

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



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

DEMOUCHE Zaina

NEZLA Oum el khir

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02** en :

Filière : **CHIMIE**

Option : ***Chimie des Matériaux***

Thème :

Contribution à l'élaboration d'un photo-catalyseur CuO supporté sur la Zéolite .Application à l'élimination d'un colorant en solution aqueuse.

Devant le jury composé de :

M^r: KAOUA. R	MCA	UAMOB	Président
M^r: FERHAT. M	MCB	UAMOB	Examineur
M^r: HABI BENHARIZ. S	MAA	UAMOB	Examineur
M^r : IMESSAOUDENE. A	MAA	UAMOB	Promoteur
M^{me}: HAMRI.N	MAA	UAMOB	Co-promotrice

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

On remercie *Allah* tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail. Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de faculté de science de la nature et de la vie (**Laboratoire de gestion et de valorisation ressources naturelle et assurances du snvst**) de l'université de Bouira. Nous exprimons nos remerciements et notre profonde gratitude à notre promoteur Monsieur **IMESSAOUDENE Ali** enseignant à la faculté de science de la nature et de la vie de l'université de Bouira pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils, ses critiques judicieuses.

On associe ces remerciements à Mme **HAMRI Nadia**, co-promotrice de ce mémoire, pour ces multiples et sincères efforts, ses orientations que nous ont permis de mener à terme ce travail. On tient à remercier toutes les doctorantes de laboratoire de recherche de SNVST pour leurs précieux conseils, leurs soutiens et surtout leurs sympathies.

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

A dieu le tout-puissant, à qui je dois tout, et surtout d'avoir honoré et éclairé mon chemin par le savoir.

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenue, je vous dis: vous avez été pour moi ma meilleure école et mon mon meilleur professeur, merci

MAMAN, merci PAPA, pour toutes les valeurs que vous m'avez inculquées, que ce travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices.

Puisse Dieu, le tout puissant, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes sœurs et frères qui sont très chères a mon cœur Samiha et Hanan, Brahim Nabil et Aissam, sans oublier le beau frère le marie de ma sœur que la vie m'a offert.

A tous mes chers amis en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passé ensemble.

Sans oublier a mon très chère binôme Zaina.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère

Oum el khir

Dédicaces

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour
inconditionnel et ma considération pour les sacrifices que vous avez
consentit pour mon instruction et mon
bien être, merci mes chers parents.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous m'avez porté
depuis ma naissance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne
toujours.

A mes chers frères Mouhand Ali et Samir et ma sœur Ghania et son
marie sans oublier ma petite Lyliia.

A mon chère binôme Oumelkhir .

A tous mes proches et mes amis , je vous dédie ce travail souhaitons
pour vous un avenir éclatant et plein de bonne promesses.

A tout les gens qui ont cru en moi et qui me donnent l'envie d'aller en
avant , vous remercie tout , vos encouragement et votre soutien me
donnent la force de continuer.

Zaina

Liste des figures
Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Liste des abréviations:

DL: dose létale.

POA: procédé d'oxydation avancée.

BI: Bande Interdite.

BV: Bande de valence.

BC: Bande de conduction.

Ads: Adsorption.

Eg: Énergie de gap.

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

RC: Rouge Congo.

TiO₂: Dioxyde de titane.

T%: Taux d'élimination d'un colorant

t: temps (min).

T: Température.

CuSO₄: Sulfate de Cuivre.

H₂SO₄: Acide sulfurique.

A: Absorbance sans unité.

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

I: Intensité lumineuse transmise.

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

l: Longueur du trajet optique (en cm).

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

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

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

C: Concentration du soluté (mg/l).

DBO₅: Demande biochimique en oxygène pendant 5 jours.

DCO: Demande chimique en oxygène.

D.F.G: Deutsch Forschungsgemeinschaft

Liste des figures

Chapitre I

Figure(I-1):Structure du colorant alizarine.....	4
Figure(I-2):Structure du colorant Rouge Congo.....	4
Figure(I-3):Colorant C.I.mordant bleue9.....	5
Figure(I-4):Colorant CI direct Bleue1.....	5
Figure(I-5):Colorant CI Basic green4.....	6
Figure(I-6):Colorant CI Disperse Yellow3.....	6
Figure(I-7):Pigment synthétique.....	6
Figure(I-8):Structure chimique du jaune AB.....	7
Figure(I-9):Structure chimique du jaune OB.....	8
Figure(I-10):Application spécifique à la photocatalyse.....	16
Figure(I-11):Mécanisme de photocatalyse.....	21
Figure(I-12):Principe de la photocatalyse hétérogène.....	22

Chapitre II

Figure(II-1):Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO ₂	28
Figure(II-2):Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO.....	29
Figure(II-3):Représentation de la structure de la zéolite.....	32
Figure(II-4):Un exemple d'une zéolite synthétique.....	33
Figure(II-5):Un exemple d'une zéolite naturelle.....	33
Figure(II-6):La structure chimique de rouge Congo.....	36
Figure(II-7):La structure chimique en 3D de rouge Congo.....	36
Figure(II-8):Spectrophotomètre uv-visible.....	42
Figure(II-9):L'appareil de FTIR.....	43
Figure(II-10):Photographie de montage utilisé pour traitement et la réalisation d'étude.....	43

Chapitre III

Figure(III-1):Spectre FTIR de la Zéolite.....	46
Figure(III-2):Spectre FTIR du photo-catalyseur CuO/Zéolite.....	46
Figure(III-3):Comparaison des performances de la photocatalyse adsorption et dans l'élimination de Rouge Congo.....	47
Figure(III-4):Adsorption de Rouge Congo sur CuO/Zéolite.....	48
Figure(III-5):La cinétique de dégradation de Rouge Congo par photocatalyse(0,05;0,1).....	49
Figure(III-6):La cinétique de dégradation de Rouge Congo par photocatalyse(0,13).....	50
Figure(III-7):La cinétique de premier ordre de dégradation de Rouge Congo(0,05g).....	52
Figure(III-8):La cinétique de premier ordre de dégradation de RougeCongo(0,1g).....	53
Figure(III-9):La cinétique de premier ordre de dégradation de RougeCongo(0,13g).....	54

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1: Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile.....	11
Tableau I-2: Classification des procédés d'oxydation avancées.....	16

Chapitre II

Tableau II-1: Liste des principaux oxydes métalliques.....	26
Tableau II-2: Données cristallographiques de la cuprite.....	28
Tableau II-3: Propriétés physique de CuO ₂	29
Tableau II-4: Données cristallographiques de la ténorite.....	30
Tableau II-5: Les propriétés électronique de CuO.....	31
Tableau II-6: Propriétés physique de CuO.....	31

Chapitre III

Tableau n°1: Les constantes cinétique de dégradation de Rouge Congo.....	55
--	----

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Listes des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I-1-Généralité sur les colorants..... 3

I-2-Différents types de colorant..... 4

I-2-1-Colorants utilisés dans le textile..... 5

I-2-2-Colorants utilisés dans l'alimentation..... 7

I-3-Toxicité..... 9

I-3-1-Toxicité par les rejets industriels..... 8

I-3-2-Toxicité par les colorants alimentaires..... 9

I-4- Législation sur l'environnement..... 10

I-5-Procédés de traitement des eaux colorées..... 11

*traitement physique..... 11

*traitement biologique..... 11

*traitement chimique..... 11

*traitement physico-chimique..... 12

I-6-Procédés d'oxydation avancée..... 12

I-6-1-Les différents procédés d'oxydation..... 12

I-7-La photocatalyse..... 14

I-7-1-Application spécifique à la photocatalyse..... 14

I-7-2-La photocatalyse hétérogène..... 17

I-7-2-1-Définition..... 17

I-7-2-2-Mécanismes réactionnels généraux.....	17
I-8-Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	22
I-8-a-Les avantages de la photocatalyse.....	22
I-8-b-Les inconvénients de la photocatalyse.....	23

Références

Chapitre II

Propriétés et méthodes de caractérisation

Partie I

I-Matériaux semi-conducteurs.

I-1-Catalyseur.....	24
I-2-Semi-conducteur.....	24
I-3-Les oxydes métalliques.....	25
I-3-1-Définition d'oxyde métallique.....	26
I-3-2-Les deux types d'oxyde métallique.....	26
I-3-2-a-Oxyde métallique type n et type p.....	26
I-3-2-b-Oxyde métallique simple et complexe.....	27
I-3-3-Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques.....	27
I-3-4-Les oxydes de cuivre Cu ₂ O et CuO.....	27
I-3-4-a-La cuprite Cu ₂ O.....	28
1-Structure cristallographique.....	28
2-Propriétés électrique.....	28
3-Propriétés physique de Cu ₂ O.....	29
I-3-4-b-La ténorite CuO.....	29
1-Structure cristallographique.....	29
2-Propriétés électrique.....	30
3-Propriétés physique de CuO.....	31
I-4-Zéolites.	
I-4-1-Généralité.....	32
I-4-2-La composition chimique des zéolites.....	33
I-4-3-Les propriétés des zéolites.....	34
I-4-3-a-Propriétés physico-chimique.....	35
I-4-3-b-Autre propriétés.....	35
I-4-4-L'utilisation des zéolites dans la chimie.....	35
II-Aperçu sur le rouge Congo.....	36
II-1-Historique.....	36
II-2-Structure du rouge Congo.....	36
II-3-Utilisation.....	37

II-4-Toxicité.....	37
--------------------	----

Partie II

I-Matériels et produits utilisés.....	38
I-1-Matériels	38
I-2-Produits chimiques utilisés.....	40
I-3-Les techniques et les appareils d'analyse utilisés.....	41
I-3-1-La spectrophotométrie UV-Visible.....	41
I-3-2-Spectroscopie infrarouge.....	42
II Méthodes.....	43
II-1-Analyse du Rouge Congo et préparation de la courbe d'étalonnage.....	43
II-2-Préparation du photocatalyseur CuO supporté sur la Zéolite.....	43
II-3-Tests Photocatalytique de la dégradation du Rouge Congo par CuO/Zéolite.....	44
II-4-Tests d'adsorption du Rouge Congo et de la photolyse.....	45

Chapitre III

Résultats et discussions

I-Characterisation du photocatalyseur CuO/Zéolite.....	46
I-1-Spectroscopie FTIR.....	46
II-Comparaison de la photocatalyse,photolyse et l'adsorption.....	47
III-Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption du Rouge Congo....	48
IV-La cinétique de dégradation du Rouge Congo.....	48
*Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.....	51
Conclusion générale.....	56

Références

Résumé

Introduction générale
Introduction générale

Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie, sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants: l'agroalimentaire, la transformation du papier, les matériaux de construction, cosmétique, produits pharmaceutiques, les diagnostics médicaux, la production d'énergie et le textile. L'industrie textile qui est une grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants qui constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Dans l'industrie textile, les colorants sont le principal élément de la production à cause de leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Plus de 0,7 millions de tonnes de colorants organiques sont produits annuellement dans le monde entier. Autrement dit plus de 10000 types de colorants et pigments sont utilisés dans ces industries.

Pour remédier au problème de pollution des colorants organiques, les méthodes physico-chimiques ont toujours été considérées comme une alternative propre et peu productrice de déchets, sont les plus au moins ont plus d'inconvénients que d'avantages d'où la recherche de nouvelles méthodes améliorées utilisant de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés d'oxydation avancés (POAs) qu'apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à une minéralisation des composés organiques à savoir la formation de CO_2 et H_2O , ce procédé d'oxydation (la photocatalyse hétérogène) utilisant un semi-conducteur comme catalyseur sous irradiation UV est l'une des options les plus efficaces parmi les POAs photochimiques existants. Parmi une série de semi-conducteurs, l'oxyde de cuivre présente les meilleures propriétés photocatalytiques et il a été largement étudié dans les dégradations de divers polluants, en particulier dans les eaux usées colorantes.

Le développement et la validation du procédé photocatalytique et l'optimisation des conditions opératoires à l'échelle de laboratoire, permet d'obtenir une meilleure efficacité du traitement à l'échelle industrielle. L'objectif de cette étude est de montrer en premier lieu l'intérêt des procédés d'oxydation avancée photochimique et photocatalytique sur la dégradation des colorants textiles, et de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photocatalytique et photochimique, et déduire la corrélation entre la capacité d'adsorption sur le catalyseur et la réactivité photocatalytique.

