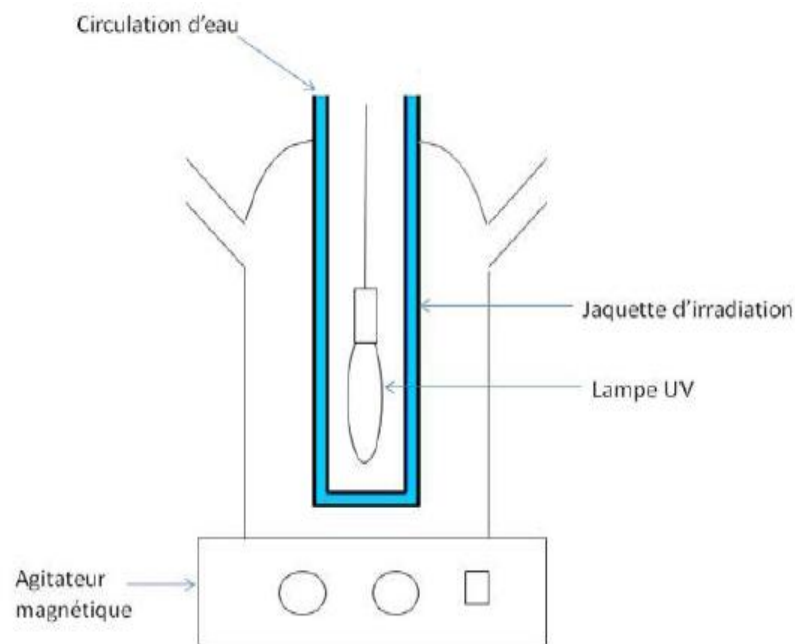


Figure II.4 : Schéma Du photoréacteur.

II.5 Préparation et démarche expérimentale

II.5.1 Préparation des solutions aqueuses des colorants

II.5.1.1 La solution mère (500 mgL⁻¹)

On prépare deux solutions mères de 500 mgL⁻¹, dans la première solution on met 0,25 g de (vert de malachite) et la deuxième 0,25 g de (bleu de méthylène) c'est des colorants considéré comme des polluants organiques dans deux fioles de 500 ml. La solution est préparée par la dissolution de la poudre du colorant dans l'eau ultra-pure,

II.5.1.2 Les courbes d'étalonnage

Les solutions d'étalonnage sont préparées à partir de la solution mère. Les conditions et les résultats obtenus sont montrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.4 : Les solutions de la courbe d'étalonnage (vert de malachite)

C (mg /l)	Volume de la solution d'étalon en (ml)	Absorbance (A)
0	50	0
0,6	50	0,086
1,3	50	0,196
2,2	50	0,330
3,1	50	0,468
4	50	0,602
4,8	50	0,741
5,6	50	0,854

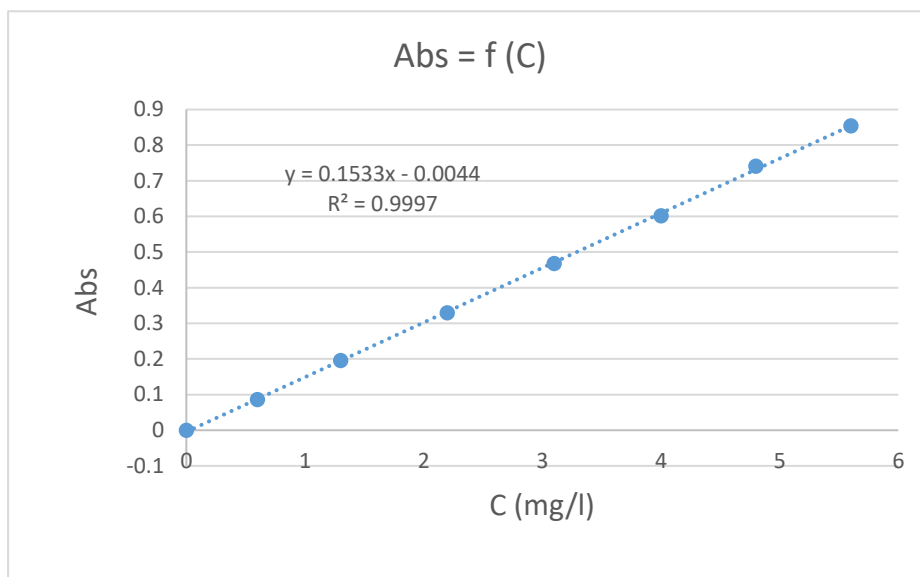


Figure II. 5 : La courbe d'étalonnage pour le dosage du vert de malachite.

L'équation de la courbe d'étalonnage obtenue est :

$$Abs = 0,1533 \times C - 0,0044$$

Tableau II.5 : Les solutions de la courbe d'étalonnage (bleu de méthylène).

C (mg /l)	Volume de la solution d'étalon en (ml)	Absorbance (A)
0	50	0
0,7	50	0,103
2	50	0,383
3,3	50	0,599
4	50	0,716
5	50	0,940

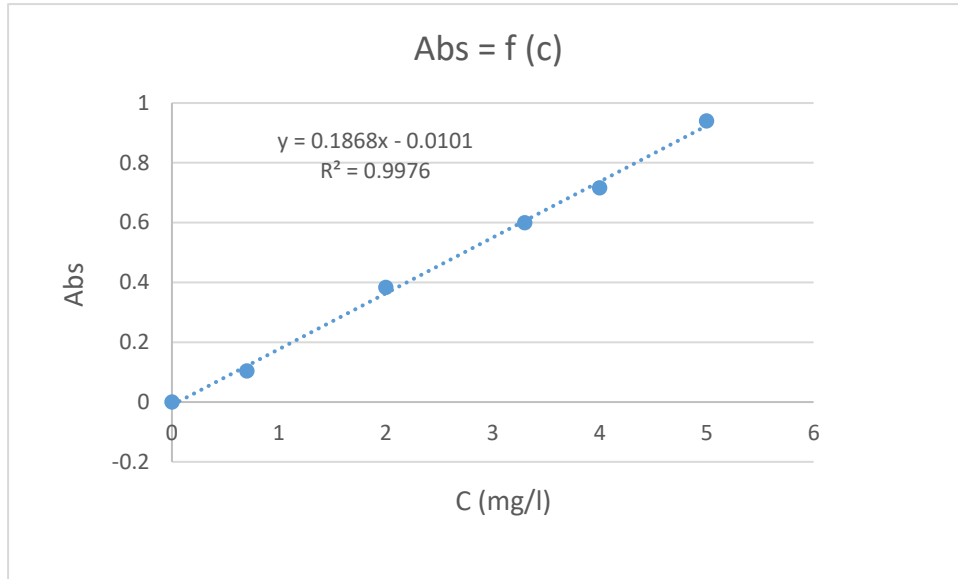


Figure II. 6 : La courbe d'étalonnage pour le dosage du bleu de méthylène.

L'équation de la courbe d'étalonnage obtenue est :

$$Abs = 0,1868 \times C - 0,0101$$

II.5.2 Préparation de Photocatalyseur

II.5.2.1 Méthodes de fixation du catalyseur

On prend 0,3 g de TiO_2 -P25 et 3 g de Zéolite dans 60 ml d'éthanol dans un bécher puis on le met dans un bac à ultrason pendant 2h après sur un agitateur pendant 8 heures ensuite on chauffe le mélange à une température constante jusqu'à l'évaporation totale de l'éthanol. Le résidu obtenu est ensuite sécher dans l'étuve à 110 °C pendant 6 heures. Ensuite on passe à l'étape de calcination, le four a été fixé à une température de 400 C° pendant 4h, Le photocatalyseur obtenu est à 9 % de TiO_2 .

Les étapes à suivre pour l'opération de fixation sont résumées sur le **Figure (II.7)**.

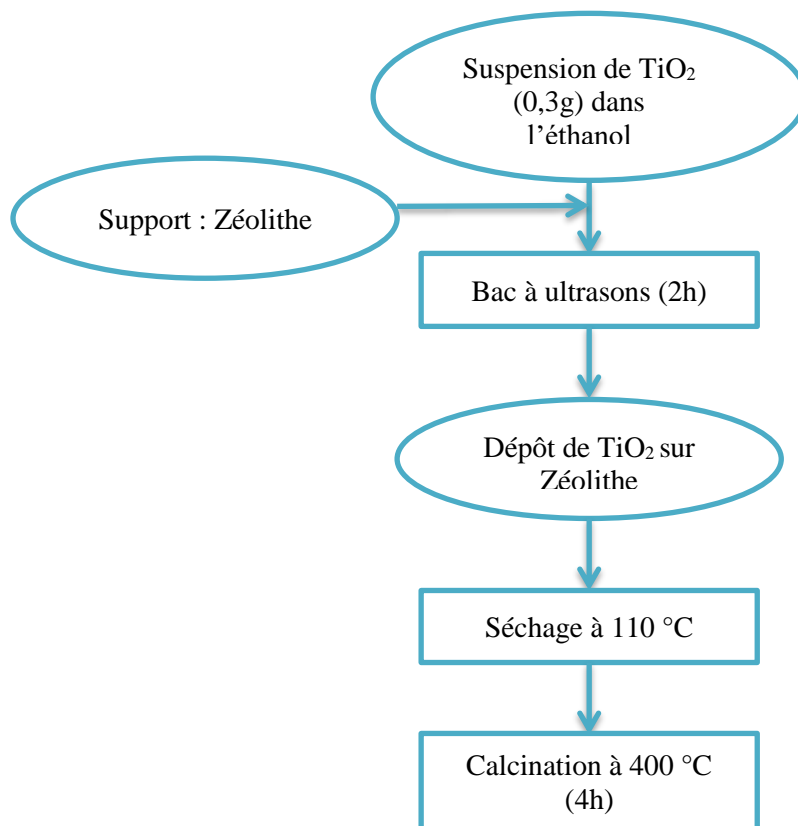


Figure (II.7) : Méthode de fixation du TiO_2 – P25 sur Zéolithe.

