

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème

**Dégradation du Bleu de Méthylène par oxydation
avancée
(Utilisation de l'oxyde de plomb comme photocatalyseur)**

Présenté par Khemmel Chahrazad

Soutenu publiquement le 30/09/2020 devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| ▪ Dilmi Abdelkader (MCB) | Président –UBBA |
| ▪ Boubatra Mustapha (MCB) | Rapporteur- UBBA |
| ▪ Saiad Amira (MCB) | Examinatrice- UBBA |

Année universitaire : 2019-2020



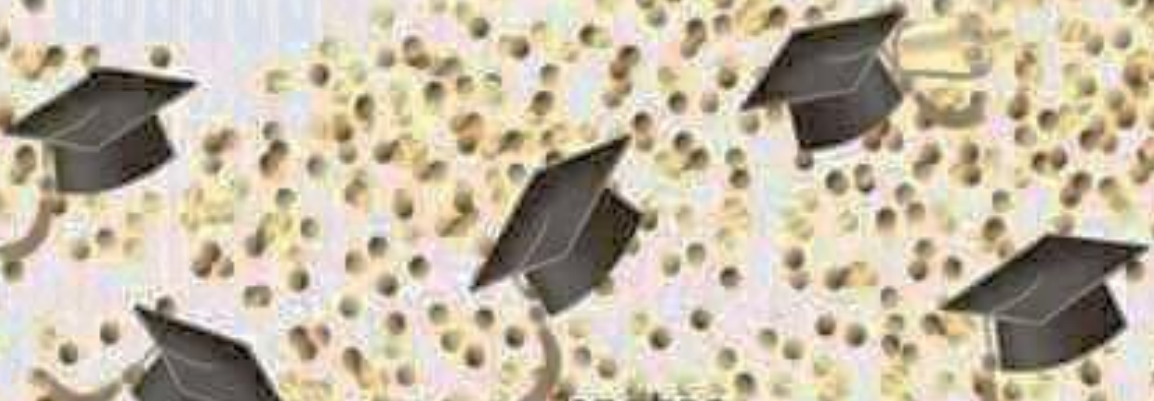
Remerciements

Avant toute chose, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens tout d'abord à remercier profondément mon encadreur "**Dr. Boubatra Mustapha** " qui m'a encouragé et soutenu tout au long de ce travail. Ses conseils m'ont été d'un précieux secours. La pleine confiance qu'il m'a accordée m'a permis d'élaborer ce mémoire propre à mes aspirations.

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.

Enfin, Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.





Dédicace

JE DÉDIE CE MÉMOIRE À MON CHER PÈRE, QUE
DIEU AIT PITIÉ DE LUI ET MA TRÈS CHÈRE MÈRE
POUR TOUS SES SACRIFICES ET SON SOUTIEN
MORAL DURANT MES ÉTUDES ;

QUE CETTE RÉUSSITE SOIT POUR ELLE
TÉMOIGNAGE DE MA PROFONDE AFFECTION ET MA
RECONNAISSANCE ÉTERNELLE,

À MES CHERES SŒURS

À TOUS MES AMIS

Sommaire

Liste des abréviations	5
Liste des figures	7
Liste des tableaux	8
Introduction générale.....	9
Chapitre I : Etude bibliographique	13
I.1. Les polluants organiques en milieu aqueux	13
I.1.1. Définition du colorant	13
I.1.1.2. Classification des colorants.....	14
I.1.2. Les effluents pharmaceutiques	15
I.1.2.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques	15
I.1.2. Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux	16
I.2.1. La coagulation-floculation	16
I.2.2. Filtration sur membrane	17
I.2.3. L'échange d'ions.....	17
I.2.4. Flottation	17
I.2.5. L'adsorption	17
I.2.6. Réaction de fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	18
I.2.7. L'ozonation (O_3).....	18
I.2.8. La peroxydation (H_2O_2/O_3).....	18
I.3.1. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H_2O_2).....	19
I.3.2. Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène ($TiO_2/UV/H_2O_2$).....	19
I.3.3. Photolyse de l'ozone (UV/O_3).....	19
I.3.4. Procédé ($UV/H_2O_2/O_3$)	20
I.3.5. Procédé de photo-Fenton ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$)	20
I.4.1. Définition	20
I.4.2. Principe de la photocatalyse.....	21
I.4.3. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo catalytique	21
I.5.4. Avantages de la Photocatalyse.....	24
Méthodes et matériel	25
II.1. Matériel et produits utilisés	25
II.2. Préparation de la solution	26
II.3. Les produits utilisés	27
II.4. Principe de la spectrophotométrie ($UV/Visible$)	27
II-5- Le monoxyde de plomb	28