Ce travail est composé en trois chapitres principaux, le premier est consacré à l'étude sur les colorants et la photo-dégradation, le second chapitre méthodes et matériels, suivit d'un troisième chapitre d'analyse et discussions des résultats.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant tous les points et les résultats obtenus.

Chapitre 1
Synthèse bibliographique
Chapitre 1
Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine de l'alimentation et du textile. Nous exposons également les problèmes de pollution et de santé qui peuvent engendrer ces substances et les traitements qui s'y rapportent.

I-1-Généralités sur les colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Ce procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation[1].

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre la rayonnement du spectre visible et de la matière, et, d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiation non absorbées). Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration d'une part, à une conjugaison très étendue, et, d'autre part, à plusieurs instaurations qui contribuent hautement à sont l'intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe. Ces chromophores possèdent souvent des auxochromes tels que OH, NH₂ et les halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat.

Des exemples de colorants sont montrés dans les figures (I-1) et (I-2). Nous constatons que la couleur dépend de la structure moléculaire.

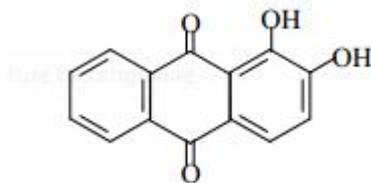


Figure I-1 : Structure du colorant alizarine.

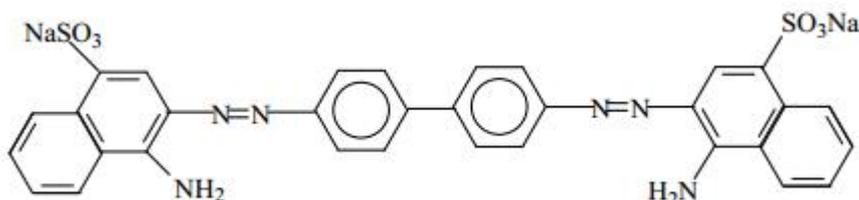


Figure I-2 : Structure du colorant Rouge Congo.

I-2- Différents types de colorants

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

Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la couleur index. autre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, celle-ci est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude nous nous bornons à présenter les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [2,3].

I-2-1- Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement [2] :

- Les colorants à mordant, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en figure (I-3).

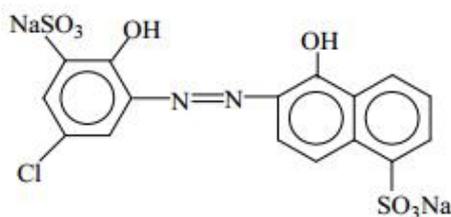


Figure I-3: Colorant C.I.mordant bleu 9.

- Les colorants directs (ou substantifs), qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en Figure (I-4).

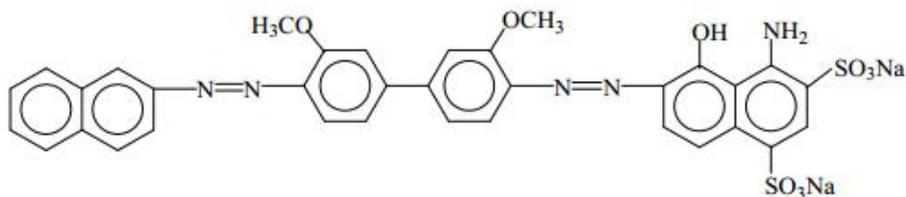


Figure I-4: Colorant CI direct Bleue 1.

- Les colorants cationiques (ou basiques), qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la figure (I-5).

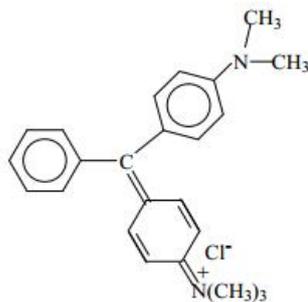


Figure I-5: Colorant CI Basic green 4.

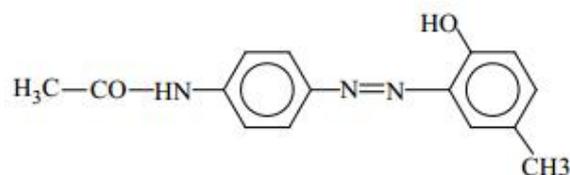


Figure I-6 : Colorant CI Disperse Yellow 3.

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Étant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques.

(Un exemple de pigment synthétique est montré dans la figure (I-7):



Figure I-7 : Pigment synthétique.

I-2-2- Colorants utilisés dans l'alimentation

- Étant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est venue ensuite celle de Shultz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent les numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Cependant cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche les domaines tels que [3] :

- la confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- la liqueur telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc.
- la pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- la siroperie et la limonaderie.
- la fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

Les figures (I-8) et (I-9) représentent les structures chimiques de deux variétés du colorant jaune (structure azoïque) utilisé dans les beurres et les margarines.

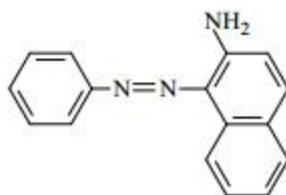


Figure I-8 : Structure chimique du Jaune AB.

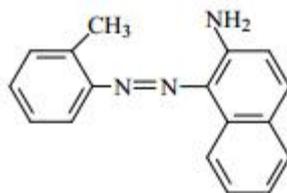


Figure I-9 : Structure chimique du Jaune OB.

I-3- Toxicité des colorants

I-3-1- Toxicité par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de micro-organisme...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [4].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A [4,5].
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. [4,6].
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [4,6].
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont

très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [6].

- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [4,7].

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

I-3-2-Toxicité par les colorants alimentaires

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations psychosociologique (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait. [3] : LOCK (1959) a montré l'existence de réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, JUHLIN (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. GATELAIN(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant. L'érythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. CLEMENT a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.

- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain : méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.

-Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Nous citons quelques exemples :

- les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc.

- les dérivées du triphénylméthane tels que le vert lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc.

- les dérivées du diphenylamine comme l'auramine.

- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc.

Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérigènes.

I.4-Législation sur l'environnement

Vus le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européennes a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I-1) [6].

Tableau I-1 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile.

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

I-5-Procédes de traitement des eaux colorées

Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour, disponibles. Cette partie présente ces méthodes de façon très générale. Selon la nature de chaque méthode, nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques, chimiques et physico-chimiques :

- **Le traitement physique** : les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau le contenant (**Laurent., 1992**) [8].
- **Le traitement biologique** : son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec, pour conséquences, la production de CO₂, de CH₄ et /ou un accroissement de la population de micro-organisme. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables (**Krou et al., 2010**)[9].
- **Le traitement chimique** : dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complication ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement (**Krou et al., 2010**)[9].

• **Le traitement physico-chimique** : il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO₂. Citons, entre autres, les méthodes d'oxydations purement chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques; l'utilisation de la lumière pour le traitement de l'eau est généralement combinée avec différents oxydants. en effet, l'utilisation de l'irradiation dans l'ultra-violet (UV) seule n'est jusqu'à maintenant pas considérée comme un moyen d'oxydation, de même que, un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle, donc nous combinons ces deux méthodes pour une dépollution totale ce qui est un procédé d'oxydation nouveau et intéressant parmi les procédés de traitement des eaux colorés (Laurent., 1992)[8].

I-6-Procédés d'oxydation avancées

Les techniques d'oxydation avancées sont des procédés de traitement de l'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques. La photocatalyse fait partie de ces techniques d'oxydation avancée.

I-6-1-Les différents procédés d'oxydation

On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

1. POA basés sur la photolyse (UV, UV/H₂O₂), $\lambda < 300nm$.
2. POA basés sur l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV), $\lambda < 310nm$.
3. POA basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, électro-Fenton), $\lambda < 580nm$.
4. POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO₂/UV, CuO/visible), $\lambda < 390nm$.

I-7-La photocatalyse

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie d'oxydation avancée, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique.

La catalyse est l'action d'accélérer une réaction chimique lente par l'introduction d'un composé appelé catalyseur ne jouant pas le rôle d'un réactif et il est régénéré à la fin de cette réaction. Le catalyseur agit sur l'énergie d'activation de la réaction chimique en l'abaissant et donc en réduisant le chemin qui mène à la fin de la réaction alors en réduisant le temps de réaction tout en garantissant le même résultat final lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photo-catalyseur. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène. Le terme de photo catalyse a été introduit dans les années 30 (**Laurent., 1992**)[8]. Il est encore sujet à beaucoup d'actualité. La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons Principe et généralités sur la pollution et la photocatalyse d'énergie adaptée au solide, les photo-catalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydoréduction des substances organiques ou inorganiques Pour certains, l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photo catalyseur (**Chergui et al., 2007**)[10].

La photocatalyse apparaît comme une technique viable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation visible ($\lambda > 500$ nm) permet la génération de radicaux libres OH^\bullet à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader. La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). La photocatalyse se réalise dans les conditions normales de température et d'humidité, aucune condition particulière n'est requise. L'oxyde de cuivre CuO , dans sa forme cristallite, est le matériau le plus employé en photocatalyse, du fait de sa stabilité chimique, sa non toxicité et son faible coût. La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. Ses atouts : utiliser une ressource illimitée et non coûteuse : la lumière visible, l'activation du catalyseur est possible que pour des photons de fortes énergies supérieures au gap du semi-conducteur c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondante à la lumière visible pour l'oxyde de cuivre. Le photocatalyseur présente donc une grande activité sous irradiation solaire. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur qui pourrait alors devenir complètement autonome sans aucun apport d'énergie pour son fonctionnement. Les principaux efforts de recherche sont axés sur le dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore des empilements de semi-conducteurs (**Kiriakidou et al., 1999**)[11]. De ce fait, la minéralisation de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications (**Ollis et al., 1991 ; Herrmann., 1999**)[12].

I-7-1-Applications spécifiques à la photocatalyse

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien. La photocatalyse peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les

cellules infectées. Malgré l'efficacité de ce procédé, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables. Ainsi, par exemple, l'acide cyanurique a été identifié comme produit ultime de l'oxydation photocatalytique de triazines (Yue et al., 1993)[13]. De plus, il est peut indiquer pour le traitement des eaux usées industrielles hautement contaminées ou pour le traitement des sols contaminés à grande échelle, en raison d'une perte d'efficacité due à la présence de substrats compétitifs, d'anions et de cations dissous, et du manque de pénétration de la lumière pour les sols ou les eaux usées industrielles. La complexité chimique des effluents textiles diminue l'efficacité de leur traitement, par les procédés classiques (Vandevivere et al., 1998 ; Pillière., 2001)[14].

Les colorants et les tensio-actifs sont considérés parmi les polluants les plus récalcitrants aux procédés classiques de traitement des eaux usées. Pour cela, notre étude portera sur ce polluant, leur propriété physico-chimique et leur mode d'élimination. La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier (Flotron., 2004)[15] : on résume les applications spécifiques schématisées suivantes :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Élimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

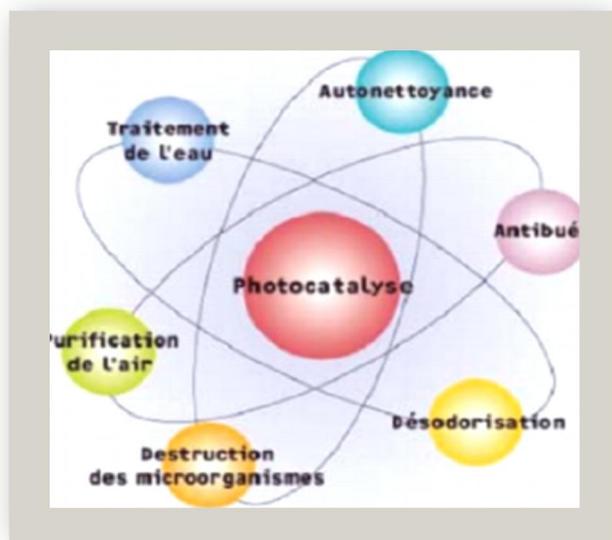


Figure I-10: Applications spécifiques à la photocatalyse

On distingue deux types de catalyse :

La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase.

La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz.

On présente sur le tableau (I-2), la classification des principaux procédés d'oxydations avancées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène).