Chapitre III :
Résultats et Discussion

III.1 Objectif

Le but est d'étudier le processus de photocatalyse non plus classiquement en mettant en suspension aqueuse le catalyseur mais en le fixant sur la zéolithe. Il s'agira donc d'étudier l'influence de divers paramètres sur la cinétique de dégradation photocatalytique : la concentration initiale en polluant et son pH et la masse du photocatalyseur, la présence et l'absence de la source d'irradiation UV.

III.1.1 Introduction

Comme souligné en introduction, les méthodes traditionnelles de traitement des effluents aqueux (procédés biologiques et physico-chimiques) contenant des micropolluants tels que les colorants montrent leurs limites. Le plus souvent elles consistent à déplacer le polluant d'une phase vers une autre (liquide → solide/gaz) [Fang Han et al. 2009]. aussi actuellement, de nombreuses recherches portent sur l'élaboration de procédés plus performants pouvant recycler les effluents aqueux. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont adaptés pour traiter des effluents toxiques et récalcitrants qui ne sont pas facilement éliminés par les procédés conventionnels [Peternel et al., 2007]. Ils sont basés sur la formation de radicaux hydroxyles, [Oppenländer, 2003] non sélectifs et très réactifs. La réactivité des radicaux hydroxyles est exploitée afin d'oxyder les composés organiques permettant ainsi leur minéralisation en CO₂, hétéroatomes et ions inorganiques. Parmi les POA, la photocatalyse par irradiation UV sur dioxyde de titane (TiO₂) apparaît être une technique adaptée pour dégrader et minéraliser ces composés organiques [Legrini et al., 1993]. Cependant, les temps d'irradiation nécessaires pour une minéralisation quasi complète sont longs et impliquent des consommations électriques importantes pour générer les UV.

III.2 Surface et volume poreux

Les caractéristiques physico-chimiques des photocatalyseurs à savoir : les volumes microporeux, poreux, les surfaces BET et les surfaces externes sont résumées dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des différents photocatalyseurs.

	Zéolithe	TiO ₂	TiO ₂ /Zéolithe
S _{BET} (m ² /g)	779	51	618
S _{EXT} (m ² /g)	88	32	54
V _P (cm ³ /g)	0,5	0,25	0,39
V _m (cm ³ /g)	0,33	0,0088	0,27

Ces résultats montrent que la surface spécifique et les volumes poreux de photocatalyseur hybrides (TiO₂/zéolithe) par rapport à ceux de la zéolithe seule diminuent avec l'introduction de TiO₂, cette diminution résulte du fait que le TiO₂ a été dispersé sur la surface de la zéolithe et les pores de la zéolithe ont été partiellement bloqués avec TiO₂. Cette diminution peut être aussi due à l'agrégation des particules de TiO₂ sur la surface de zéolithe, ceci réduit considérablement l'adsorption d'azote et par conséquent une diminution de la surface spécifique est observée.

III.3 Comparaison de la photocatalyse, photolyse et l'adsorption

III.3.1 Effet de lumière

Dans cette campagne d'expérience nous voulons évaluer les performances de la photocatalyse par rapport à la photolyse et l'adsorption du colorant sur notre matériau (TiO_2 – P25 supporté sur la zéolithe) et de quantifier la contribution de chaque phénomène dans l'abattement de la concentration du colorant. Une série d'expériences est mené sur une solution d'alimentation dans les trois conditions suivantes :

1°/ La solution est exposée seulement aux rayons UV, dans ce travail, la photolyse de colorant a été effectuée dans le photoréacteur à $\text{pH} = 6,4$ avec une lampe **Philips, PL-S 9W/840/2P**. Le volume irradié de colorant étudié est de 1 litre. La concentration initiale était de 25 mg.L^{-1} du vert de malachite.

2°/ La solution est mis en contact avec le matériel photocatalyseur (9 % de TiO_2) à l'obscurité avec les même conditions précédentes.

3°/ La solution est mis en contact avec photocatalyseur en présence des rayons UV.

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

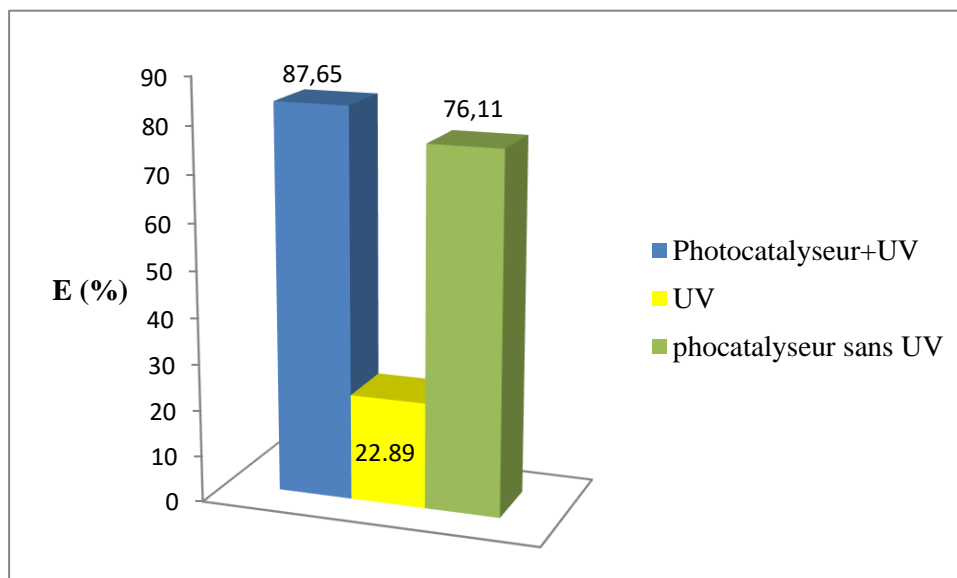


Figure III.1 : Comparaison entre la photocatalyse, l'adsorption et la photolyse avec le vert de malachite. $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{(\text{TiO}_2/\text{Zéolithe})} = 0.1 \text{ g}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 290 \text{ min}$.

D'après cette figure, nous remarquons que l'élimination du colorant par la lumière UV (photolyse) est beaucoup plus faible par rapport à la photocatalyse et l'adsorption dont le pourcentage d'élimination est de 22.89 %, les résultats obtenus ont confirmé que l'oxydation est négligeable en l'absence de catalyseur ce qui explique que la photolyse directe de colorant organique s'est avérée donc difficile dans l'environnement naturel parce que le taux de dégradation dépend fortement de la réactivité du colorant et de sa photosensibilité. Ainsi les colorants commerciaux sont généralement conçus pour être résistant à la lumière [Chu et Tsui 2002], et dans la plupart des cas, la minéralisation par photolyse reste partielle, et dans certains cas on forme des métabolites qui peuvent être plus toxiques et/ou persistants que la substance de départ (molécule mère) elle-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue. De l'autre côté, même si la différence entre la photocatalyse et l'adsorption n'est pas très significative, elle ne dépasse pas les 11.54%, l'avantage de la photocatalyse est de dégrader le colorant au lieu de le transférer d'une phase liquide à une phase solide dans le cas de l'adsorption.

La dégradation des colorants a été donc principalement due à la réaction photocatalytique. Nous sommes bien en présence d'un régime de photocatalyse hétérogène.

III.4 Efficacité photocatalytique de photocatalyseur sur les deux colorants

III.4.1 Déroutement des expériences

Le photoréacteur est préalablement rempli par les solutions des colorants est mené à un système de refroidissement en présence du photocatalyseur. On laisse sous agitation pendant 20 min, sans allumer la lampe. Qui va nous permet d'atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants sur le photocatalyseur. La lampe UV est ensuite allumée. La vitesse d'agitation est fixée à 270 tr/mn, Des prélèvements d'échantillon sont effectués toutes les 10 minutes. Ceux-ci sont centrifugé à un appareil de centrifugation afin d'éliminer les particules de photocatalyseur, avant d'être systématiquement analysés.

Remarque : On a utilisé deux niveaux de concentration dans toute les expériences pour les deux colorants (VM) et (BM) à condition que les deux colorants soit équimolaire ça veut dire le même nombre de moles des deux colorants dans chaque niveau :

Niveau 1 : (VM) = 25 mg/l, (BM) = 8,6 mg/l → équimolaire.

Niveau 2 : (VM) = 35 mg/l, (BM) = 17,2 mg/l → équimolaire

Pour que la modélisation entre les deux colorants en présence des photocatalyseurs soit comparable.