II-5-1- Méthodes d'élaboration de l'oxyde de plomb	31
II-6- Principe d'électrodéposition des oxydes métalliques	31
II-7 Electrodeposition des couches minces d'oxyde de plomb	31
II-8- Utilisation de l'oxyde de plomb.....	32
II-9- La photocatalyse	32
II-10-Les colorant.....	33
II-10-1- Définition des colorants.....	33
II-10-2-Classification des colorants	35
II-10-3-Classification chimique	35
II-10-3-1- Les colorants azoïques	35
II-10-3-2- Les Colorants anthraquinoniques	36
II-10-3-3- Les colorants indigoïdes.....	36
II-10-3-4- Les colorants xanthènes	37
II-10-3-5- Les phtalocyanines	37
II-10-3-6- Les colorants nitrés et nitrosés	38
II-10-3-7-. Les colorants triphénylméthanes.....	38
II-11- Classification tinctoriale	38
II-12- Colorants étudiés.....	39
II-12-1- Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et du méthyle orange.....	39
II-12-1- 1- Le bleu de méthylène	39
II.1.2.Caractérisation physico-chimique des échantillons.....	41
II.1.2.a.Spectroscopie infrarouge de BM	41
II.1.2.b.Spectroscopie infrarouge de dioxyde de titane avant adsorption	41
II.1.2.c.Spectroscopie infrarouge de résine avant adsorption	42
II.1.2.Les réactifs utilisés	42
II.3. Démarche expérimentales.....	42
II.3.2.La photocatalyse	42
III.2.Effet photocatalytique de dioxyde de titane sur parahydroquinone.....	44
III.3. Effet de couplage photocatalyse / adsorption dans l'élimination de parahydroquinone. 44	
III.3.1.Les constantes cinétiques de dégradation de BM par (TiO ₂ /UV) et résine/TiO ₂ /UV). 45	
III.3.2.Effet de la concentration initiale sur l'élimination de parahydroquinone.....	47
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	51
RÉSUMÉ.....	56

Liste des abréviations

AB	Acide Benzoïque
BDD	Diamant Dopé au Bore
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
cm	Centimètre
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Total
2,4-D	Acide 2,4-Dichlorophenoxyacétique
DAD	Détecteur à Barrette de Diode
DDT	Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DL ₅₀	Dose Létale 50
DT ₅₀	Temps de Demi-vie
e ⁻	Électron
ESH	Electrode Standard d'Hydrogène
h	Heure
h ⁺	Trous positifs
I	Intensité du courant
k _{app}	Constantes de vitesse apparentes
k _{abs}	Constantes de vitesse absolue
KW	Kilowatt
L	Litre
mA	Milliampère

min	Minute
mL	Millilitre
Mol.L ⁻¹	Mmole / Litre
mm	Millimètre
Mol ⁻¹ LS ⁻¹	Litre / Mole seconde
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
POPs	Polluants Organiques Persistants
Pt	Platine
s	Seconde
t	Temps d'électrolyse
t _R	Temps de Rétention
UV	Ultra Violet
V	Volte
W	Watt

Liste des figures

Chapitre I

Figure.I.1.Voies d'introduction de résidus du Diclofénac et de l'Ibuprofène dans l'eau

FigureI-2.Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi conducteur

Figure I-3 : Structure anatase et rutile du TiO_2

Figure II.1 : Préparation de la solution du Bleu de méthylène

Chapitre II

Figure II-2 : Structure tétragonale de αPbO

Figure II-3: Structure orthorhombique de βPbO

Figure II-4 : Les deux phases de l'oxyde de plomb PbO

Figure II-5 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse

Figure II-6 : Domaine d'absorption de quelques colorants

Figure II-7: Structure d'un colorant azoïque

Figure II-8: Structure d'un colorant anthraquinonique

Figure II-9: Structure d'un colorant indigoïde

Figure II-10 : Structure d'un colorant xanthène

Figure II-11: Structure d'un colorant phtalocyanine

Figure II-12: Structure d'un colorant nitré

Figure II-13: Structure d'un colorant triphénylméthane

Chapitre II

Figure.III-1 : Représentation graphique de la dégradation photocatalytique de Bleu de méthylène

Figure.III-2 : Fit linéaire de la cinétique de dégradation de BM par (PbO/UV) à différentes concentrations.

Figure.III-3 : Fit linéaire de la cinétique de dégradation de BM par (PbO/UV) à différentes concentrations.

Figure.III-4 : Représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'élimination de Bleu de méthylène.

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II-1 : Les principales caractéristiques cristallochimiques de monoxyde plomb PbO

Tableau II-2: Principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissante

Tableau II-3 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Tableau II-4 : Les propriétés physico-chimiques du BM

Chapitre III

Tableau.III-1 : Les paramètres cinétiques de dégradation photocatalytique de BM

Introduction générale

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle La forte croissance démographique et l'industrialisation intensive qu'a connue notre planète au siècle dernier a été d'une ampleur sans précédent, cette très forte augmentation du nombre d'utilisateurs des ressources communes, de production et de consommation a conduit à ce que nous ressentions ainsi que a l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites bio-récalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [1].

La pollution des eaux est définie comme la dégradation d'un milieu naturel par introduction d'un polluant [2]. Les sources de pollution de l'eau sont de plus en plus nombreuses et diverses (pollutions domestique, urbaines, industrielles et agricoles). Elles peuvent concerner les eaux superficielles (rivières, lacs) et les eaux souterraines [3].