Tableau (I-2): Classification des procédés d'oxydations avancées [Chergui et al., 2007]

Phase hétérogène	Phase homogène
<ul style="list-style-type: none"> • La photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV), • La radiolyse • Oxydation par voie humide 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation UV • Photochimie assisté : (H₂O₂/UV) • Photo Fenton : (H₂O₂ / Fe²⁺ (Fe³⁺) / UV) • Fenton : (H₂O₂/ (Fe³⁺)) • Photolyse de l'ozone : (O₃/UV), (O₃/H₂O₂) • Photo-peroxonation : (O₃ / H₂O₂ / UV) • Les procédés électrochimiques d'oxydation

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur l'oxyde de cuivre, qui s'est révélée comme un moyen efficace pour l'élimination des polluants présents dans l'eau. Dans ce domaine s'inscrit notre travail et cette technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (CuO) par une source de lumière visible en phase aqueuse

I-7-2-La photocatalyse hétérogène

I-7-2-1-Définition

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction.

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur:

a) si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée.

b) si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un SC photo-catalyseur ou à un SC photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photo catalyseur.

I-7-2-2-Mécanismes réactionnels généraux

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement d'oxyde de CuO) par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous

l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface (**Linsebigler et al., 1995**)[16]. Le semi-conducteur CuO convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction. Cela engendre l'activation de sites de CuO puis la dégradation moléculaire des composés présents. Le processus de dégradation consiste ensuite en une succession d'oxydations radicalaires initiées par des oxydants forts tels que OH●. Les OH● sont directement générés par la photolyse de molécules d'eau adsorbées sur les sites actifs de CuO(**Linsebigler et al., 1995**)[16].

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

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

Première étape: Activation du CuO

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

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

$$E_{ex} = \frac{h.C}{\lambda_{ex}} \quad \text{Eq. (I-1)}$$

Ainsi, quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron (**voir réaction (I-1)**). Dans le cas

de l'oxyde de cuivre, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 2.5eV, une irradiation de longueur d'onde λ supérieure à 500 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du CuO.



Deuxième étape: Séparation des électrons et des trous

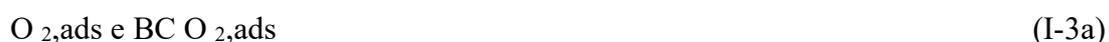
La durée de vie des paires (e-/h+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (voir réaction (I-2)).



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

Troisième étape : Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé sur le photo-catalyseur pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2\text{-}\bullet\text{ads}$, (voir réaction (I-3a)) (Linsebigler et al., 1995)[16]. La réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitant. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que H_2O_2 ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photo-catalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons (voir réaction (I-3b)).



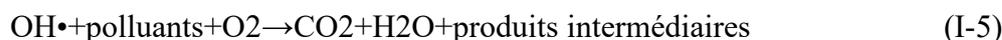
D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et $\text{R}\bullet$ en oxydant ces

donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH_{ads}⁻ et les produits organiques R_{ads} adsorbés à la surface du semi-conducteur, (voir les réactions (I-4(a,b,c)):



Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés (OH•, O₂•, R•) sont très oxydants et peuvent décomposer des substances (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, des produits intermédiaires (**Linsebigler et al., 1995**)[16]. Dans les conditions courantes d'utilisation, les techniques photocatalytiques ne permettent pas d'obtenir directement une minéralisation totale des molécules traitées (formation exclusivement de CO₂ et H₂O sans présence d'intermédiaires). La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (volume traité, surface de catalyseur, source et puissance lumière visible et concentrations des polluants). Il apparaît donc obligatoirement des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant, (voir réaction (I-5)) :



Finalement, un polluant contenu dans une phase liquide va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photo-catalyseur activé par lumière visible et les radicaux générés (OH•, O₂•, R•). On peut dire que le mécanisme réactionnel de la photo-catalyse est caractérisé par deux processus; l'un chimique et l'autre physique :

- Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite .
- le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. (**Malato et al., (2003)**)[17]. proposent un schéma réactionnel

photocatalytiques décompose en cinq étapes:

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite .
- 2- Adsorption en surface de CuO .
- 3- Réaction de la molécule adsorbée .
- 4- Désorption des produits de réaction .
- 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

La figure (I-11) résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se produisent au niveau du média photocatalytique. Et la figure (I-12) reprend en détail l'ensemble des processus exposés au niveau de la particule de CuO.

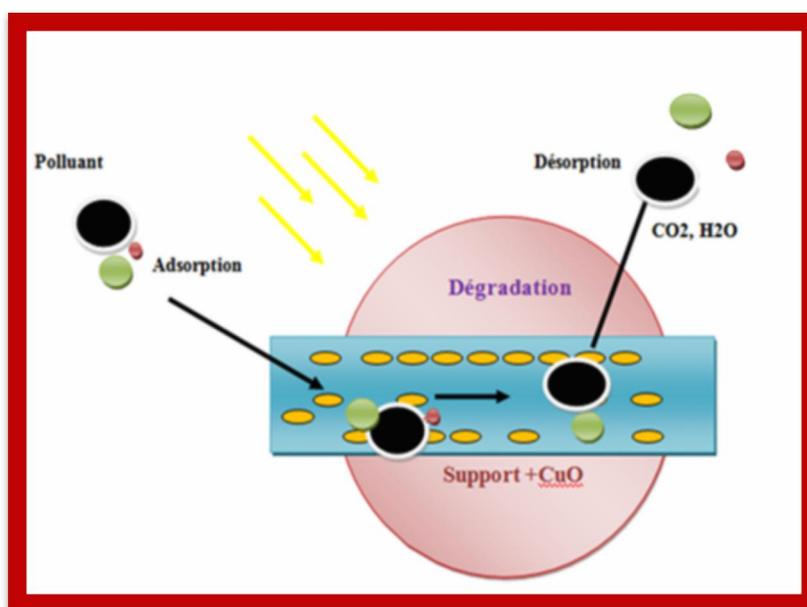
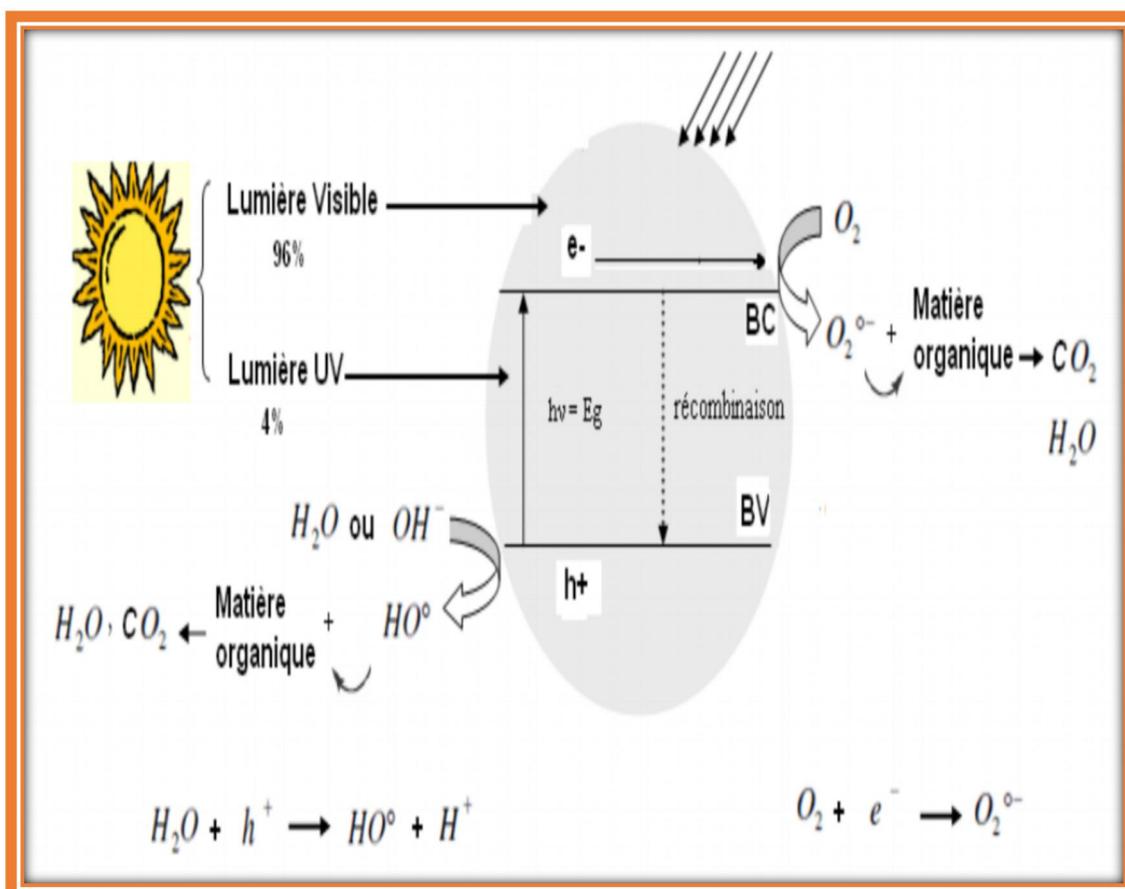


Figure (I-11) : Mécanismes de la photocatalyse.



Figure(I-12):Principe de la photocatalyse hétérogène [Florence.,2004].

I-8-Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

I-8-a-Les avantages de la photocatalyse (Young et al., 2006[18] ; Chantal et al., Bizani et al., 2006[19] ; Mahmoodi et al., 2005 [20];Zawlotzki guivarch, 2004[21]).

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température .
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- CuO synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante.
- Effet bactéricide fort.

- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

I-8-b-Les inconvénients de la photocatalyse

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

Références

Références

Références bibliographiques

- [1]: **Augugliaro V.**, Palmisano L., Sclafani A., Minero C., Pelizzetti E., Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions, *Toxicology and Environmental Chemistry*, Vol 16, 1988.
- [2]: **Belegald J.**, *Dermatoses professionnelles aux colorants*, Editions techniques; 1, 1987.
- [3]: **Hunwge T.**, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Ed cultures et technique, 2003.
- [4]: **Hardin I.**, Chemical treatment of textile dye effluent A2-christie,R,M, In *Environmental Aspect of textile dyeing*, woodhead publishing, 2007.
- [5]: **Chattopadhyay D.**, Azoic dyeing A2-clask M, In *Handbook of textile and industrial dyeing* woodhead publishing ,Vol 1, 2011.
- [6]: **Cottoor T.**, European legislation relating to textile dyeing A2-christie,R,M, In *Environmental aspect od textiles dyeing*, woodhead publishing, 2007.
- [7]: **Zollinger H.**, *Color chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, john wiley&sons, 2003.
- [8]: **Laurent J.**, *Traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV: dégradation oxydative de polluants organiques*, Thèse de doctorat, lausanne, EPFL, 1992.
- [9]: **Krou et al.**, *Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [10]: **Chergui S et al.**, *Procédés d'oxydation avancées pour le traitement des eaux usées: principe et application*, 2007.
- [11]: **Kiriakidou F et al.**, The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes, 1999.
- [12]: **Ollis DF et al.**, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental science and technology*, 25,1991.
- [13]: **Yue et al.**, Adsorption of acide dyed on cross-linked chitosan fibers: Equilibria, *Chem Eng Sci*;48, 1993.
- [14]: **Vandervivere et al.**, Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes, 1998.
- [15]: **Flotron V.**, *La réaction de Fonton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques dans les eaux et les boues résiduaires*, Thèse de doctorat, Institut national agronomique paris-grignon, mai 2004.
- [16]: **Linsebigler A et al.**, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Resultats. *Chemical Reviews*,Vol 95, 1995.
- [17]: **Malato S et al.**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 42, 2003.
- [18]: **Young et al.**, Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration, 2006.
- [19]: **Bizani et al.**, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solution and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J Hazardous Materials* 136, 2006.
- [20]: **Mahmoodi NM et al.**, Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles

Références bibliographiques

of titanium dioxide, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects 290,2006.

[21]: **Zawlotzki guivarch E.**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancées "Electro-Fonton", Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat; université de Marne-La-Vallés, 2004.

Chapitre II
Propriétés et méthodes de caractérisation
Chapitre II
Propriétés et méthodes de caractérisation

Partie I

I-Les matériaux semi-conducteurs

I-1-Catalyseur

Un catalyseur est une substance (homogène ou hétérogène), qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible, par diminution de l'énergie d'activation et sans être transformée de manière définitive (1,2).