III.4.2 Dégradation photocatalytique des colorants

Dans les réactions de photodégradation des deux colorants, le volume de la solution à irradier est de 1L, le pH de la suspension (non ajusté) est de 6.4. La concentration initiale de chaque colorant est de 25 mg L⁻¹ et 8,6 mg L⁻¹. La masse optimum en photocatalyseur mise dans le réacteur est égale à 1 g L⁻¹.

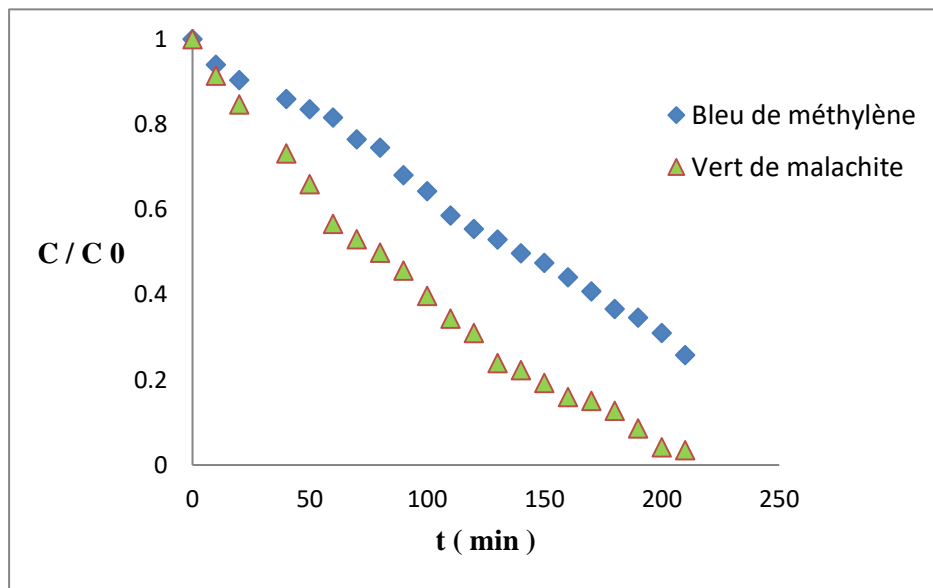


Figure (III.2) : Variation de la concentration normalisée des deux colorants au cours du temps de dégradation. $C_{0(BM)} = 8,6 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{0(VM)} = 25 \text{ mgL}^{-1}$; $m_{(TiO_2/Zéolithe)} = 1 \text{ gL}^{-1}$; $pH=6.4$.

La figure (III.2) représente la variation de la concentration normalisée des deux colorants dans une suspension aqueuse en fonction du temps. La photodégradation de (BM) et (VM) est de 82% et 97% respectivement au bout de 4 heures en considérant le suivi par spectrophotométrie UV.

III.5 Performance chimique des photocatalyseurs

Afin de comparer les performances des différents photocatalyseurs ($\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$, TiO_2), des expériences de photodégradation des deux colorants (BM) et (VM) sont réalisées dans le même réacteur photochimique décrit précédemment, avec des concentrations $C_{0(\text{VM})} = 25 \text{ mgL}^{-1}$ et $C_{0(\text{BM})} = 8,6 \text{ mgL}^{-1}$, à $T=25^\circ\text{C}$, une vitesse d'agitation de 270 tr/min et d'une masse initial des deux photocatalyseur $m_{\text{catalyseur}} = 0,5 \text{ gL}^{-1}$.

Les courbes de la figure (III.3) illustrent les résultats de la photodégradation des deux colorants en utilisant les différents catalyseurs.

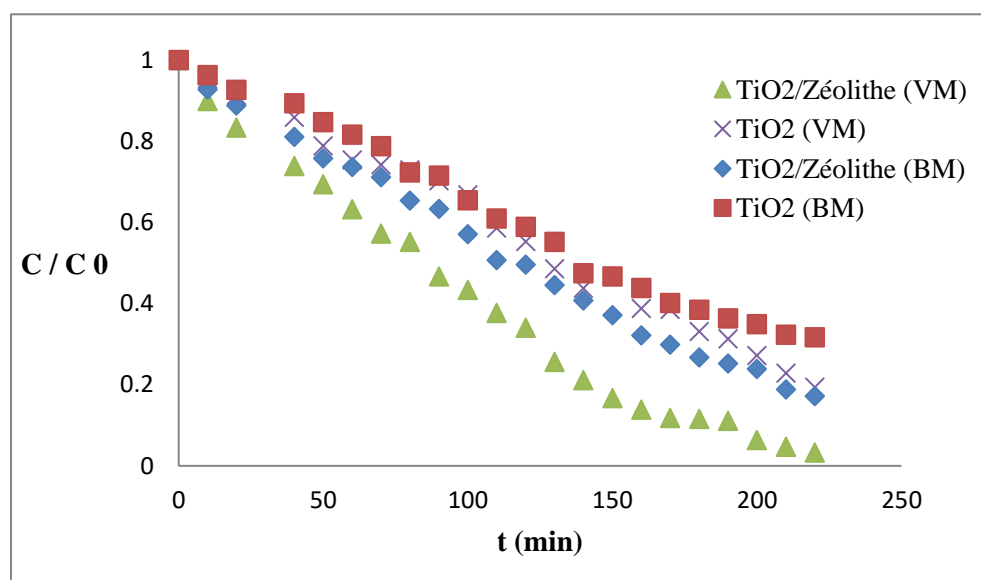


Figure (III.3) : Variation de la concentration de (BM) et (VM) en fonction du temps pour Différents types de catalyseurs. $C_{0(\text{VM})} = 25 \text{ mgL}^{-1}$; $C_{0(\text{BM})} = 8,6 \text{ mgL}^{-1}$; $m_{\text{catalyseur}} = 0,5 \text{ gL}^{-1}$; $T=25^\circ$; $\text{pH}=6.4$.

On remarque selon la figure (III.3) que ($\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$) possède la meilleure activité photocatalytique alors que le TiO_2 est moins actifs. Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant, en calculant notamment les vitesses (r_0) et les constantes de vitesse (k_{app}) de photodégradation en considérant un ordre un de réaction pour cette dernière ($\text{Ln}(C/C_0) = -k_{\text{app}} \cdot t$).

Tableau (III.2) : Paramètre cinétique de dégradation photocatalytique du (BM) et (VM).

catalyseur	Colorant	Diamètre particule (nm)	r_0 ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K_{app} (min^{-1})	q_e (mg/g)	Surface spécifique calculée (m^2/g)	τ (%)
TiO ₂ /Zéolithe	VM	-	0,263	0,0144	47,918	618	96,73
TiO ₂ /Zéolithe	BM	-	0,179	0,0112	41,680	618	82,83
TiO ₂	VM	32	0,111	0,0082	41,250	51	80,66
TiO ₂	BM	32	0,099	0,0073	35,221	51	68,32

D : diamètre des particules sèches de catalyseur, r_0 : vitesse initiale de dégradation, k_{deg} : constante de photodégradation du 1^{er} ordre, q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, τ : taux de conversion de (BM) et (VM) au bout de 4 heures.

Nous remarquons pour TiO₂/Zéolithe que plus la surface spécifique est grande plus la vitesse initiale de réaction et la constante de vitesse k_{app} est grande.

Le calcul des surfaces spécifiques théoriques basé sur un empilement compact maximum de grains sphériques en fonction de leur densité montre que plus cette dernière est élevée plus la constante cinétique est grande. Il est à noter qu'il existe un écart de 35% entre la grandeur estimée par calcul et celle expérimentale affichée par les fournisseurs.

L'utilisation de TiO₂ seul sous la lumière UV a donné au bout de 220 min un taux de dégradation en BM et VM de 68,32% et 80,66% respectivement, par contre lors de l'utilisation TiO₂/Zéolithe on a obtenu une dégradation de 82,83% et 96,73%. La raison est que l'immobilisation du TiO₂ sur la zéolithe augmente sa capacité d'adsorption ce qui amène à une forte concentration en molécule de colorant autour des particules de TiO₂. D'autres parts la bonne dispersion de TiO₂ sur la surface de la zéolithe augmente les sites actifs autour des molécules adsorbées, ce qui augmente l'interaction avec les espèces actives photo-produites et la dégradation devient plus rapide.

Conclusions

A l'issu de ces travaux, nous pouvons conclure sur les principaux points suivants :

- ✓ Le (TiO₂/Zéolithe) présente une meilleure activité photocatalytique que le TiO₂.
- ✓ Sous les formes cristallographiques, l'influence du diamètre de grain des deux photocatalyseur n'est pas significative.
- ✓ Sur un photocatalyseur plus la surface spécifique est grande plus la vitesse initiale de réaction et la constante de vitesse K_{app} est grande.

Après l'étude que nous avons effectuée sur la comparaison de l'efficacité photocatalytique des deux photocatalyseurs cités ci-dessus, nous avons confirmé la meilleure activité photocatalytique du (TiO₂/Zéolithe), c'est la raison pour laquelle ce matériau est choisi pour l'étude de la modélisation du processus photocatalytique d'un colorant à savoir le bleu de méthylène et le vert de malachite et le mettre comme photocatalyseur de référence.