Les rejets des industries textiles et pharmaceutiques font parties des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par des fortes colorations, de fortes variations de pH et de biotoxicité accrue à l'égard des bactéries. La santé des êtres vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance est très exposée à des malformations, et la probabilité d'être atteint par les maladies incurables telles que le cancer [4].

De nos jours, la protection de l'environnement est un problème majeur pour l'humanité. Un volet important et vital concerne la préservation des ressources en eau, en effet ces dernières sont menacées par une pollution diffuse et multiforme aggravée par le progrès dans le bien être de l'homme, une industrialisation sauvage et une démographie galopante.

Des nombreux procédés physiques et chimiques ont été largement utilisés pour éliminer les polluants des eaux usées à des concentrations élevées. Parmi ces processus sont : la coagulation, la flottation, filtration sur membrane et l'échange d'ions.

Procédé d'oxydation photocatalytique, est basé sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux OH^\cdot , qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux par soit des couplages d'oxydant avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) soit pour photocatalyse (TiO_2/UV) [2].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés d'évaluer l'efficacité d'élimination du Bleu de méthylène (BM), nous avons testé le procédé de photo-catalyse sur oxyde métallique comme l'oxyde de plomb (PbO)

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Introduction générale

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorant textile et les effluent de l'industrie, puis les méthodes de traitement des eaux usées et finalement un bref rappel sur le procédé photocatalyse.

Le protocole opératoire, les méthodes d'analyse employée ainsi que la caractérisation du matériau font l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre, est réservé à la présentation des résultats de recherche bibliographiques sur la cinétique de dégradation photocatalytique du colorant sur les différents semi-conducteurs étudiés (Résine, dioxyde de titane et le mélange de résine plus dioxyde de titane).

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de ces études.

Les colorants organiques synthétiques sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (automobile, chimie, papeterie, textile, etc.). Ils sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de potentiel d'hydrogène, pH en sigles, de fortes demandes chimiques en molécules d'oxygène, DCO en sigles, et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries.

Les rejets chargés de ces colorants posent deux problèmes majeurs, à savoir:

- (1) le problème esthétique; et,
- (2) le problème de santé publique.

Du point de vue esthétique, les colorants organiques synthétiques donnent des couleurs diverses dans les eaux où ils sont déversés.

Des études ont montré que, lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer ; si bien que le problème de pollution est déplacé plutôt que de le supprimer.

L'évacuation directe des colorants organiques synthétiques dans le milieu naturel constitue une source importante de pollution, pouvant conduire à l'eutrophisation, à la perturbation de la vie aquatique et à l'accumulation de substances toxiques résultant de leur transformation chimique ou biochimique.

La résolution des problèmes de pollution des eaux comporte actuellement une approche multidisciplinaire dans laquelle les qualités des eaux dépendent des exigences de l'agriculture, de l'urbanisme, des loisirs, des industries de transformation, de la croissance démographique, etc..

On a mis en place progressivement une réglementation de plus en plus rigoureuse. Celle-ci contraint les différents acteurs de pollution à réduire significativement les concentrations des polluants rejetés, soit par l'adoption des techniques de dépollution des eaux résiduaires, urbaines et industrielles avant de les rejeter dans le milieu naturel, soit par la mise en place de technologies propres.

S'agissant des techniques de dépollution, les systèmes classiques d'épuration des eaux, qui sont pour la plupart des traitements biologiques, de la floculation, de la filtration, etc., s'avèrent inefficaces pour dégrader totalement certains polluants des eaux usées.

C'est ainsi que des recherches ont été entreprises pour mettre au point des méthodes nouvelles et perfectionnées de traitement des eaux polluées et pour mieux connaître les effets, à court terme et long terme, de ces eaux sur l'homme, les animaux et les écosystèmes.

Les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec les procédés d'oxydation avancée, POA en sigles. Ces derniers associent la lumière ultraviolette et/ ou un catalyseur (cations ferreux ou molécules de dioxyde de titane) à des oxydants forts comme les molécules de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour produire « *in situ* » des espèces radicalaires de très forts potentiels d'oxydation, notamment les radicaux hydroxyles ($HO\bullet$). Ces derniers oxydent une large gamme de polluants organiques de manière rapide et non-sélective.

Qu'on soit en catalyse homogène, tels que dans les cas du couplage des molécules de peroxyde d'hydrogène avec les rayons ultraviolets, du procédé « *Fenton* » ou du processus « *photo-Fenton* » ou en catalyse hétérogène, par exemple le cas des particules de dioxyde de titane en suspension dans une solution sous photons ultraviolets, tous ces procédés ont montré une bonne capacité à dégrader une large gamme de composés organiques. Tous présentent aussi l'avantage de détruire des polluants sans les transférer vers une autre phase.

La présente étude se limite à suivre la décoloration des solutions aqueuses des molécules d'acide orange 10 en fonction du temps.

Plus précisément, elle vise à comparer les performances du procédé « *Fenton* » et du processus « *photo-Fenton* » en ce qui concerne la dégradation des molécules d'acide orange 10.