Le choix d'un catalyseur peut reposer sur:

- la sélectivité: Un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.
- La durée de vie, une faible quantité de catalyseur doit pouvoir survivre à plusieurs cycles de réaction.

I-2-Semi-conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à $h\nu_0$, l'excitation de ce dernier par un photon $h\nu$ comporte les points suivantes(3,1,4,2):

a- $h\nu > h\nu_0$

Quand un photon ayant une énergie supérieure à $h\nu_0$ est absorbé par un photocatalyseur, certains de ses électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. Il y a formation d'une paire électron/trou, l'énergie restante($h\nu - h\nu_0$) est perdue comme chaleur. La présente partie de déperdition d'énergie peut être réduite en choisissant la lampe UV avec la longueur d'onde principale appropriée.

b- $h\nu < h\nu_0$

Un photon ayant une énergie inférieure à $h\nu_0$ ne peut pas exciter une paire d'électron trou, et il est gaspillé comme chaleur. Ce genre de photons peut être diminué en améliorant la technologie de fabrication des lampes UV.

c-Énergie réfléchie de lumière

Quand la lumière UV illumine la surface des catalyseurs, une certaine lumière est réfléchie par les catalyseurs. Une part de la lumière non réfléchie est absorbée par la

surface des catalyseurs, et l'autre partie est absorbée par la surface d'autres objets. Nous pouvons diminuer ces déperditions d'énergie en diminuant la réflectivité des catalyseurs.

d-Énergie de lumière transmise

Une partie de la lumière qui illumine la surface des catalyseurs traverse les catalyseurs et est absorbée par des appuis. Ces déperditions d'énergie peuvent être évitées en augmentant l'épaisseur des films de catalyseur.

e-Énergie de recombinaison de l'électron/trou

Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité d'états continue. Lors de l'excitation des paires électron/trou par des photons recombinants, ces photons ne sont pas utilisés efficacement mais sont libérés comme chaleur. Le taux de recombinaison de l'électron/trou augmente relativement au taux de transfert dièdre de charge avec l'augmentation de l'intensité de la lumière, qui mène à une faible efficacité de quantum. La présente partie d'énergie peut être diminuée en employant des intensités de la lumière appropriées (4,1,3).

I-3-Les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire(5), il est malléable et ductiles, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse(6) .

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.

Métal + dioxygène Oxyde métallique.

Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiable(7) .

I-3-1-Définition d'oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient sont simples ou complexes.

I-3-2-Les deux types d'oxyde métallique

a. oxydes métalliques types n et de types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau II-1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température(8,9,10).

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption. Tableau II-1: Liste des principaux oxydes métalliques.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO_2	NiO
WO_3	PdO
ZnO	La_2O_3
TiO_2	TeO_2
In_2O_3	Ag_2O
Ta_2O_5	$BaTiO_3$

b. oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 , et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO_3 , CaTiO_3 , Mg_2SiO_4 ,..... .

I-3-3-Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe (SnO_2 , TiO_2 , ZnO ,...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption- désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, H_2 , vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO_2 , O_3) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

I-3-4-Les oxydes de cuivre Cu_2O et CuO

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite) et à l'état d'oxydation II (Ténorite) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre CuICuII . Il est métastable et donc très peu observé.

Les deux matériaux sont deux semi conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2 eV(11), pour le Cu_2O et 2,09 eV pour CuO et présentent une série de propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. des applications ont été envisagées en cellules solaires(12), catalyseurs(13,14), supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques(15), détecteurs de gaz(16,17), photo thermiques et systèmes photoconducteurs les changements de la structure électronique de ces semi conducteurs à l'échelle nanomètre influencent de manière significative sur leurs propriétés dues aux effets de confinement quantique.

I-3-4-a-La cuprite Cu₂O

1-Structure cristallographique

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace Pn3m. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ figure.

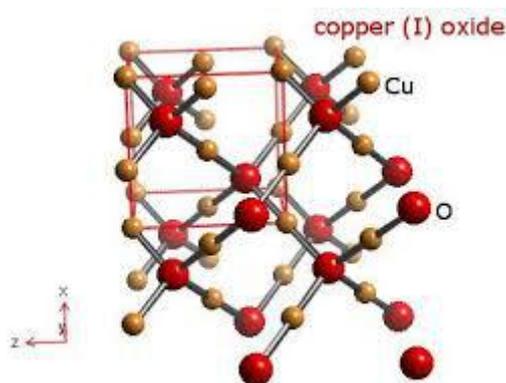


Figure (II-1):Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu₂O(18).

La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu₂O (structure cubique) la figure consiste des ions Cu situés sur la maille conventionnelle CFC à la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et des ions situés sur la maille CC à la position $(3/4, 3/4, 3/4)$ (18). Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la delafossite CuFeO₂. Les caractéristiques structurales de Cu₂O sont reportées dans le tableau. Tableau II-2:Données cristallographiques de la cuprite

Cu ₂ O	
Groupe d'espace	Pn3m
Paramètre de maille (Å°)	a=4.2696
volume	77,83
Volume molaire(cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique(g.cm ⁻¹)	6.106
z	2

2-Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteurs de type p avec un band-gap E_g de l'ordre de 2 eV. Ce mode de

conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de lacunes de cuivre .Cet oxyde peut donc s'écrire $Cu_{2-y}O$.

3-Propriétés physiques de Cu_2O

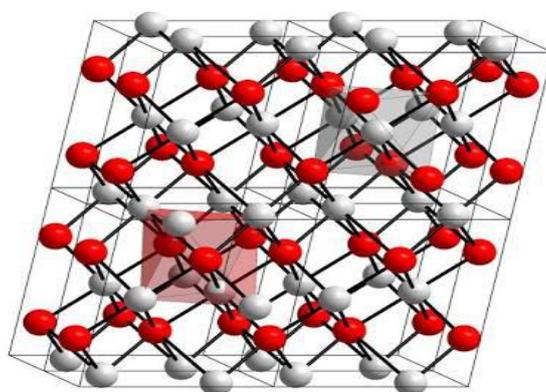
Tableau II-3: Propriétés physiques de Cu_2O (19) .

Densité	6.10g/cm ³
la masse moléculaire	143.092g/mol
constante de la maille à température ambiante	4.27°A
point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7.5
la masse d'é dans la bande de conduction	0.98me
la masse de trou dans la bande de valence	0.58me
longueur de la liaison Cu –O	1.85°A
longueur de la liaison O-O	3.68°A
longueur de la liaison Cu - Cu	3.02°A
largueur de la bande interdite (E g)	2.09eV

I-3-4-b-La ténorite CuO

1-Structure cristallographique

L'oxyde CuO ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition 3d par sa Structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure II-2).



Figure(II-2): Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO (20).

La ténorite cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ avec des paramètres de maille définis dans le Tableau II-4. Tableau II-4: Données cristallographiques de la ténorite .

CuO	
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètre de maille (Å)	$a=4.6883; b=3.4229; c=5.1319 \quad \beta=99.51^\circ$
Volume (Å^3)	81.22
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	12.21
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6.505
z	4

La maille élémentaire de CuO ($a=4,6837\text{Å}$, $b=3,4226\text{Å}$, $c=5,1288\text{Å}$, $\beta=99,54^\circ$) comporte des ions Cu^{+2} coordonnés par quatre (4) ions (O^{2-}) dans une configuration planaire approximativement carrée.

2-Propriétés électriques

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

Tableau II-5: Les propriétés électrique de CuO(21).

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

3-Les propriétés physiques de CuO

Les propriétés importantes de CuO est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface ,cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi conducteur , le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu₂O , quand le CuO est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux , ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la divisions photocatalitique H₂O en H₂ et O₂ ,et dans le tableau suivant en citons quelque propriétés physique de CuO.

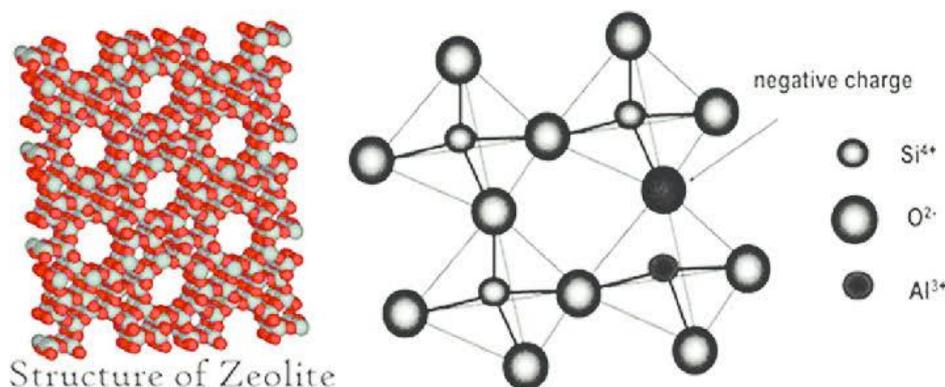
Tableau II-6: Propriétés physique de CuO(22).

Densité	632g/cm ³
la masse moléculaire	79.545g/mol
constante de la maille à température ambiante	a=4.96°A,b=3.42°A,c=5.13°A,β=99.54°A
point de fusion	1134°C
Constante diélectrique relative	12
la masse d'é dans la bande de conduction	(0.16-0.46)me
la masse de trou dans la bande de valence	(0.54-3.7)me
longueur de la liaison Cu -O	1.95°A
longueur de la liaison O-O	2.62°A
longueur de la liaison Cu - Cu	2.3°A
largueur de la bande interdite (E g)	1.2eV

I-4-Zéolites

I-4-1-Généralité

Le terme de «zéolite» ou (zéolithe) vient du grec et signifie «pierre qui bout», est un minéral microporeux, dont les espaces vides connectés sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau. Les zéolites constituent une classe bien définie d'aluminosilicates cristallins que l'on peut trouver fréquemment dans la nature. Elles possèdent des structures tridimensionnelles formées par l'arrangement de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ liés par des atomes d'oxygène pontants(23).



Figure(II-3): Représentation de la structure cristallographique de la zéolite.

Les zéolites sont naturelles ou synthétiques; plus de 150 types de zéolites ont été synthétisées et 48 zéolites naturelles sont connues, on en a même trouvé sur Mars.

Zéolites synthétiques

Très pures et de structure uniforme, elles conviennent à diverses applications, dont la catalyse hétérogène en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier). On peut fabriquer des structures zéolitiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité des opérations auxquelles elles sont destinées. La synthèse des zéolites nécessite comme matière première que la silice et l'alumine, qui sont parmi les composants minéraux terrestres les plus abondants. Le potentiel de production des zéolites synthétiques est donc presque illimité(23).

Un exemple est présenté dans la figure suivante:



Figure(II-4): Un exemple d'une zéolite synthétique.

Zéolites naturelles

Elles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années, là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolites). Elles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles(23).

Exemples:

- Analcimes (Si-Al-Na hydraté, Si-Al-Li hydraté, Si-Al-Sr-Ba-Na-Ca hydraté....).
- Gismondines (Si-Al-K-Na hydraté, Si-Al-Ca hydraté, Si-Al-Ba-Ca hydraté....).
- Harmotoms (Si-Al-Ba-Ca-k hydraté, Si-Al-Ba-K hydraté,....).



Figure(II-5): Un exemple d'une zéolite naturelle.

I-4-2 La composition chimique des zéolites

Elles est proche de celle des argiles: ce sont des aluminosilicates plus ou moins hydraté. La différence très importante sur le plan cristallographique est que les argiles

présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse (sépiolite et palygorskite), tandis que les zéolites présentent une structure tridimensionnelle. C'est la même différence qu'entre le graphite (structure en feuillets hexagonaux) et le diamant (assemblage de structures tétraédriques).

Globalement, une zéolite est formée de trois composants(24):

- Le squelette $(\text{Si}_{1-b}\text{Al}_b\text{O}_2)^{b-}$, ou la fraction d'aluminium b peut varier entre 0 et 1, et Al ou Si être remplacé par un autre élément;
- Un cation de forme $\text{M}_{b/a}^{a+}$, assurant la neutralité électrique de l'ensemble;
- Une phase adsorbée, généralement formée initialement par de l'eau, $(\text{H}_2\text{O})_c$.

I-4-3-Les propriétés des zéolites

a-Propriétés physico-chimiques

On ne peut pas parler de masse moléculaire compte tenu de grande variabilité des structures de zéolites. L'unité de mesure habituelle est la maille cristalline dont la masse dans le cas de la zéolite 4A($\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$) est 1704 g.