III.5.1 Test des performances du photocatalyseur supporté : (TiO₂/Zeolite à 9 %)

Nous avons étudié dans cette nouvelle campagne d'expérience trois situations pour des solutions identiques du colorant et qui sont :

- a. Utilisation une masse de 0.1 g du matériau préparé déjà à 10 % (TiO₂/Zeolite) dans une solution de vert de malachite en présence irradiation UV.
- b. Utilisation 0.01 g de TiO₂-P25 avec irradiation UV. Cette masse est équivalente à la masse de TiO₂ présente dans 0.1 g du matériau à 10 % (TiO₂/Zeolite).
- c. Utilisation de 0.09 g de Zeolite avec irradiation UV. Cette masse aussi est équivalente à la quantité de zeolite dans 0.1 g de matériau à 10 % (TiO₂/Zeolite).

Les résultats obtenus sont montrés dans les figures (III.4) et (III.5).

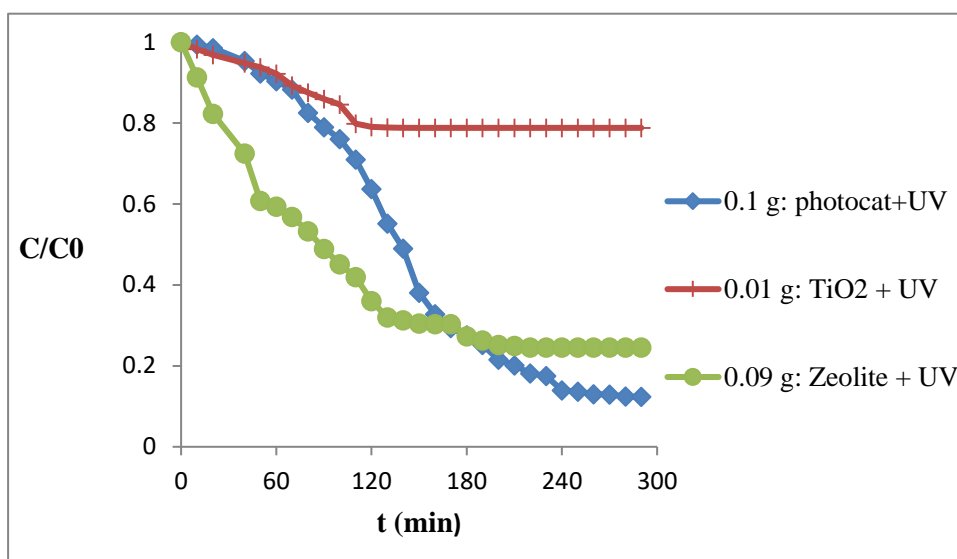


Figure III.4 : Décoloration du vert de malachite en fonction du temps à $C_0 = 25 \text{ mgL}^{-1}$ du vert de malachite: $\text{pH} = 6,4$; $V = 1 \text{ l}$

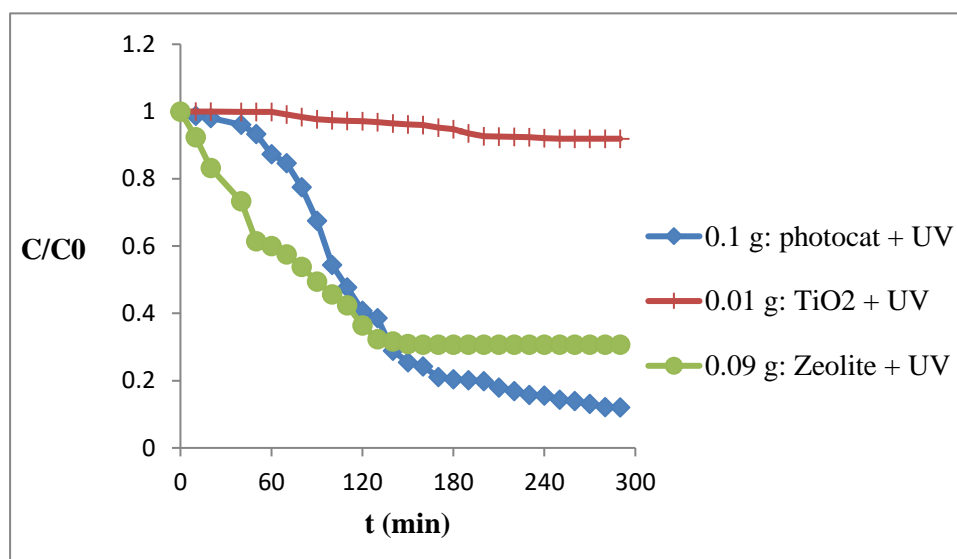


Figure III.5: Décoloration du vert de malachite en fonction du temps à $C_0 = 35 \text{ mgL}^{-1}$ du vert de malachite: $\text{pH} = 6,4$; $V = 1 \text{ l}$

D'après ces résultats nous remarquons que l'allure des courbes obtenues avec la zéolite ont atteint un palier après 120 min de temps et qui représente l'état d'équilibre de l'adsorption par contre celles obtenues dans le cas de notre matériau continuera à décroître jusqu'à 240 min de temps. Pour le cas de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ l'élimination du colorant est presque insignifiante surtout dans le cas de la concentration initiale du colorant est 35 mg/l. De l'autre côté, à faible concentration du colorant (25 mgL^{-1}), dans les premières 70 min la courbe obtenue avec le photocatalyseur se superpose avec celle obtenue avec le TiO_2 . Après ce temps

La courbe de TiO₂ atteint le palier par contre celle du photocatalyseur continue dans la décroissance et d'une manière plus rapide que la première étape. Ce résultat peut être interprété comme suit :

Dans le premier temps le même phénomène s'est déroulé dans les deux photocatalyseurs le TiO₂-P25 et (TiO₂/zeolite), c'est-à-dire, la dégradation photocatalytique du colorant par le TiO₂ contenu dans les deux photocatalyseurs (P25 et TiO₂/Zeolite) a la différence que le premier s'est empoisonné en premier vu de la faible masse et l'autre qui est supporté sur la zeolite peut adsorber les produits et/ou les sous-produits de la photocatalyse se qui a permet à notre matériau de continué à décoloré la solution.

Nous remarquons que la cinétique de la décoloration est plus rapide dans l'adsorption sur la zéolite que dans le cas l'utilisation de notre photocatalyseur. Ce résultat est en accord avec la cinétique de la photocatalyse connue lente.

III.6 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'une des principales étapes du traitement photocatalytique est l'adsorption des différentes espèces à la surface du support [Herrmann et al. 1999, Damardji et al. 2009]. Toutes les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après une période d'équilibre de 70 min jusqu'à 110 min à pH naturel. La même quantité d'adsorbant (TiO₂/Zéolithe) (1 g) a été ajouté à 250 ml de différentes solutions aqueuses des colorants aux concentrations : 25, 35 mgL⁻¹ pour le vert de malachite et 8,6 ; 17,2 mgL⁻¹ pour le bleu de méthylène, avant d'être agité mécaniquement à 270 tr/min à température ambiante. Pour chaque échantillon les concentrations en solution à l'équilibre du colorant (C_e) sont mesurées, permettant d'en déduire la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (q_e) à la surface du photocatalyseur.

La quantité de colorant adsorbé par unité de masse de (TiO₂/Zéolithe) à l'instant t est:

$$q = [(C_0 - C_t) \times V] / m_{(TiO_2/Zéolithe)} \quad I.1$$

Avec q est la quantité des colorants adsorbés au temps t, m la masse de TiO₂/Zéolithe (mg/g de TiO₂/Zéolithe), C₀ la concentration initiale des colorants (mg.L⁻¹) et C_t la concentration en colorants à l'instant t. Le pH initial des solutions n'est pas ajusté sauf évidemment dans

l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption. La vitesse d'agitation et la température de la solution sont constantes pour toutes les expériences qui sont réalisées à l'abri de la lumière.

Il était indispensable de connaître le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption des colorants sur $\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$. Une étude cinétique a donc été menée pour l'ensemble de la gamme de concentration initiale en colorant visé. La figure III.8 montre que l'augmentation de la concentration initiale du (BM) et (VM) conduit à une augmentation substantielle de la quantité des deux colorants retenus pour la même quantité de $\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$. La quantité des deux colorants adsorbée devient constante pour un temps d'équilibre de 70 min pour le VM et 110 min pour le BM.