Le procédé « *Fenton* » et le processus « *photo-Fenton* » sont basés sur l'attaque des colorants organiques synthétiques par des entités radicalaires oxydantes et non-sélectives, appelés « radicaux hydroxyles ».

Ces radicaux peuvent être générés par les réactifs de « *Fenton* » (cations ferreux Fe^{2+} /molécules de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) qui ont fait l'objet de nombreuses études pour faire disparaître les matières organiques dans les eaux de boisson, dans les rejets d'explosifs, dans les rejets industriels et agricoles ainsi que dans le traitement des sols pollués.

Outre l'introduction et les conclusions, ce travail comprend trois chapitres, en l'occurrence :

- (1) la revue de la littérature en rapport avec la présente étude ;
- (2) l'aspect expérimental ; ainsi que,
- (3) les résultats suivis de la discussion.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les polluants organiques en milieux aqueux

I.1.1. Définition du colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [3]. Structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène ... etc.) [4].

- **Groupements chromophores**

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons π et / ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes [5 ; 6].

- **Groupements auxochromes**

Ce sont généralement des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur [5]. Ces groupes peuvent être :

-Forts : c'est le cas des groupes « amino » (-NH₂) « hydroxyde » (-OH) qui développent fortement les couleurs.

-Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » (-SO₃H) et « carboxyliques » (-COOH) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise [7 ; 8].

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans « le Coloure Index » [9] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7) [10].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements [11].

I.1.1.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [12]:

a. Origine naturelle :

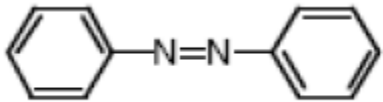
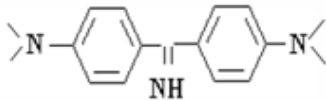
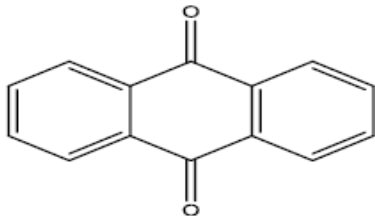
- **végétale** : indigo, garance, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...
- **animale** : cochenille, kernès, pourpre,...
- **minérale** : oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite, ...

b. Origine synthétique :

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [13].

- **Exemple de quelque classe du colorant synthétique**

Tableau. I .1. Classification du colorant synthétique.

Caractéristiques des colorants	structures
<p>Les colorants azoïques</p> <p>Les colorants azoïques sont caractérisé par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [14,15].</p>	
<p>Les colorants polyméthiniques</p> <p>Un exemple important de colorant polyméthiniques pour lequel le groupe chromophore est (CH=) ou (-CR=) est le jaune 11 dont la formule est la suivante [16]</p>	
<p>Les colorants anthraquinoniques</p> <p>La formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.</p> <p>La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [16].</p>	

I.1.2. Les effluents pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes [17].

I.1.2.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [18].

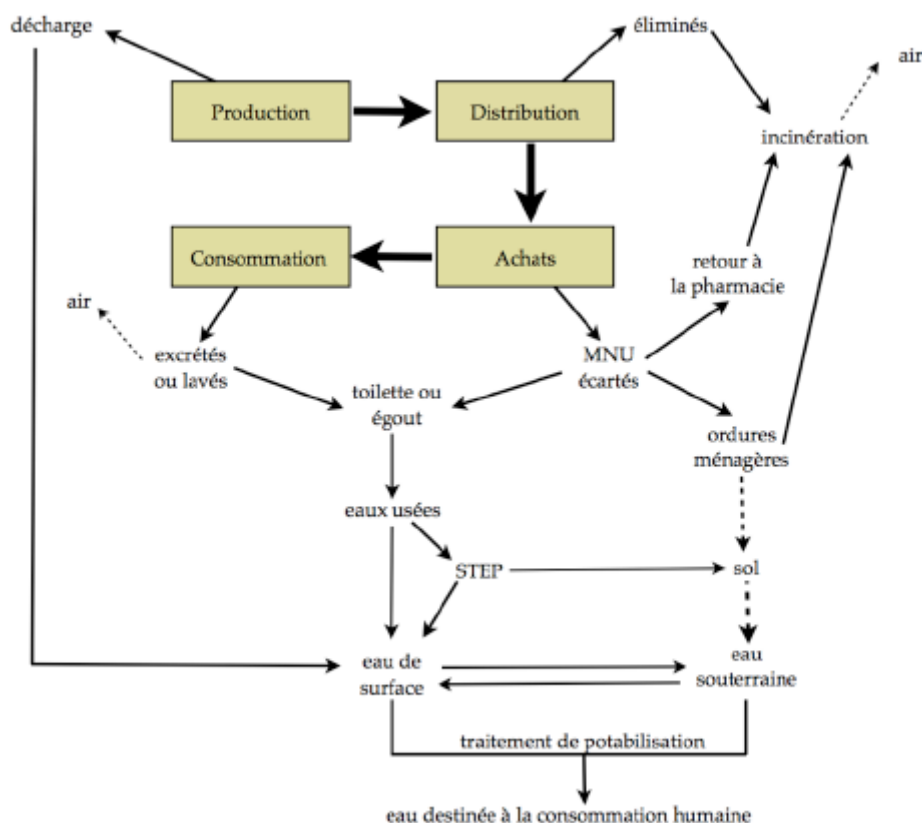


Figure.I.1.Voies d'introduction de résidus du Diclofénac et de l'Ibuprofène dans l'eau [19].