Les zéolites sont solubles dans les bases fortes (surtout si elles sont pauvres en aluminium) et solubles dans les acides lorsqu'elles sont riches en aluminium. Elles sont détruites par contact avec HF.

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

La stabilité hydrothermale est, par contre, beaucoup plus limitée que la stabilité purement thermique. Les zéolites fortement aluminiques subissent des dégradations hydrothermales de leurs propriétés d'adsorption à des températures nettement inférieures à leur température d'amorphisation.

La densité intrinsèque des cristaux est variable, entre 1,3 et 1,9 selon le volume poreux(25).

b-Autres propriétés**Stabilité**

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

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

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

Sélectivité

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

Toxicité

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

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

I-4-4-L'utilisation des zéolites dans la chimie

Les zéolites sont employées comme(26):

-Échangeur d'ions

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

-Catalyseur:procédé technologique permettant de transformer de l'hydrogène afin de produire du méthane et de l'eau, en présence d'un catalyseur de nickel, de température et de pression, perfectionné par l'amélioration de l'effet catalytique grâce

à la présence de zéolite qui retire du mélange eau-gaz, l'eau qui a été produite, économisant, ainsi, l'énergie nécessaire à la transformation.

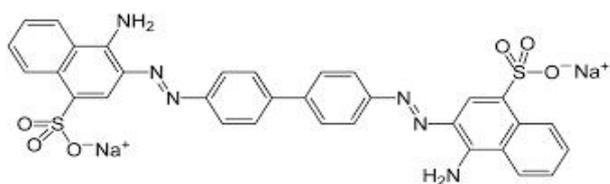
II-Aperçu sur le rouge Congo

II-1-Historique

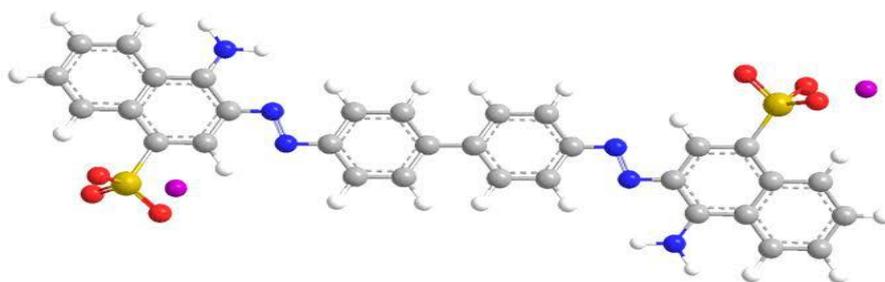
Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleuissait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important(27).

II-2-Structure du rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués(28).



Figure(II-6): La structure chimique de rouge Congo.



Figure(II-7): La structure chimique en 3D de rouge Congo.

II-3-Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc, néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile(29).

II-4-Toxicité

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

est toxique par contact avec la peau .

provoque des brûlures .

est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO₃)(30).

Partie II

Ce chapitre donne une description des matériels utilisés ainsi que les méthodes et les démarches expérimentales adoptés lors de la réalisation de ce travail.

I-Matériels et produits utilisés

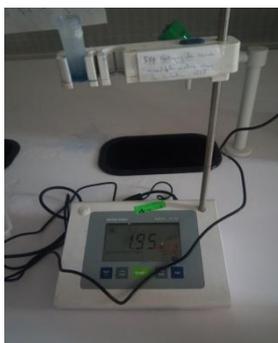
I-1-Matériels

Le matériel utilisé peut être cité comme suit :

-Balance: Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque OHAUS de précision de 0,001g.



-pH-mètre: Les pH des solutions ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque METTLER TOLEDO d'une électrode combinée en verre.



-Plaque agitatrice (chauffante): L'agitation dans le photo-réacteur a été assurée par une plaque agitatrice magnétique de marque STUART.



-Four: Les traitements thermiques lors de la préparation du photo-catalyseur a été réalisé dans un four de marque WISTHERM, muni d'un système contrôle de température.



-La centrifugeuse: La séparation solide/liquide avant l'analyse des échantillons prélevés du photo-catalyseur à été réalisé par un modèle de marque EZ SWING 3K.



-Étuve: l'étape du Séchage a été réalisé dans une étuve de marque MEMMERT.

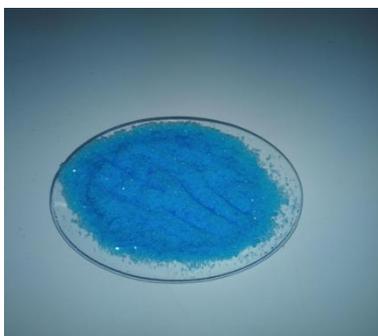


-Sonificateur: De marque FALC a été utilisé lors de la préparation du photo-catalyseur CuO supporté sur la zéolite.



I-2-Produits chimiques utilisés**-Sulfate de cuivre:**

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

**-Zéolite:**

De référence 96096-100G Sigma Aldrich a été utilisé comme le support du photo-catalyseur.

**-Rouge Congo:**

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

**-Acide sulfurique :**

De formule brute H_2SO_4 d'apparence liquide hygroscopique, huileux, incolore et inodore.

I-3-Les techniques et les appareils d'analyse utilisés:

I-3-1-La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial. Le dosage de solution colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Lambert-Beer(31):

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

A:absorbance sans unité.

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

I:intensité lumineuse transmise.

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

l :longueur du trajet optique (en cm).

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

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans cette étude est un appareil de marque **AGILENT TECHNOLOGIES CARY 60 UV-VIS**. La cellule utilisée est en quartz. Nos mesures ont été faites sur des solutions préparées à partir d'une solution mère du rouge congo. les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde à $\lambda_{\max} = 500\text{nm}$.



figure(II-8):Spectrophotomètre uv-visible.

I-3-2-Spectroscopie infrarouge

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager son optimisation, en vue d'application, est la technique **FTIR**, une méthode éprouvée simple, fiable et rapide qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurale(32).

Les groupements fonctionnels qui constituent les photo-catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ,les spectres **FTIR** des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre **JAS.CO FT/IR-4200** sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} ,les analyses ont été faites sur des échantillons de zéolithe et photo-catalyseur ,nous avons utilisé la spectrométrie Infrarouge à Transformer de Fourier afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons ,particulièrement les groupements OH.



Figure(II-9):l'appareil de FTIR.

II-Méthodes

II-1-Analyse du Rouge Congo

Afin d'analyser le polluant étudié qui est le Rouge Congo dans les différents échantillons aqueux prélevés du mélange contenu dans le photo réacteur. Une courbe d'étalonnage est nécessaire pour convertir les absorbances obtenues en concentrations.

II-1-1-Préparation de la courbe d'étalonnage du Rouge Congo

On prépare une solution mère avec une masse de 0.25g de Rouge Congo dans une fiole de 500ml (500 mg/l) et on laisse la solution sous agitation pendant 24 heures. A partir de cette dernière on prépare des solutions filles pour le tracer de la courbe d'étalonnage. Les concentrations des solutions étalons utilisés sont : 2;5; 7.5 ; 10;12.5 et 15 mg/l. La mesure de l'absorbance de ces solutions a été réalisée à la longueur d'onde 500 nm.

II-2-Préparation du photo-catalyseur CuO supporté sur la zéolite.

La méthode de dispersion a été utilisée pour la préparation du semi-conducteur CuO supporté sur la zéolite. Pour cela, 100 ml de la solution de (Cu^{+2} , SO_4^{-2}) a été préparé par la dissolution de 5.35g du sel de sulfate de cuivre dans l'eau distillée. Quatre grammes de la zéolite a été ajouté à la solution précédente. Le mélange obtenu a été soumis à une sonification pendant une heure puis laissé sous une agitation lente

pendant 24 heures puis le résidu solide a été récupéré par filtration. Après un lavage de plusieurs fois de ce résidu par l'eau distillée, il a été séché pendant 30 min dans l'étuve(33). Enfin, un traitement thermique à 450 °C pendant 6 heures de ce résidu a été effectué pour obtenir le photo-catalyseur CuO supporté sur la zéolite (CuO/zéolite).

Une caractérisation du matériau photocatalytique obtenu a été réalisée par FTIR.

II-3-Tests Photocatalytiques de la dégradation du Rouge Congo par CuO/zéolite

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

Un litre de la solution de Rouge Congo de concentration déterminée et met en contact avec une masse m de photo-catalyseur à l'obscurité et à la température ambiante. Après un temps de contact du mélange égal au temps d'équilibre de l'adsorption du système, les lampes ont été mises en marche où des échantillons de la solution du colorant ont été prélevés à des intervalles de temps définis. La concentration C_t du Rouge Congo dans l'échantillon à l'instant t est ensuite déterminée par spectrophotométrie après centrifugation de l'échantillon. Les concentrations du colorant utilisé dans ce test sont $C_0= 25, 35$ et 45 mg/l et les masses du matériau photocatalytique sont $m=0.05, 0.1$ et 0.13 g. Le pH initial de la solution du colorant est de 4. La photo suivante montre le dispositif expérimental utilisé dans cette étude:



Figure(II-10): Montage utilisé pour le traitement et la réalisation d'étude.

II-4-Tests d'adsorption du Rouge Congo et de la photolyse

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

- 1- La solution est exposée seulement à la lumière visible en absence au photo-catalyseur.
- 2- La solution est met en contact avec 0.1 g du matériau photocatalytique
- 3- La solution est met en contact avec 0.1 du photocatalyseur en présence de la lumière.

Chapitre III
Résultats et discussions
Chapitre III
Résultats et discussions

I- Caractérisation du photo-catalyseur CuO/zéolite

I-1- Spectroscopie FTIR

Le spectre infrarouge de la zéolite et du photo-catalyseur préparé obtenus dans la gamme de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} sont donnés dans la figure 1 et 2.

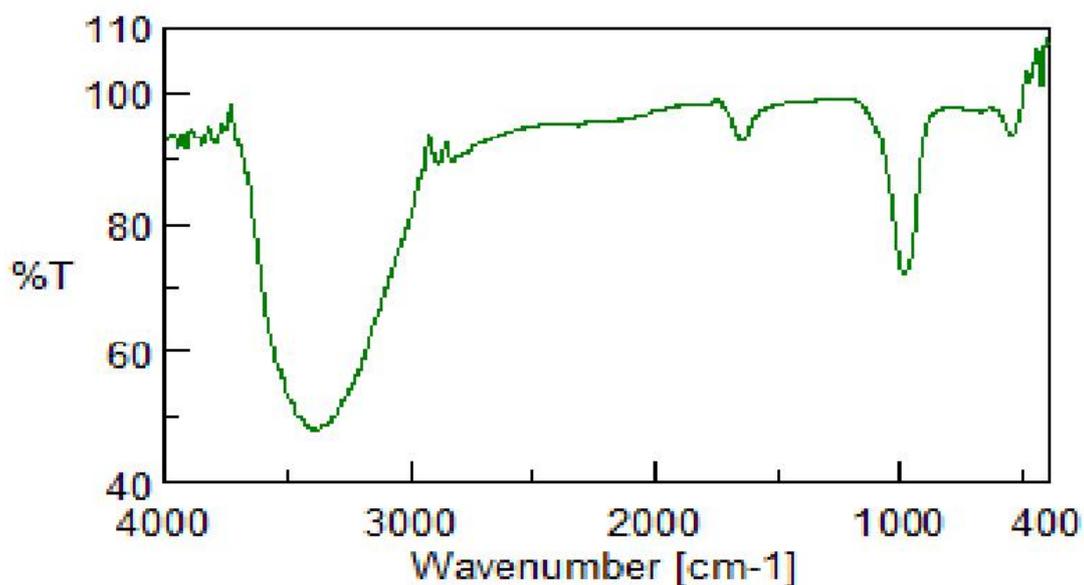


Figure (III-1): Spectre IR de la zéolite.