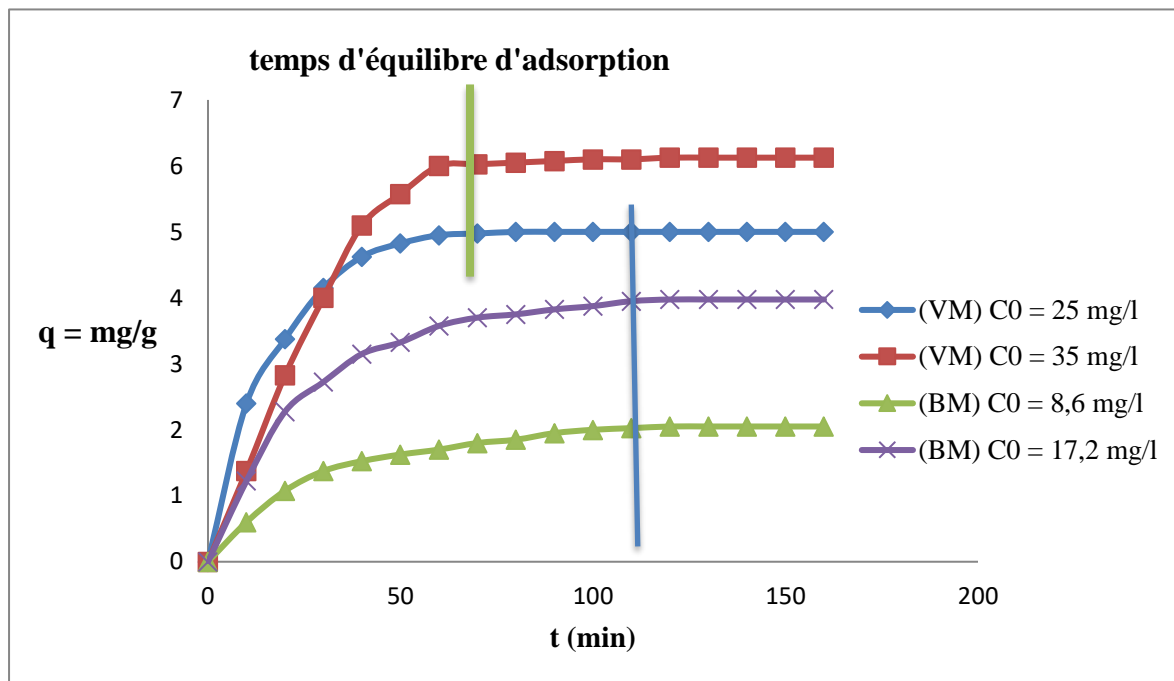


Figure (III.6) : Effet de la concentration initiale en colorant (BM) et (VM) sur la cinétique d'adsorption sur $\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$.

III.7 Effet des paramètres expérimentaux

III.7.1 Effet du pH sur la photodégradation des colorants (VM) et (BM)

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du VM et BM, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 4 à 11 pour une concentration initiale en colorant, 25 mg/l de (VM) et 8,6 mg/l de (BM) et avec la même masse de photocatalyseur dans la solution. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1N) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

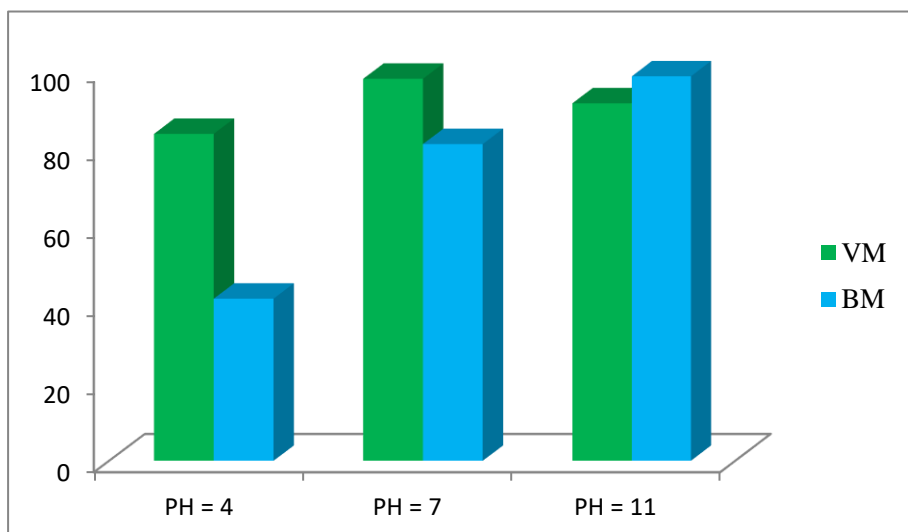


Figure III.7 : Effet du pH initial sur le taux de photodégradation du VM et BM.

De cette figure, on constate que le taux de dégradation de nos colorants augmente avec l'augmentation du pH dans le cas de BM, la meilleure dégradation est (98%) a été obtenue avec un pH de 11 et dans le cas de VM la meilleure dégradation est de 97% pour un pH neutre.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique de ces colorants est difficile à établir en raison de la diversité des rôles joués par ce paramètre.

Le pH est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur [Habibi et al., 2005 ; Konstantinou et al., 2004].

Comme les colorants étudiés sont de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface de photocatalyseur est moins importante en milieu acide à cause des forces de répulsion entre la surface de catalyseur et le colorant.



Le point de la charge zéro (pzc) du TiO₂-P25 est à pH = 6,6 [Sauer et al., 2002]. Ainsi, la surface de TiO₂ est positivement chargée dans des milieux acides (PH < PH_{pzc}), et négativement chargée dans des conditions basiques (PH > PH_{pzc}).

La plus grande efficacité de dégradation des deux colorants obtenue à pH alcalin est attribuée aux interactions électrostatiques attractives entre la surface du catalyseur négatif et le groupement positif du colorant cationique, ce qui conduit à une forte adsorption de ce dernier sur le catalyseur. La présence de grandes quantités d'ions OH[•] sur la surface du catalyseur ainsi que dans le milieu réactionnel favorise la formation des radicaux OH[•], qui est largement connue comme étant la principale espèce oxydante responsable du processus de dégradation.



III.7.2 Sélectivité

Cette partie concerne l'étude du processus photocatalytique appliqué à la décoloration et dégradation du colorant modèle sélectionné, le (BM) et (VM). Le modèle de la littérature Langmuir-Hinschelwood (L-H), permet de prévoir le comportement cinétique.

Dans cette campagne d'expérience on va tester la sélectivité du photocatalyseur (TiO₂/Zéolithe) vers les deux Colorants (VM) et (BM) on joue sur les deux paramètres : les concentrations des solutions et la masse du photocatalyseur.

III.7.2.1 Déroulement des expériences

Cette fois-ci le photoréacteur est rempli par les deux colorants à la fois, on le branche à un système de refroidissement en présence du photocatalyseur. On laisse sous agitation pendant 30 min, sans allumer la lampe. Qui va nous permet d'atteindre l'équilibre d'adsorption des deux colorants sur le photocatalyseur. La lampe UV est ensuite allumée. La vitesse d'agitation est fixée à 270 tr/mn, Des prélèvements d'échantillon sont effectués toutes les 10 minutes.

Le calcul des concentrations selon les deux longueurs d'onde $\lambda_{1(\text{VM})} = 618 \text{ nm}$ et $\lambda_{2(\text{BM})} = 665 \text{ nm}$ suit aux deux lois suivante [T.S. Anirudhan*, M. Ramachandran, 2015] :

$$C_A = \frac{KB_2 d_1 - KB_1 d_2}{KA_1 KB_2 - KA_2 KB_1} \quad \text{I.6}$$

$$C_B = \frac{KA_1 d_2 - KA_2 d_1}{KA_1 KB_2 - KA_2 KB_1} \quad \text{I.7}$$

Où les indices A et B représentent des composants dans un système de solutés binaires. KA₁, KB₁, KA₂ et KB₂ sont les constantes d'étalonnage pour les composants A et B à λ_1 et λ_2 , respectivement. d₁ et d₂ sont les densités optiques à λ_1 et λ_2 , respectivement. C_A et C_B sont les concentrations des composants A et B en solution binaire après l'équilibre.

III.7.3 Effet de la concentration initiale du colorant

Avant toute étude, la photolyse seule des colorants sous irradiation UV a été effectuée en solution aqueuse. Elle s'est révélée être négligeable, puisque seulement 22,89% et 12,4% de décoloration du colorant est observée en 4h. Dans le procédé photocatalytique, les constantes de vitesse de la cinétique de décoloration ont été évaluées par la diminution de l'absorption du colorant à 618 nm et 665 nm au cours du temps d'irradiation. Le traitement photocatalytique conduisait bien à une dégradation significative du colorant. Notre propos ici n'est pas de déterminer les sous-produits de dégradation du VM et BM formés par photocatalyse, mais bien d'examiner par quel mécanisme la réaction opère. Dans ce but, la suite des travaux réalisés ont focalisé sur les cinétiques de décoloration.

La première étape est l'étude de l'influence de la concentration initiale en polluant sur la disparition du ce dernier. C'est un paramètre très important dans le cas du traitement des eaux usées.