I.1.2.Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux

De nombreuses classes pharmaceutiques telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des normolipémiants, des antihypertenseurs, des B-bloquants, des agents de contraste ou des antiépileptiques sont retrouvées dans les eaux.

D'une manière générale, les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'un composé à l'autre, mais également d'un site à l'autre [20].

I.2.Traitement des effluents aqueux par les procédés physico-chimiques

I.2.1. La coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires [21].

I.2.2. Filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire.

Dans le cas de la filtration sur membrane, qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [22].

I.2.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions).

Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs. Le procédé d'échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants et des ions métalliques [23, 24].

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH [25].

I.2.4. Flottation

Lin et Lo (1996) ont reporté dans leur étude, une méthode simple et efficace, représentée par la technique de flottation, appliquée sur la décoloration des effluents colorés. La création de la mousse par addition d'un surfactant aux effluents à traiter et l'introduction de l'air comprimé dans le procédé de traitement a donné, après quelques minutes, un taux de décoloration égale à 90 % et une réduction de DCO voisine de 40 %. Les colorants récupérés dans la mousse sont ensuite extraits avec un solvant approprié. Le colorant, le solvant et le surfactant sont réutilisés après recyclage de ceux-ci [22].

I.2.5. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs

présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différents et le prix relativement élevé des matériaux. Les biosorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux [26].

I.2.6. Réaction de fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

La réaction de Fenton a été découverte pour la première fois par H.J.H. Fenton en 1894. Il avait décrit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [27].

Les micropolluants organiques, notamment les colorants synthétiques, sont ensuite oxydés par le radical hydroxyle selon une cascade réactionnelle complexe. Les principaux paramètres déterminant la réaction d'élimination d'un micropolluant sont bien connus : temps de contact, température, concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer et le pH [28].

I.2.7. L'ozonation (O_3)

L'ozone, oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [29]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à la maintenance, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [30, 31].

I.2.8. La peroxonation (H_2O_2/O_3)

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production du radical hydroxyle. Ce système combiné est plus efficace que l'ozonation seule. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un régime cinétique lent. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [Eq. I.1] [32].



I.3.Traitement des effluents aqueux par les procédés d'oxydation avancée (POA)

I.3.1.Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Le procédé UV/H₂O₂ se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles [Eq.I.2] qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations [Eq. I.3 – I.4] [33].



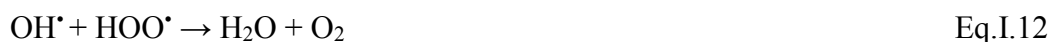
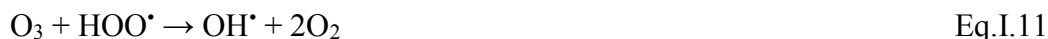
I.3.2.Photocatalyse de peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂)

L'efficacité de la dégradation photochimique est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés, l'oxyde de titane (TiO₂) présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants [34]. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons dans les couches de valence, aboutissant à la formation du radical hydroxyle et de l'anion superoxyde [35].

I.3.3.Photolyse de l'ozone (UV/O₃)

Le traitement avec l'ozone (O₃) peut également être augmenté au moyen du rayonnement Ultraviolet pour produire d'avantage de radicaux hydroxyles [Eq. I.9-13]. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens [36].





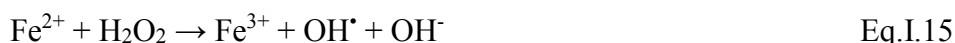
I.3.4.Procédé (UV/H₂O₂/O₃)

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/O₃ accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyles. Ce procédé UV/H₂O₂/O₃ permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H₂O₂ et UV/O₃. L'équation globale de ce procédé UV/H₂O₂/O₃ est alors obtenu [Eq. I.14] [37] :



I.3.5.Procédé de photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton [Eq. I.43], utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ($\lambda < 580$ nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ [Eq. I.16].



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe³⁺. Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe²⁺) par photoréduction des ions ferriques (Fe³⁺) sans consommer de d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle [38].

I.4.Photocatalyse principe et généralités

I.4.1.Définition

La Photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [48]. Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-

conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc. [3].

I.4.2.Principe de la photocatalyse

Un processus photocatalytique repose sur l’action de la lumière à la surface d’un semi-conducteur, ce qui provoque un saut d’électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (processus électronique), suivi de la formation d’un trou positif, générant un site oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut être schématisé, d’une manière succincte, en cinq étapes successives [49] :

La réaction photo catalytique peut être décomposée en cinq étapes figure I.3.