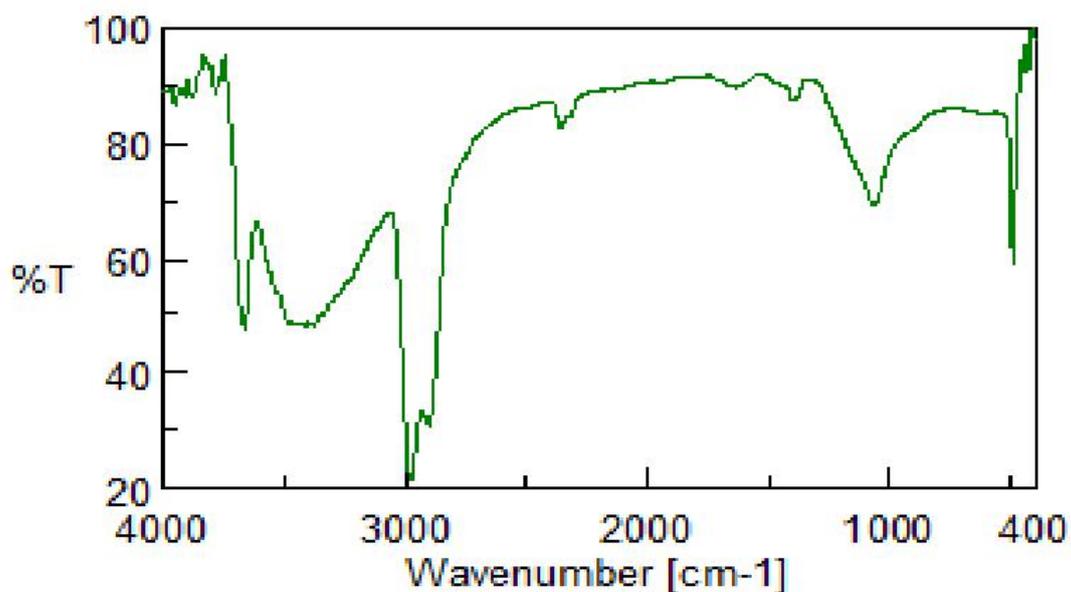


Figure (III-2): Spectre IR du photo-catalyseur CuO/zéolite.

D'après ces figures nous remarquons ce qui suit :

- Dans la gamme situées entre 3000 et 3800 cm^{-1} , contient une bande très large caractéristique de vibration de la liaison O-H et ce pour les deux spectres.
- Une bande à 1000 cm^{-1} caractéristique des groupements $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}]$ due à l'ion en site tétraédrique $\text{Si}(\text{Al})\text{O}$ de la zéolite et de photo-catalyseur indiquant que la structure de la zéolite dans le photo-catalyseur n'est pas détruite.
- Une bande à 476 cm^{-1} caractéristique de vibration de l'oxygène en site tétraédrique dans le spectre du photo-catalyseur (l'eau hydraté dans la structure de zéolite; eau de cristallisation), ça apparaît que le CuO supporté sur la zéolite.

II-Comparaison de la photocatalyse, photolyse et l'adsorption

Dans cette campagne d'expérience nous voulons comparer et évaluer les performances de la photocatalyse par rapport à la photolyse et à l'adsorption. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 3.

D'après cette figure, nous remarquons que la vitesse d'élimination du colorant est plus rapide dans le cas de la photocatalyse que dans les deux autres cas.

Le pourcentage d'élimination du colorant est de 83.52 % dans le cas de la photocatalyse et de 75.98 et 9.47 % dans le cas de l'adsorption et de la photolyse respectivement.

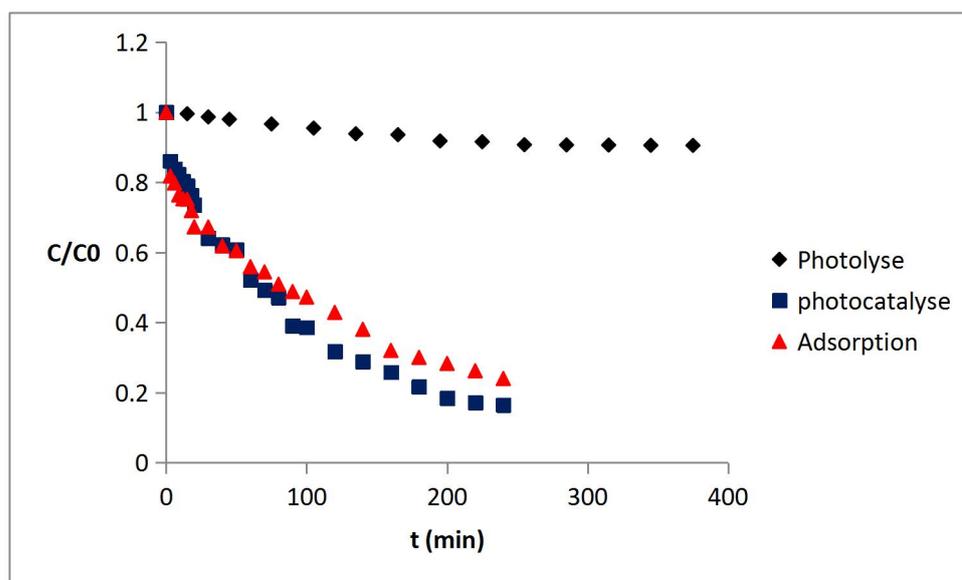


Figure (III-3): Comparaison des performances de la photocatalyse, l'adsorption et la dans l'élimination du Rouge Congo. $C_0=25 \text{ mg/l}$; $m=0.1 \text{ g}$; $V=1 \text{ litre}$; $\text{pH}=4$

III-Détermination du temps d'équilibre de l'adsorption du Rouge Congo

Afin de modéliser la cinétique de la dégradation photocatalytique du rouge Congo, il est impératif d'écarté le phénomène d'adsorption lors des essais de la dégradation du colorant. Pour cela il est indispensable de déterminer le temps d'équilibre du colorant sur le matériau photocatalytique et d'étudier la cinétique de la photocatalyse dans les temps au-delà du temps d'équilibre.

Pour cette raison on a mené une série d'expérience afin de déterminer le temps d'équilibre du colorant sur le matériau photocatalytique. Les résultats obtenus sont montré dans la figure 4.

D'après cette figure nous constatons que le temps d'équilibre de l'adsorption est de 285 min. A ce temps la capacité d'adsorption calculée est de 217 mg/g.

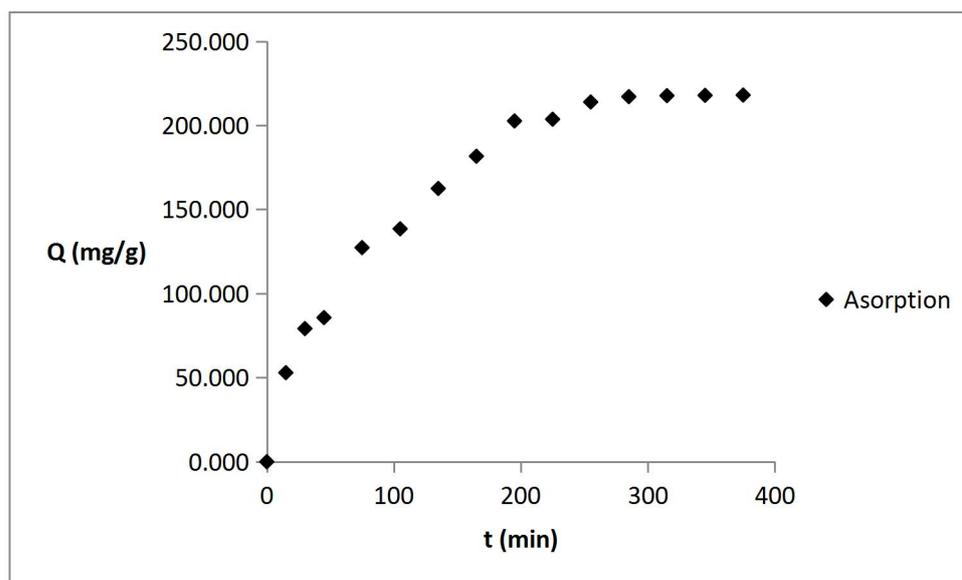


Figure (III-4): Adsorption du Rouge Congo sur CuO/zeolite

$C_0=25$ mg/l, $m=0.1$ g ; $V=1$ litre ; $pH=4$

IV-La cinétique de dégradation du Rouge Congo par photocatalyse

Lors de cette étude, on a laissé la solution en contact avec le photocatalyseur pendant 285 min à l'obscurité puis on a met les lampes en marche. L'instant d'allumage des lampes est considéré comme le temps zéro dans l'étude de la cinétique

de la photocatalyse.

Les concentrations initiales utilisés dans cette partie d'étude sont :25 ; 35 et 45 mg/l.

Les masses du photo-catalyseur utilisés sont $m= 0.05$; 0.1 et 0.13 g qui correspondent aux doses du photo-catalyseur 50 ; 100 et 130 mg/l.

Les résultats obtenus sont montrés dans les figures 5, 6 et 7.

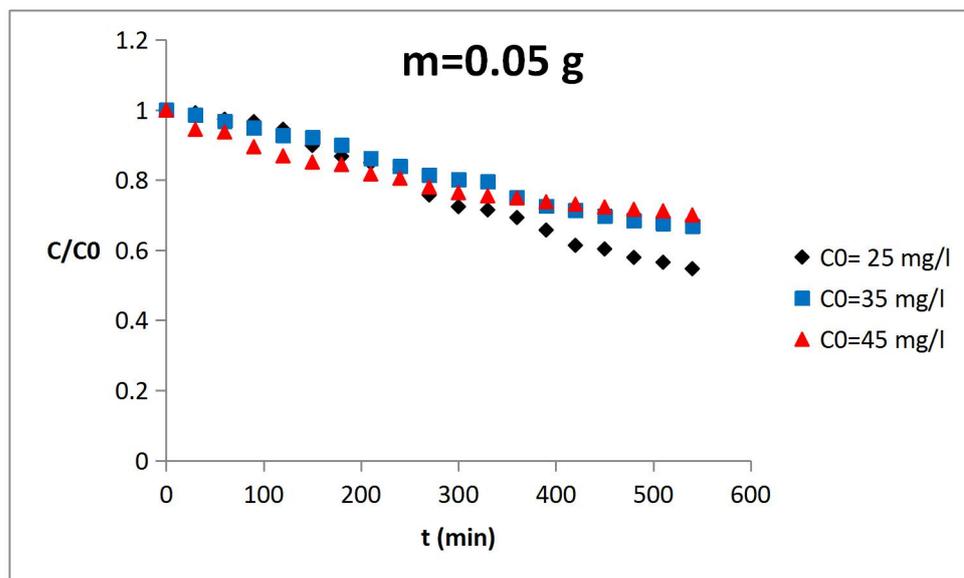


Figure (III-5): La cinétique de dégradation du Rouge Congo par photocatalyse
 $m=0.05$ g ; $V=1$ litre ; $pH=4$; $W=150$ watts