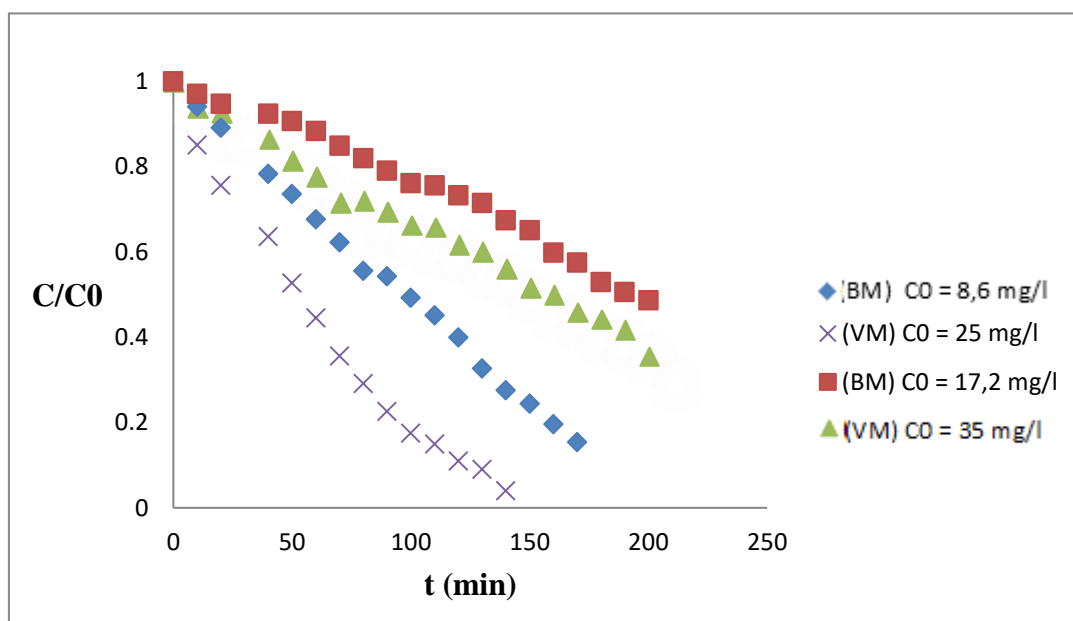


Figure (III.8) : Décoloration de (VM) et (BM) par photocatalyse dans une suspension aqueuse de (TiO₂/Zéolithe) (pH=6,2 ; T=25°C ; m = 1g/L⁻¹ ; agitation à 270 tr mn⁻¹).

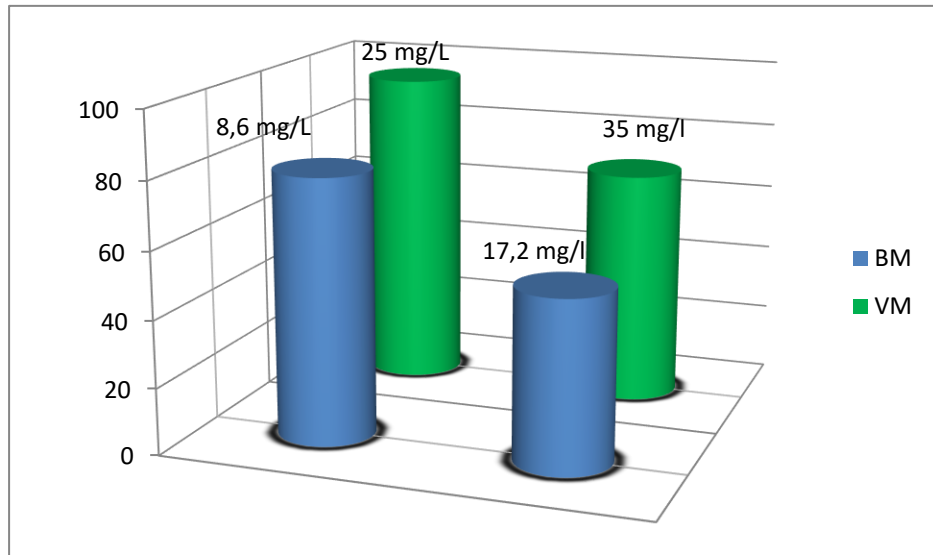


Figure III.9 : taux de dégradation de VM et BM. (pH=6,2 ; T=25°C; $m_{(\text{TiO}_2/\text{zéolithe})} = 1 \text{ gL}^{-1}$; agitation à 270 tr mn^{-1}).

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration initiale provoque une diminution du taux de décoloration.

III.7.3.1 Interprétation cinétique de la décoloration du VM et BM

➤ Validation du modèle cinétique de Langmuir – Hinshelwood

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$\vartheta = \frac{-dC}{dT} = K_{app} \cdot C \quad \text{I.8}$$

Ou :

ϑ : vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mgL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

K_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1}) ;

C : concentration en solution du colorant (mgL^{-1}) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

L'intégration de cette équation avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ conduit à l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C} = -K_{app} \cdot t$$

1.9

Pour comprendre la cinétique de la réaction des colorants choisis, le modèle de premier ordre est généralement retrouvé pour de faibles concentrations initiales en polluant. Comme on peut le voir, la dégradation de nos colorants suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression de figure III.10 sont résumées dans le tableau III.3.

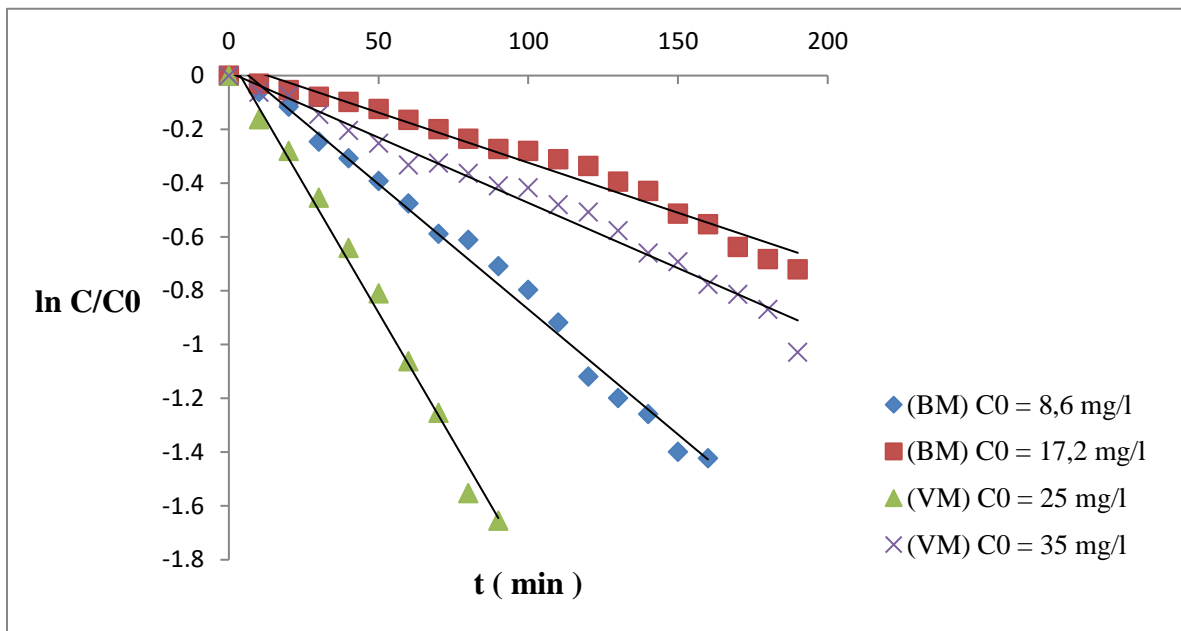


Figure III.10 : Cinétique apparente de premier ordre de la décoloration photocatalytique de (VM) et (BM) à pH naturel pH=6,1 dans une suspension aqueuse de $TiO_2/Zéolithe$ $m=1 \text{ gL}^{-1}$ à 25°C

Tableau III.3 : Constantes de vitesse obtenues à partir du modèle de premier ordre.

C_0 (mg/l)	K_{app} (min^{-1})	R^2
VM (25ppm)	0,0143	0,9921
BM (8,6 ppm)	0,0066	0,9954
VM (35 ppm)	0,002	0,986
BM (17,2 ppm)	0,0019	0,980

Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales (Tableau III.3) sont très proches de 1. D'après ces résultats, on conclut que la dégradation de colorant sur le photocatalyseur suit le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

L'examen de l'évolution de la constante de vitesse k_{deg} pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation des colorants étudiés diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [Vasanth Kumar et al., 2007 ; Daneshvar et al., 2003 ; Kansal et al., 2007].

En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Ce résultat bien connu dans la littérature provient du fait qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du semi-conducteur [Muruganandham et Swaminathan 2005, Liu et al. 2006]. Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le photocatalyseur, réduisant ainsi son activité [Mills et al. 1993]. Puisque la photolyse directe est inefficace pour dégrader le colorant, cet effet d'écran aura bien pour conséquence de réduire la dégradation du colorant.

III.7.4 Effet de la masse de photocatalyseur (TiO_2 /Zéolithe)

Dans les processus photocatalytiques, la masse du photocatalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation. Une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité de Photocatalyseur (0.5 à 1 g/l).

Les courbes de la figure III.11 représentent les résultats de la photodégradation des deux colorants en fonction du temps pour différentes masses en photocatalyseur.