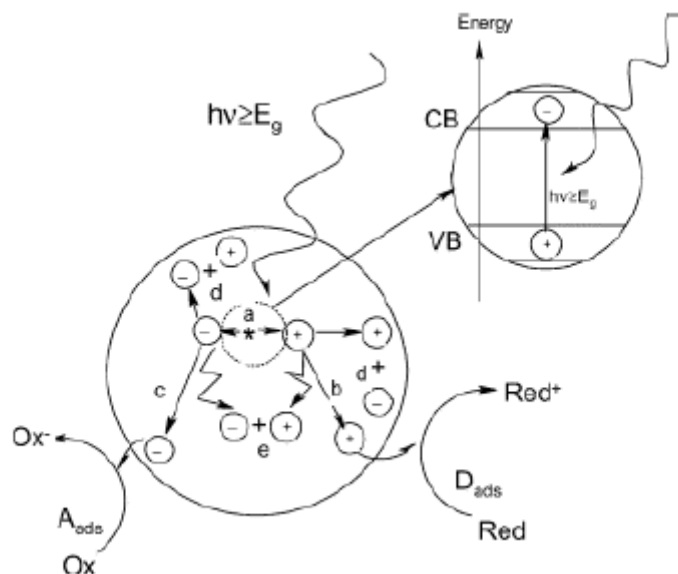


Figure. I.3.Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d’une particule de semi-conducteur (a) génération de paire électron trou,(d)oxydation d’un donneur d’électron (D)(réducteur),(c) réduction d’un accepteur d’électron (A) (oxydant),(b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement [35] .

I.4.3.Influence de quelques paramètres sur l’efficacité du procédé photo catalytique

Efficacité du traitement photo catalytique dépend plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photo catalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du photocatalyseur [50].

➤ **Influence de la masse du catalyseur**

Lorsque le catalyseur est immobilisé sur un support, l’absorption de la lumière par le catalyseur et la vitesse de réaction dépendent de la charge superficielle du catalyseur σ déposée sur le support, exprimée en mg de catalyseur par cm^2 de support [51].

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

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction [48].

➤ **Influence de l'intensité d'irradiation**

La vitesse de la réaction V est proportionnelle au flux de radiation I . Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme de réaction.

L'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond au domaine où V est proportionnel à I [52].

➤ **Influence de la température**

Le système photo catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité de la photo réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photo catalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [53].

➤ **Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e⁻/h⁺) [54].

➤ **Influence de la composition aqueuse**

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO₄²⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, Na⁺ et Mg²⁺ liés aux

particules de TiO_2 ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [55].

➤ **Influence de structure cristalline du TiO_2**

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile, et brookite [56].

Le brookite, forme rhomboédrique, difficile à synthétiser en laboratoire, et deux formes tétraogonales, le rutile, forme stable d'un point de vue thermodynamique et l'anatase, forme métastable. L'anatase est fréquemment citée comme étant la forme cristallographique la plus active mais certains auteurs ont avancé l'idée que l'activité photocatalytique du TiO_2 était directement liée à une synergie entre la forme anatase et la forme rutile ; autrement dit, les réactions de dégradation auraient lieu à l'interface anatase/rutile [51].

La figure.I.4. représente la Structure anatase et rutile du dioxyde de titane :

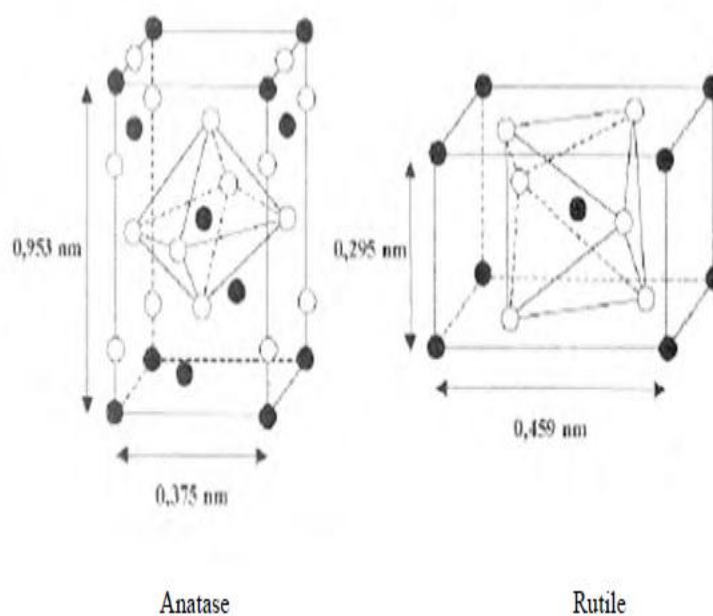


Figure.I.4. Structure anatase et rutile du TiO_2 [51].

➤ **Concentration du polluant**

Dans les réactions photo catalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface [48].

➤ **pH de la solution**

L'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide -solution, qui par conséquent affecte les processus adsorption-désorption et la paire photo générée ($h^+ - e^-$) à la surface de la particule du semiconducteur.