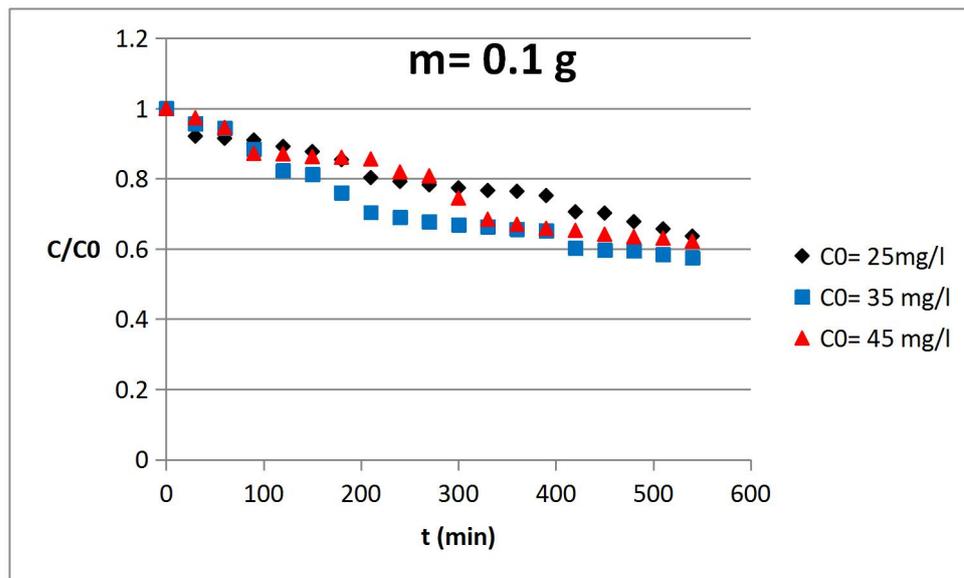


Figure (III-5): La cinétique de dégradation du Rouge Congo par photocatalyse

$m=0.1$ g ; $V=1$ litre ; $pH=4$; $W=150$ watts

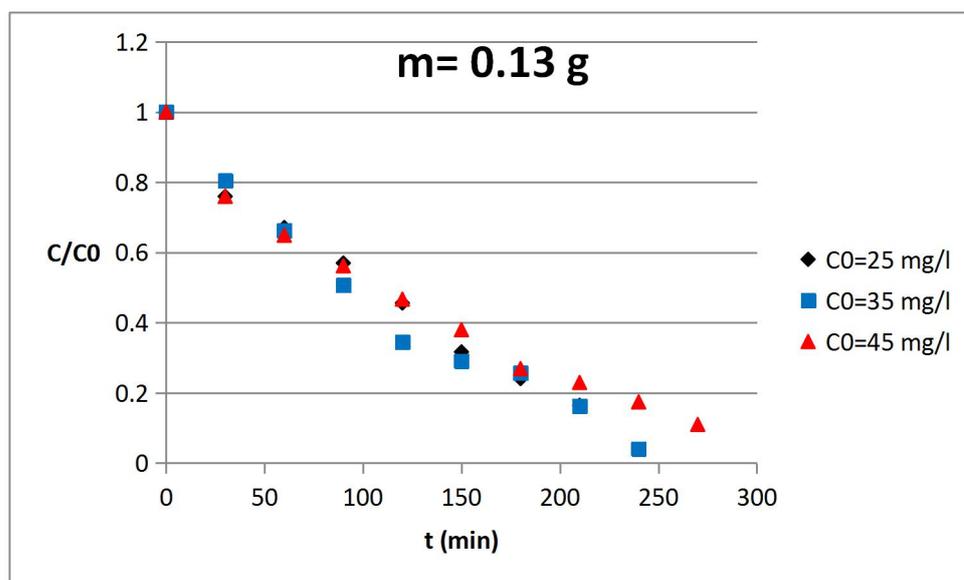


Figure (III-6): La cinétique de dégradation du Rouge Congo par photocatalyse

$m=0.13$ g ; $V=1$ litre ; $pH=4$; $W=150$ watts.

D'après ces figures nous remarquons que la vitesse de dégradation du colorant est inversement proportionnel à la concentration initiale du soluté et proportionnel à la masse du photo-catalyseur. Ce résultat peut être expliqué par :

Lorsque la concentration initiale du colorant est importante, il y a une perte des

photons lors du passage du faisceau lumineux vers le semi-conducteur. Par conséquent, le nombre du couple (électron trou) obtenu est réduit. Par contre, lorsque la masse du photo-catalyseur augmente pour une concentration initiale constante du colorant, le nombre du couple (électron-trou) obtenu sera important. De ce fait, le nombre de site actifs disponible dans le matériau augmente.

* **Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood**

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

$$V = \frac{-dC}{dt} = k C$$

D'où

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

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

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

t est le temps de la réaction (min).

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

$$\ln(C/C_0) = - k . t$$

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

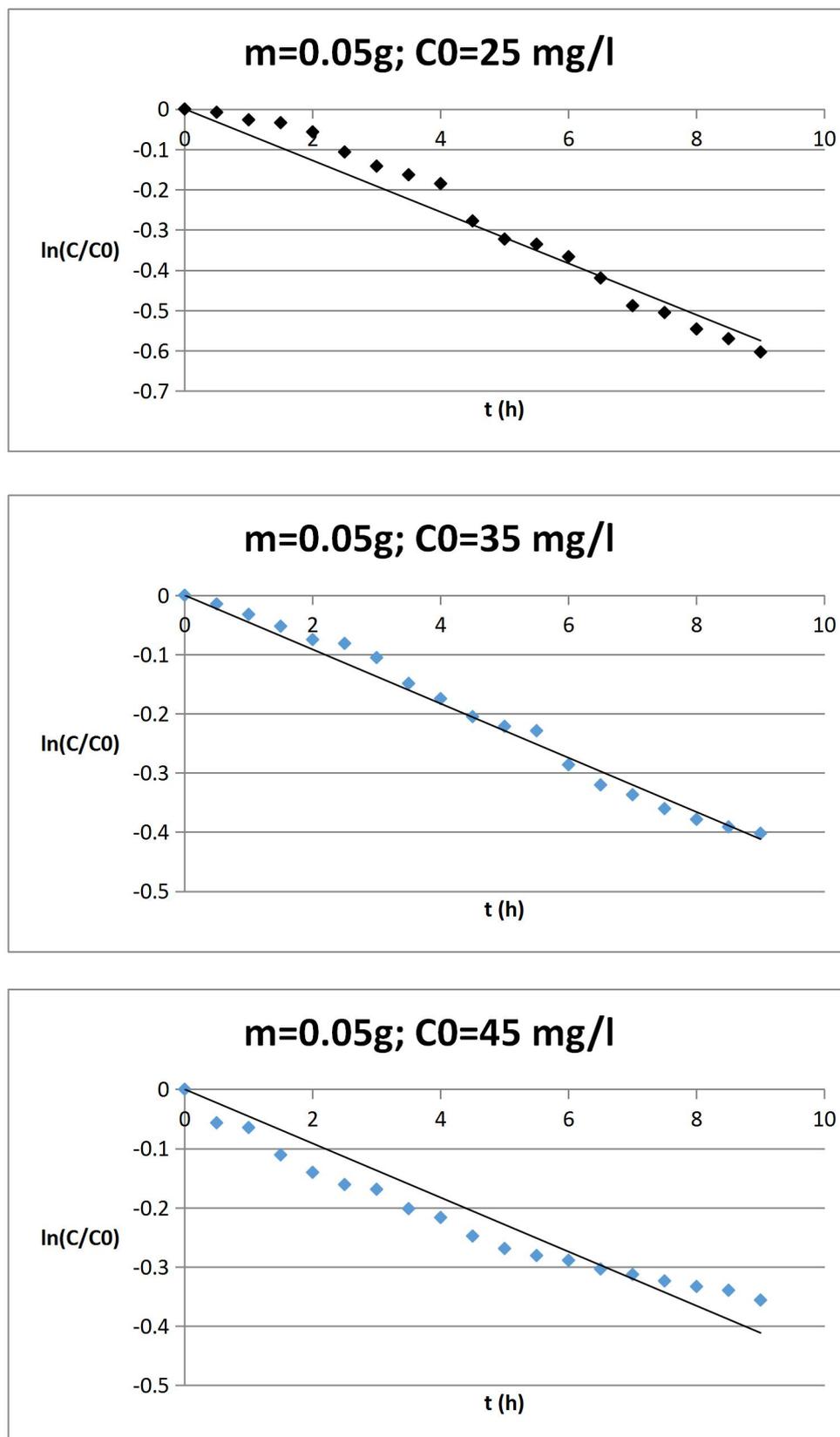


Figure (III-7): La cinétique de premier ordre de dégradation du Rouge Congo

$m=0.05g$; $V=1 \text{ litre}$; $pH=4$; $W=150 \text{ watts}$.

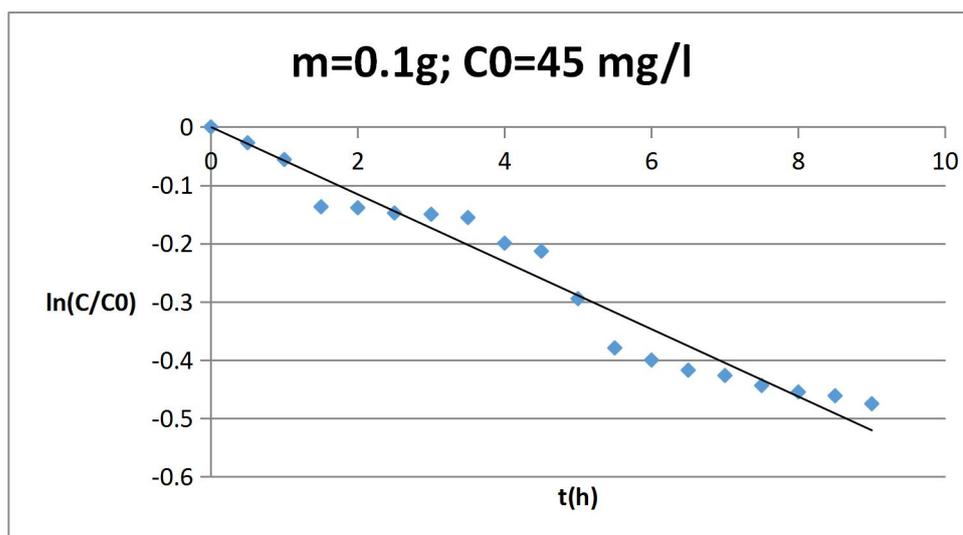
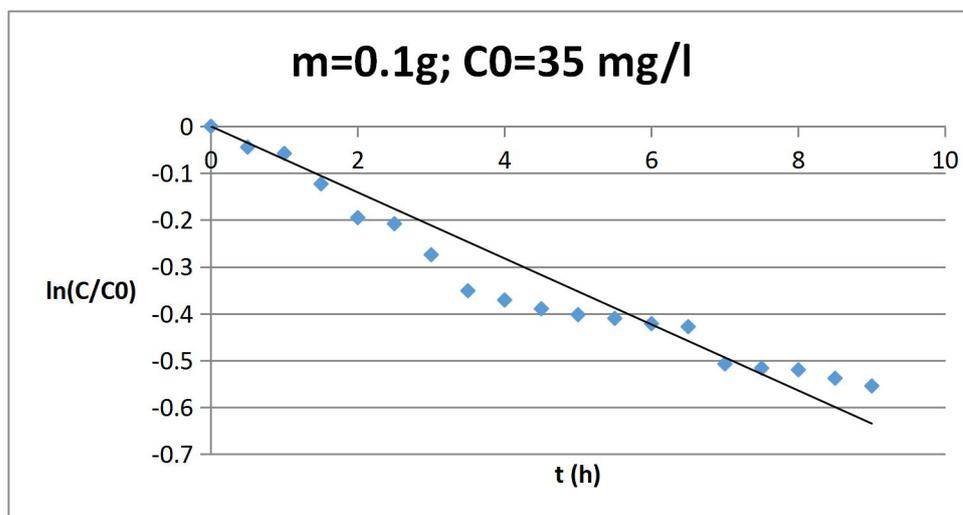
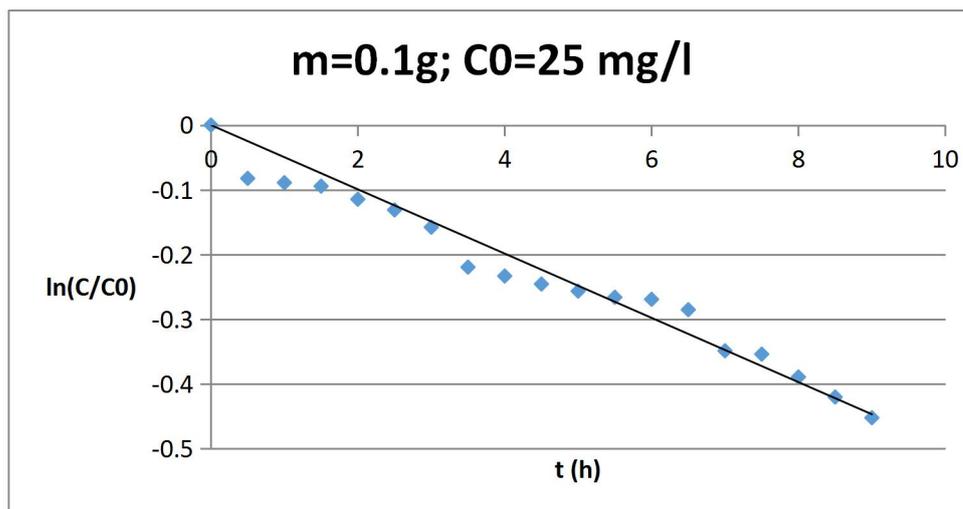