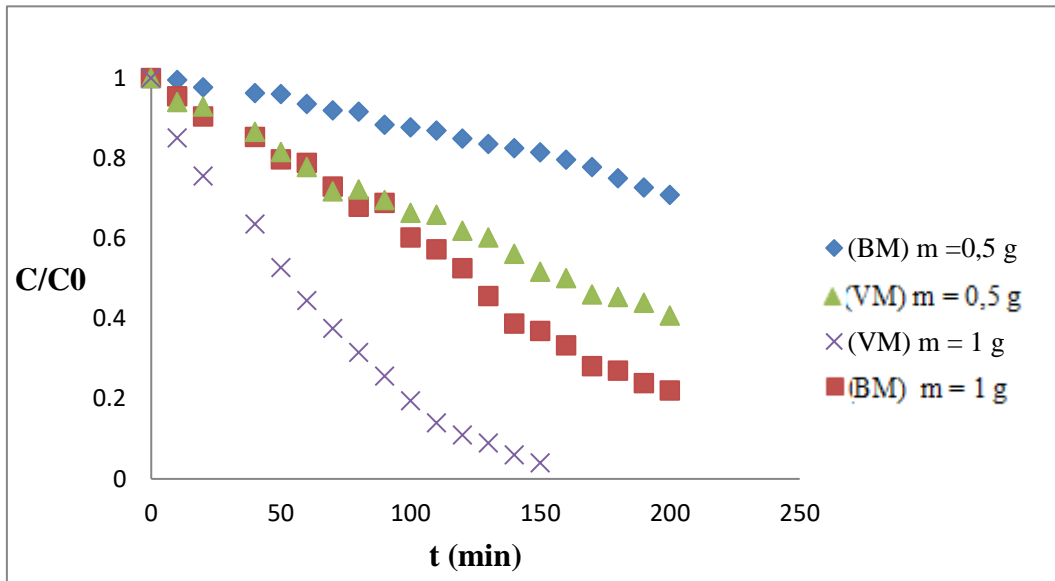


Figure III.11 : Décoloration de (VM) et (BM) par photocatalyse dans une suspension aqueuse de (TiO₂/Zéolithe) (pH=6,2 ; T=25°C; C_{0(VM)} = 25mg/l ; C_{0(BM)} = 8,6 mg/l; agitation à 270 tr mn⁻¹).

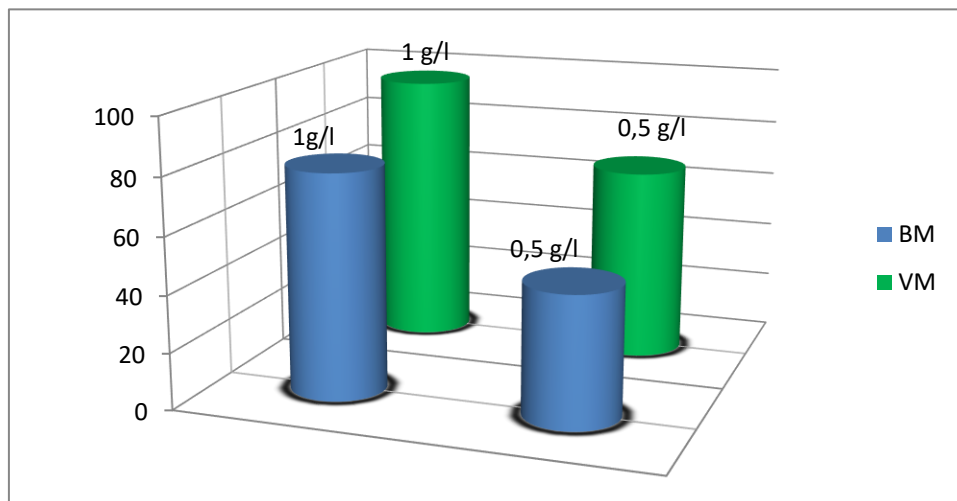
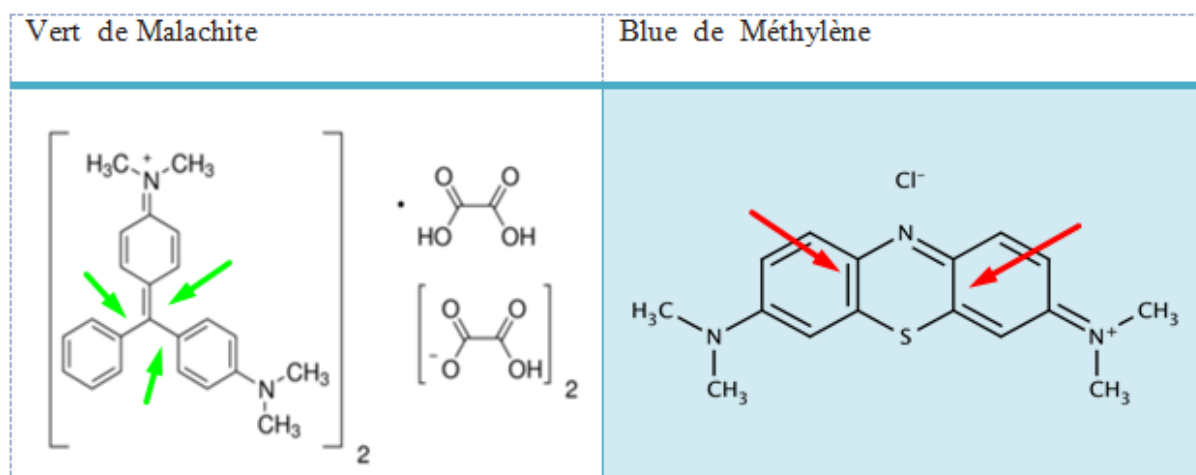


Figure III.12 : taux de dégradation de VM et BM. (pH=6,2 ; T=25°C; C_{0(VM)} = 25mg/l ; C_{0(BM)} = 8,6 mg/l ; agitation à 270 tr mn⁻¹).

Ces dernières résultats montrent que le taux de dégradation des colorants augmente avec l'augmentation de la quantité de photocatalyseur, jusqu'à une certaine concentration en photocatalyseur (1g/l). Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur augmente le nombre de sites actifs, ce qui conduit à une production importante des radicaux hydroxyles (OH[•]). Par de faite les molécules du VM et BM adsorbées augmentent.

D'après les résultats obtenus nous remarquons que le vert de malachite se dégrade plus rapidement et avec des taux importants et dans des temps courts par rapport au bleu de méthylène. La vitesse de la décoloration se diffère selon la structure moléculaire de chaque colorant est due à la rupture de ces liaisons. La dégradation de la partie aromatique de ces colorants est plus difficile et sera une étape cinétiquement lente dans le cas de bleu de méthylène.



- Dans le cas de vert de malachite les liaisons d'hydrogène covalent qui relie les cycles aromatiques sont faciles à casser, pour le bleu de méthylène les cycles aromatiques sont liés entre eux (barre commun) et la rupture de ces liaisons est plus difficile.

Conclusion

La dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène permet, d'une façon générale, d'effectuer la destruction totale de la pollution organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux). Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photocatalytique en présence du photocatalyseur $\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$.

Le système photocatalytique étudié (UV/ $\text{TiO}_2/\text{Zéolithe}$) a conduit, par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter de façon catalytique, à une décoloration avec des mécanismes réactionnels différents. Les deux colorants étudiés : le vert de malachite

(VM), le bleu de méthylène (BM), ont des structures chimiques et des substituants différents, ce qui a eu un impact important sur leurs réactivités vis-à-vis du processus photocatalytique, leurs chemins réactionnels de dégradation ainsi que le type des sous- produits de dégradation.

Le taux de la décoloration (%) dépend de la structure chimique de chaque colorant, notamment la nature et le nombre des substituants.

Il est évident que le pourcentage de décoloration et de la photodégradation augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et en outre une Concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires.

La performance du procédé photocatalytique des colorants étudiés a été influencée et optimisée par la variation des paramètres expérimentaux, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

-L'évolution de la constante de vitesse K_{deg} pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation des colorants étudiés diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

-Le pH joue un rôle important dans l'évaluation de la quantité adsorbée des colorants sur le catalyseur étudiés. Il est important de noter que la dégradation photocatalytique du colorant (VM) et (BM) est plus efficace dans un milieu alcalin. Il a déjà été noté que dans un milieu alcalin, il ya une plus grande probabilité pour la formation des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui peuvent agir comme oxydants, ce qui augmente le taux de photodégradation du colorant.

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales dont le pH alcalin des deux colorant (milieu basique), la masse de ($TiO_2/Zéolithe$) = 1g, les concentrations ; pour le premier niveau $C_{0(VM)} = 25$ mg/l et $C_{0(BM)} = 8,6$ mg/l (solutions équimolaire).

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination de deux colorants en phase aqueuse par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène UV/TiO₂.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance du procédé photocatalytique. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties : la première a été consacrée à une étude comparative des différents photocatalyseurs avec deux colorants entre le (TiO₂ – P25) et le (TiO₂-P25) supporté sur la Zéolithe et à la fin un test de performance du photocatalyseur ayant une meilleure activité photocatalytique. La deuxième partie a été consacrée à l'évaluation de l'effet du PH sur la dégradation des colorants et leurs sélectivités vers le photocatalyseur (TiO₂/Zéolithe) par les effets : concentration initiale des colorants, masse de photocatalyseur.

Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les considérations Suivantes :

- Sur un photocatalyseur plus la surface spécifique est grande plus la vitesse initiale de réaction et la constante de vitesse K_{deg} est grande.
- le catalyseur supporté sur la zéolithe présente une activité photocatalytique plus intéressante. La zéolithe augmente le pouvoir d'adsorption de TiO₂ et par conséquent l'activité catalytique.
- La dégradation photocatalytique d'un colorant est corrélée à son adsorption sur le catalyseur;
- Les meilleurs rendements de dégradation sont obtenus en présence de faibles concentrations. L'utilisation du procédé photocatalytique en présence de (TiO₂/Zéolithe) est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants organiques présents en faibles concentrations dans les solutions aqueuses ;
- Un pH alcalin permet une meilleure dégradation.

- Le taux de dégradation de (VM) et (BM) croit avec l'augmentation de la masse en (TiO_2 /Zéolithe) jusqu'à une valeur de 1g/L. L'activité du photocatalyseur semble être limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules ;
- la cinétique de dégradation photocatalytique des deux colorants, a montré que la vitesse de dégradation suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante
- Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photocatalytique en présence du photocatalyseur TiO_2 /Zéolithe.

Perspectives

Ce travail pourrait poursuivre dans plusieurs directions :

- Tester d'autres semi-conducteurs et des photocatalyseurs hybrides afin de comparer leurs taux de dégradation avec ceux obtenus avec le TiO₂ P 25 ;
- Tester des photocatalyseurs dopés permettant de réaliser la dégradation des polluants dans le visible afin de lever la contrainte liée au rayonnement UV ;
- Tester d'autres molécules de colorants récalcitrants ainsi que des mélanges ;
- Etudier la photodégradation des polluants issus des effluents industriels ;
- Etude d'un couplage photocatalyse –biologie pour la dégradation de ces polluants.

Références Bibliographiques

Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., El Kbir L., Photocatalytic degradation of azo dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Appl Catal, Environ.*, 57(2005), pp. 55-62.

Anderson, M. A., Tunesi S., Xu Q., Degradation of Organic Chemicals with Titanium Ceramic Membranes, U.S. Patent 5035784 A, 910730 (1991).

Ameta S.C, Ameta R, Vardia J, Ali Z. Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76 (1999), 281-287.

Aharoni.C, Tompkins.F., Advances in catalysis and related subjects, D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Eds.), Academic Press, New York, vol. 21, 1970.

Balcioglu A., Arslan I., Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes, *Environmental Technology*, 18 (10) (1997), pp. 1053-1059.

Bandara J., Klehm U., Kiwi J., Raschig rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4- chlorophenol and Orange II under daylight irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007), pp. 73-81.

Baran Wojciech, Adamek Ewa, Makowski Andrzej, The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2008), pp. 242-248.

Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Aghadir, Maroc (2008).

Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V., Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, 157 (2003), pp. 47-53.

Bizani E, Fytianos K, Poullos I, Tsiridis V., Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006), pp. 85-94.

Bolton J.R., Cater S.R., Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, in *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and

D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton, USA, (1994), pp. 467-490.

Boukhenoufa A., Contribution à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS) dans une suspension aqueuse de particules de TiO₂, thèse me magister, 1998, Université de Constantine

Bui Thu Hoai, Dégradation photocatalytique, des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux, issue de l'industrie du textile, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2005.

Cassano A. E. Alfano O. M., Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalytic Reactors, *Catal. Today*, 58(2-3) (2000), pp. 167-197.

Chen D., Ray A.K., Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res.*, 32 (11) (1998), pp. 3223-3234.

Cromer D.T., Herrington K., The Structures of Anatase and Rutile, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), pp. 4708-4709.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, *J.Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 160 (2003), pp.195-201.

Diebold U., The Surface Science of TiO₂, *Surface Science Reports*, 48 (2003), pp. 53-229.

Draper R.B., Fox M.A., Titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in: Aqueous suspensions of TiO₂ powder, *Langmuir*, 6 (1990), pp. 1396-1402.

Fox M.A., Dulay M.T., Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93 (1993), pp. 341-357.

G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH• /O•-) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* 17 (1988) 513-759.

Galindo C., Patrice J., Kalt A., Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141 (2001), pp. 47-56

Halmann M., Photodegradation of Water Pollutants, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.

Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999), pp. 115-129.

Herrmann J.M., Guillard C., Pichat P., Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17 (1993), pp. 7-20.

Hoffmann M.R., Martin S.T, Choi X., Bahnemann W.D., Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 95 (1995), pp. 69-75.

Huchon Raphaël, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports «Medias», Application à la conception d'un photocatalyseur pilote, thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2006.

Jardim W.F., Moraes S.G., Takiyama M.M.K., Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds Using TiO₂: Toxicity of Intermediates. *Water Res.* 31(7) (1997), 1728-1732.

Konstantinou K.I., Albanis T.A., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl Catal B : Environ*, 42 (2003), pp. 319-335.

Lewis N. S., Rosenbluth M. L. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; (Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.); Wiley Interscience: New York, (1989), p 45-121.

Linsebigler Amy L., Guangquan Lu, John T., Yates Jr, Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 95 (1995), pp. 735-758.

Lhomme L., Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles, these de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, 2006.

Lhomme L, Brosillon S, Wolbert D, Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere* 70 (2008), pp. 381-386

Matthews R. W., Semiconductor Photocatalytic Method and System for Determining Organic Matter in an Aqueous Solution Including an Oxidizing Agent, U.S. Patent WO 8806730, Australian Patent A1 880907, (1988)

Mills A., Davies R. H., Worsley D., Water Purification by Semiconductor, Photocatalysis *Chemical Society Reviews*, 22 (1993), pp. 417-425.

Ollis D.F., Al-Ekabi H., Eds, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993), pp. 421-434.

Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Heterogeneous Photocatalysis in the environment: Application to Water purification, in Photocatalysis: Fundamentals and applications, N. Serpone and E. Pelizzetti, Editors. 1989, Wiley: Nex York, pp. 603-637.

Pierce J., Colour in textile effluents, the origins of the problem, *J Soc Dyers Colourists*;110 (1994), pp.131-4.

Pichat, P., Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phase. *Catalysis Today*, 19 (1994), pp. 313-334.

Prado A.G.S., Leonardo Costa L., Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009), pp. 297-301.

Prairie R.M, Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L., An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ Sci Technol*, 27 (1993), pp. 1776-1782.

Ray Ajay K., Beenackers Antonie A. C. M., Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catalysis Today*, 40 (1, 2) (1998), pp. 73-83

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F, Zahraa O., Cinétique et catalyse. Technique et Documentation, Lavoisier Paris, (1996), pp. 396-433.

Sun J., Wang X., Sun J., Sun R., Sun S., Qiao L., Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 260 (2006), pp. 241–246.

T.S. Anirudhan*, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, (2015).

Turchi C.S., Ollis D.F., Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack *J Catal* 122 (1990), pp. 178-192.

Wang K. H., Tsai H. H., Hsieh Y. H., The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998), 313-320.

Résumé

La pollution des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. Parmi les procédés d'élimination de ces polluants, la photocatalyse d'oxydation à température ambiante, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Notre étude porte sur la dégradation des colorants par différents photocatalyseurs à savoir : TiO_2 , (TiO_2 /zéolithe). Les résultats obtenus montrent que les photocatalyseurs présentent une bonne dégradation de colorant et que le meilleur taux de dégradation est obtenu avec un milieu basique et une teneur de (TiO_2 /Zéolithe) de 1g.

Mots clés: Dégradation photocatalytique, TiO_2 supporté, zéolithes, UV, colorants.

Abstract

The degradation of organic pollutants was studied by a photocatalysis method using titanium dioxide (TiO_2) with two different structures. Laboratory experiments were conducted with dyes: methylene blue and malachite green. The two types of catalysts are: TiO_2 and TiO_2 supported on Zeolite. This thesis discusses the effect of various parameters on the rate of degradation, including catalyst concentration, as well as the catalytic efficiency of TiO_2 particle size. In addition, the effect of UV light sources on the degradation process has been studied. The process carried out with a TiO_2 / zeolite catalyst under UV light successfully allowed a better degradation of the organic compounds in a basic medium and 1 g of catalyst.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, zeolite, ultraviolet rays.

ملخص

إن تلوث المياه من قبل بعض المواد الصناعية (الفينول ، الأصباغ ، ...) أو المواد الكيميائية (المبيدات الحشرية ، الأسمدة) هو مصدر للتدهور البيئي ويثير الاهتمام الحالي على المستوى الدولي. من بين عمليات التخلص من هذه الملوثات ، التحفيز الضوئي للأكسدة في درجة الحرارة المحيطة ، لأنه يمكن أن يؤكد المادة العضوية إلى منتجات أولية وأقل سمية. تتعامل دراستنا مع تحلل الأصبغة بمحفزات ضوئية مختلفة: ثاني أكسيد التيتانيوم / ثاني أكسيد التيتانيوم / الزيوليت. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها ان المحفزات الضوئية تظهر اختفاء جيد لصبغة وان افضل معدل تحلل يتم الحصول عليه في وسط اساسي وبمحتوى واحد غرام من ثاني اكسيد التيتانيوم/ الزيوليت في درجة حرارة معتدلة ويعتمد معدل تغير اللون على تركيبتهم الكيميائية.

كلمات مفتاحية: التحفيز الضوئي ، ثاني اكسيد التيتانيوم ، الزيوليت ، الاشعة فوق بنفسجية، الاصباغ.