Le pH de la solution a donc une grande importance dans les phénomènes de la photo dégradation [50].

➤ **Influence de l'oxygène dissous**

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

Polluants organiques + O₂ → CO₂ + H₂O + acides minérale

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [58].

➤ **Turbidité**

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux. La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photo catalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons Afin d'assurer une réaction photo catalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au-dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrie (NUT) [50].

I.5.4. Avantages de la Photocatalyse

La Photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces ;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [58].

Méthodes et matériel

On étudie dans ce travail la dégradation de produit organique (Bleu de Méthylène) par la méthode d'oxydation avancée qui est la photo catalyse (PbO/UV).

II.1. Matériel et produits utilisés

Nous allons voir les produits et matériels ainsi que la méthodologie expérimentale utilisés pour la dégradation du colorant : Bleu de méthylène (BM) par procédé photo-Fenton.

Nous présentons en premier lieu, la technique du dosage du Bleu de méthylène et les réactifs utilisés pour la dégradation de notre colorant.

- Le spectrophotomètre (UV-Visible) Shimadzu UV 1700:



- pH-mètre Hanna:



- agitateur magnétique :



- La lampe UV (9 W et 365nm)



- La centrifugeuse

II.2. Préparation de la solution :

La solution mère du Bleu de méthylène de concentration 1g L^{-1} a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du Bleu de méthylène au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV/Visible.



Figure III.1 : Préparation de la solution du Bleu de méthylène

II.3. Les produits utilisés :

- L'eau bidistillée ;
- Bleu de méthylène(BM) ;
- Oxyde de plomb (PbO)

II.4. Principe de la spectrophotométrie (UV/Visible) :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu ;
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log (I_0 / I)$$

Avec :

I₀ : intensité initiale de la lumière traversée ;

I : intensité de la lumière transmise ;

A : absorbance ;

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions. [50].

II-5- Le monoxyde de plomb

Le PbO est un matériau semi-conducteur à bande indirecte avec des phases cristallines quadratiques et orthorhombiques. L'écart de bande des structures cristallines quadratiques et orthorhombiques des semi-conducteurs PbO sous sa forme en vrac sont de 1,9-2,2 et 2,6 respectivement [18].

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air à environ 600 °C. À cette température, les autres oxydes de plomb ne se forment plus [19]. Il est dimorphe, car il subit à 488.5 °C une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique [20].

On appelle α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune [22]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5 °C. Lors d'un refroidissement la transformation de β PbO \rightarrow α PbO est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température [21]. Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le (Tableau II-1).

Tableau I-1 : Les principales caractéristiques cristallographiques de monoxyde plomb
PbO [22]

Espèce	Formule	Couleur	Système	Paramètres de maille(A°)
Litharge	α PbO	Jaune orange	quadratique	a=3,96 c=5,01
Massicot	β PbO	Jaune vert	orthorhombique	a=5,476 b=5,486 c=4,743

La variété α a une structure en feuilles de PbO superposées, chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb, chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

Les structures sont représentées sur les Figures (I-1) et (I-2)

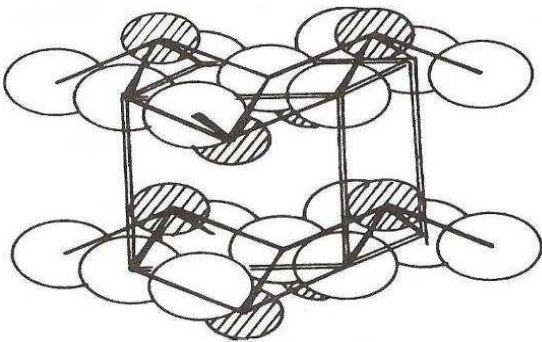


Figure I-1 : Structure tétragonale de α PbO

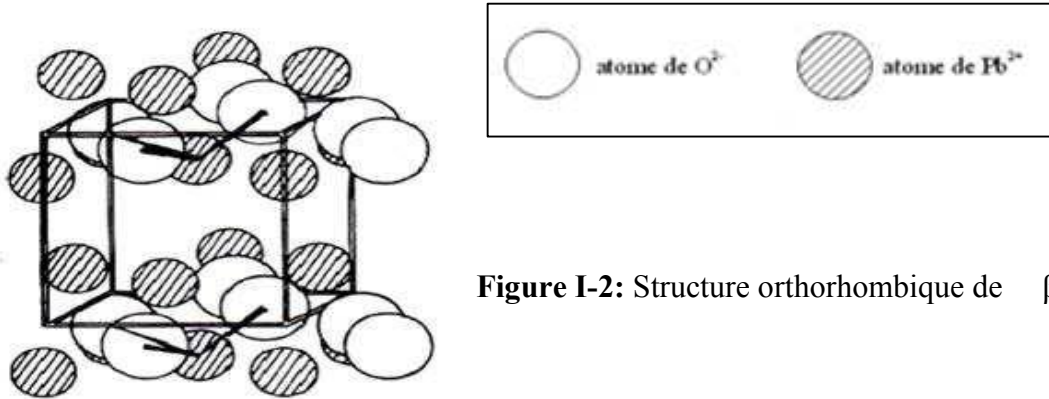


Figure I-2: Structure orthorhombique de βPbO



a- Phase tétragonale αPbO

b- Phase orthorhombique βPbO

Figure I.3 : Les deux phases de l'oxyde de plomb PbO.