Figure (III-8): La cinétique de premier ordre de dégradation du Rouge Congo

$m=0.1g ; V=1 \text{ litre} ; \text{pH}=4 ; W=150 \text{ watts}.$

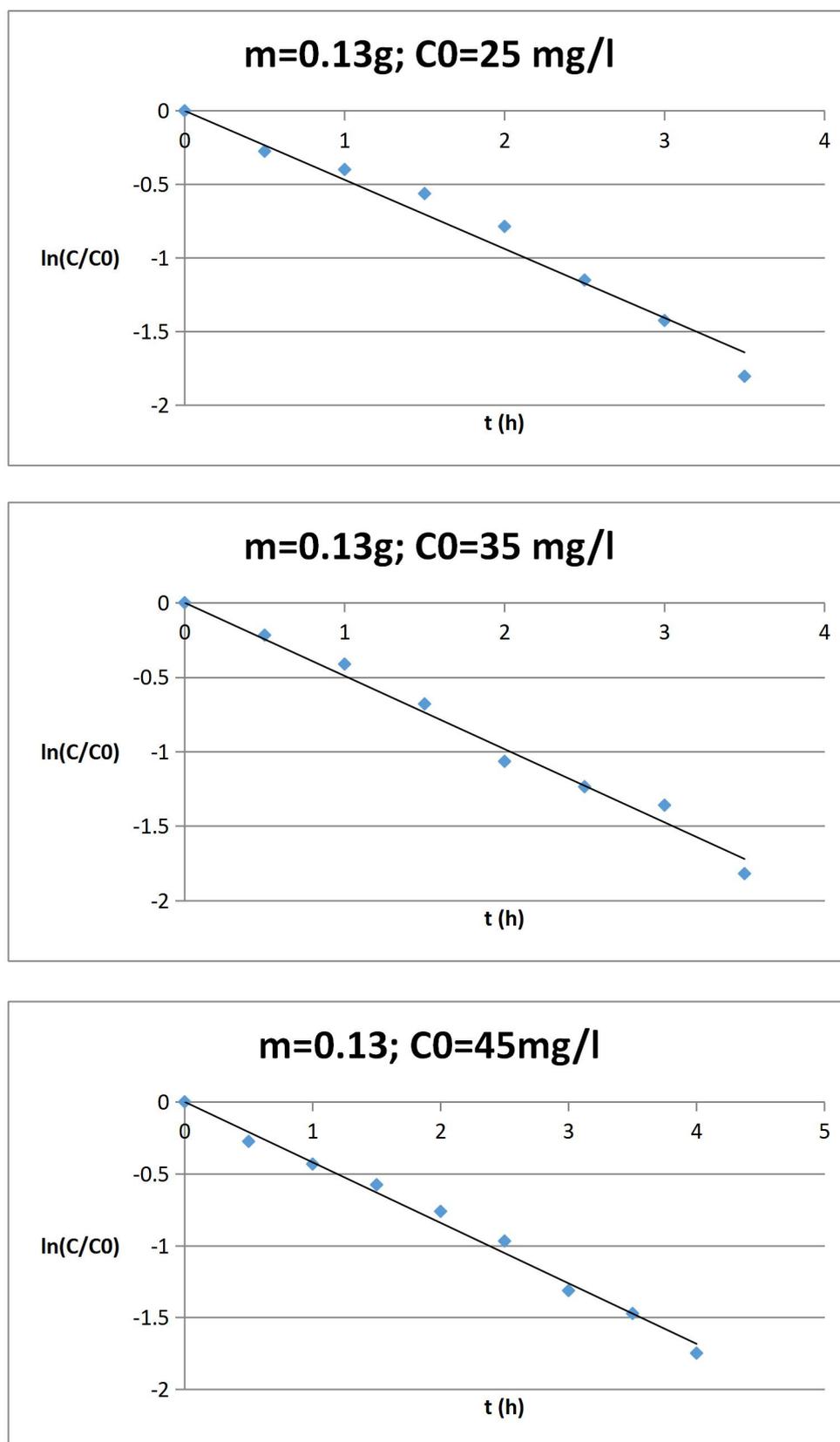


Figure (III-9): La cinétique de premier ordre de dégradation du Rouge Congo

$m=0.13g ; V=1 \text{ litre} ; \text{pH}=4 ; W=150 \text{ watts.}$

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

Tableau n°1 : Les constantes cinétiques de la dégradation du Rouge Congo

C0 (mg/l)	m (g)	K (min ⁻¹)
25	0.05	0.063
35	0.05	0.045
45	0.05	0.045
25	0.1	0.049
35	0.1	0.070
45	0.1	0.057
25	0.13	0.469
35	0.13	0,491
45	0.13	0.420

Conclusion générale
Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a pour objectif d'étudier l'activité photocatalytique de Zéolite supporté à CuO sur l'élimination d'un colorant acide.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance du procédé photocatalytique de photo-dégradation du Rouge Congo par CuO/Zéolite.

Les résultats obtenus ont permis de tirer quelques conclusions suivantes:

-Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la structure de zéolite et le photo-catalyseur et leurs fonctions chimiques ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

-La photo dégradation du Rouge Congo par CuO/Zéolite est très intéressante car elle donne des résultats encourageants.

-L'étude de la photo-dégradation à des différentes concentrations permet de conclure que les faibles concentrations donnent de meilleurs taux d'élimination.

-L'étude de la photo-dégradation à des masses du photocatalyseur différents permet de conclure que les grandes masses donnent de meilleur taux d'élimination.

-Le milieu acide donne des résultats de photo-dégradation intéressants surtout $\text{pH}=4$.

-La masse idéale de CuO/Zéolite est 0,13 g.

-Le pourcentage important d'élimination est observé est 83,52 %.

-La vitesse d'élimination du colorant est plus rapide dans le cas de la photocatalyse que dans la photolyse et l'adsorption.

-La photocatalyse est efficace comme méthode de dégradation des colorants, avec un système CuO/Zéolite/UV.

-La cinétique de dégradation photocatalytique du Rouge Congo a montré que la vitesse de dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante.

-Le catalyseur supporté sur la Zéolite présente une activité photocatalytique plus intéressante. La Zéolite augmente le pouvoir d'adsorption de CuO et par conséquent l'activité catalytique.

La photocatalyse est une réelle technologie de décomposition détruit les composés polluants au lieu de les transformer, la transformation génère généralement comme des sous produits CO_2 et de l'eau. La photocatalyse pourrait être une technique adéquate pour dégrader et minéraliser à température ambiante le Rouge Congo.

Ce travail se voulait une source importante d'information concernant la photo dégradation d'un colorant, le traitement thermique du Zéolite avec l'ajout CuO avec des concentrations respectivement 25,35,45 ppm dans des meilleurs résultats de dégradation du colorant du Rouge Congo.

1. **Huchon R.**, Activité photocatalytique de catalyseur déposé sur différents support (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, 2006.
2. **Fdil F.**, Étude de la dégradation des herbicides chlorophenoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Application environnementales, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
3. **Yang L P, Liu Z Y.**, Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy "Energy conversion and Management 48", 2007.
4. **Chaplins Y.**, Oxydation photocatalytique des composés organique volatils, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2000.
5. **Clément D, Raymonde D.**, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, 1978.
6. **Shriver A, Trad André pousse et J Fisher.**, Chimie inorganique, Université Deboeck, 1993.
7. **Korotcenkov G.**, Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice, Materials Science and Engineering, Journal Article B:1, 2007.
8. **Tropis C.**, Analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III-Parl Sabatier, 2009.
9. **Moseley P T.**, B C T: Solid states gas sensors, Book, 1987.
10. **Jayaraj M K et al.**, Bull Mater Sci 25, 3, 2002.
11. **Nagase K, Zheng Y, Kodama Y, Kakuta.**, Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O, Journal of catalysis 187, 1999.
12. **Wu H, Lin D, Pan W.**, Fabrication assembly and electrical characterization of CuO nanofibres, Applied physics Letters 89, 2006.
13. **Jammi S, Skthivel S, Rout L, Mukherjee T, Mondal S, Mitra R, Saha P, and punnyamurthy T.**, CuO nanoparticules catalyzed C-N, C-O, and C-S crass-coupling réactions, scope and mechanism, Journal of organic chemistry 74, 2009.
14. **Kidwai M, Bhardwa J S.**, Arylation reactions catalyzed by CuO-nanoparticules under ligand free conditions, Beilstein, Journal of organic chemistry, 2010.
15. **Berrera C E, Mendez V J et al.**, Silicia-copper oxide composite thin films as solar selective coatings prepared by dipping sol-gel, Research letters in Materials Science, 2008.
16. **Nogase K, Zhang Y, Kodama Y and Kakuta J.**, Dynamic study of the oxidation state of copper in the course of carbon monoxide oxidation over powdered CuO and Cu₂O, Journal of catalysis, 1999.
17. **Liao L, Zhang Z, Yan B et al.**, Multifunctional CuO nanowires diveces:p-type field effect transistors and selective CO gassen-sors, Nanotechnology 20, 2009.
18. **Behera R, Roy G S.**, Characterization of copper oxide nanocrystal by TEM.XRD and FTIR, Rechercher 4(12) ISSN:1553-9865, 2012.
19. **Dadoo D.**, Production et application des nanostructures d'oxyde de cuivre, Thèse de doctorat, Université de Trento-Italie, 2010.

20. **Sabbarghi S et al.**, Effect of temperature and time on morphology of CuO nanoparticle during synthesis in *J.Nana Dimers* 3(1), ISSN: 2008-8868, 2012.
21. **National institute of technologie.**, Synthesis and characterization of CuO/Graphene oxide composite.
22. **Grangxiano et al.**, Ultra sonochemical-Assisted synthesis of CuO nanorods with high.
23. [Fr.wikipedia.org/wiki/zéolithe](http://fr.wikipedia.org/wiki/zéolithe).
24. **Scott M, Auerbach, Kathleen A, Carrado, Prabier K Dutta.**, Handbook of zeolite science and technology.
25. Fiche produit zéolite (no CAs 1318-20-1) Zéolites, Dominique PLEE, Technique de l'ingénieur, 10 sept 2003.
26. **Joel Ignasse**, Transformer l'électricité en gaz, *Science et Avenir*, 08/01/2014.
27. **Abdelwahab N A, Helaly F M.**, Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ Coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan, *Journal of industrial and Engineering chemistry* 50, 2017.
28. **Nikfar S, Jaberidoost M.**, Dyes and colorants A2-Wescler, Philip, In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Academic press, Oxford 2014.
29. **Mckay G, Ranprasad G, Mowli P.**, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials, *Water Research* 21, 1987.
30. **Hammami S, Bellakhal N, Oturan N, Oturan M A, Dachraoui M.**, Degradation of Acide Orange 7 by electrochemically generated ·OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study, *Chemosphere* 73(5), 2008.
31. **Djaradi N, Arab L.**, Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂, Mémoire de master, Université de Bejaia, 2017.
32. **Bencherai H, Boumendjel G.**, Étude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolite, université de Bejaia, 2013.
33. **Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, Maryam Karimi-Shamsabadi.**, Decolorization of a binary azo dyes mixture using CuO incorporated nanozeolite-X as a heterogeneous catalyst under solar irradiation, *Chemical Engineering Journal* 228, 2013.

Résumé

Résumé

Résumé

La pollution des eaux ,accidentellement ou volontairement , par certains produits chimiques d'origine industriels(hydrocarbures, phénols , colorants)ou agricoles (pesticides , engrais) constituent une source de dégradation de l'environnement et suscitent à leurs actuel un intérêt particulier à l'échelle internationale ,parmi les procédés d'élimination de ces polluants, la photo catalyse d'oxydation à température ambiante que représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollutions des milieux aquifères, car ils peuvent oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques et économe d'énergie avec un coup d'investissement et de fonctionnement modeste par une efficacité notable.

Ce procédé a été porté pour la dégradation de polluant Rouge Congo présent dans une solution aqueuse à différentes concentrations (25, 35,45) ppm en présence d'une photo catalyseur CuO/Zéolithe (0,05 ; 0,1 ; 0 ,13) g

L'activité du photo catalyseur comme une photo catalytique liée à certains nombres de facteurs qui présentent une influence sur ce dernier

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

Les résultats obtenues présentent une bonne dégradation de colorant et que le meilleur taux de dégradation est obtenu avec un milieu acide pH=4 et avec une teneur de masse m=0,13g et à une température T=25°C

L'application du model cinétique Langmuir Hinshelwood montre que la dégradation du Rouge Congo suit parfaitement une cinétique d'ordre 1.

Mots clés:Pollution, photo-dégradation, zéolithes, CuO, UV-visible, colorants.

Liste des abréviations