a. Propriétés chimiques et physiques :

Formule brute :	PbO
Moment dipolaire :	$4,64 \pm 0,50$ D
Masse molaire :	$223,2 \pm 0,1$ g.mol ⁻¹
T° fusion :	888 °C
T° ébullition :	1470 °C
Solubilité dans l'eau :	nulle
Masse volumique :	9,5 g.cm ⁻¹
Point d'éclair :	> 106,85 °C

II-5-1- Méthodes d'élaboration de l'oxyde de plomb

Plusieurs nouveaux itinéraires ont été récemment développés pour synthétiser les semi-conducteurs PbO, tel que :

La calcination, la sonochimie, la combustion du gel, l'oxydation anodique, la synthèse hydrothermale, et la combustion thermique [23], la pyrolyse de pulvérisation, la méthode micro-ondes ont été rapportés pour la synthèse des nanostructures d'oxyde de plomb.

Récemment, les nanoparticules PbO ont été synthétisées par le fraisage à billes et les méthodes solvothermales comme un catalyseur hautement efficace et simple.

II-6- Principe d'électrodéposition des oxydes métalliques :

Le dépôt électrochimique des oxydes métalliques se fait principalement selon trois méthodes :

a) L'oxydation directe d'une électrode métallique : cette méthode permet l'obtention d'une couche d'oxyde métallique sur la surface du même métal (électrode). Cette couche peut remplir le rôle d'une couche de protection de métal.

b) L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH : le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH^- au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH^- réduits [24].

c) L'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés : Pour cela, d'une part les ions métalliques solubles dans le milieu doivent posséder au moins deux états d'oxydation différents (par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+}) et d'autre part le matériau que l'on désire former doit être insoluble dans le milieu de synthèse. Dans ces conditions on peut oxyder les ions métalliques vers un plus haut degré d'oxydation et ainsi déposer une couche d'oxyde correspondant [25].

II-7 Electrodéposition des couches minces d'oxyde de plomb

Le dépôt électrochimique de PbO conduit à la formation directe de couches minces cristallines et de matériaux électrodéposés de haute qualité à température quasi ambiante sans traitement thermique.

Elaboration des couches : la poudre de PbO, constituée de grains $5\mu\text{m}$ est tamisée puis dispersée dans une résine époxy. Le mélange PbO/ résine est déposé par sérigraphie sur des

substrats en aluminium ou en pyrex préalablement recouverts d'une électrode transparent d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). La couche formée est d'abord séchée à l'air ambiant puis à 60° pendant plusieurs heures. Des épaisseurs variables sont obtenues par dépôts successifs. La concentration de PbO est choisie de façon à ce que la rhéologie du mélange soit adéquate pour l'opération de sérigraphie tout en maximisant le contact entre mes grains dans la couche.

II-8- Utilisation de l'oxyde de plomb

Oxyde de plomb est un matériau semi-conducteur important qui a été largement utilisé dans :

- Domaine de la luminescence matériaux
- Capteurs de gaz
- Dispositifs de stockage
- Industrie du verre
- Pigments
- photocatalyseur
- Les batteries, photonique
- Matériaux de protection contre les radiations
- Détecteurs de rayons X numériques, biomédicaux [26]
- Les vernis et dans la production d'insecticides

Ce composé de plomb est utilisé dans la fabrication des plaques d'anode des accumulateurs électriques au plomb, au même titre que le minium constitue la plaque de cathode.[27]

II-9- La photocatalyse

La recherche actuelle tend à s'orienter vers l'utilisation de nouvelles énergies alternatives dites « vertes » afin de contrer l'amenuisement des ressources énergétiques. Parmi ces énergies dites « vertes », nous pouvons citer notamment les énergies géothermale, hydraulique mais également solaire. Un des divers moyens d'utiliser l'énergie solaire de manière efficace et « propre » est la photocatalyse.

La photocatalyse est l'activation d'un semi-conducteur par irradiation lumineuse afin de permettre la production d'espèces réactives de l'oxygène (EROs) responsables de la dégradation des polluants. De manière plus détaillée, la photocatalyse repose sur le principe suivant : un semi-conducteur est activé par une irradiation lumineuse possédant une énergie

supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g). L'excitation due à cette irradiation va permettre à un électron (e^-) originaire de la bande de valence (BV) de se déplacer vers la bande de conduction (BC), générant un trou (h^+) dans la BV. Les électrons et les trous photo générés vont entrer en réaction avec O_2 et H_2O pour former respectivement les radicaux superoxydes $O_2^{\cdot-}$ et hydroxyle $\cdot OH$ (Figure 1). Ces radicaux vont alors réagir avec le polluant pour le minéraliser. Ce procédé permet la dégradation de nombreuses molécules [28].

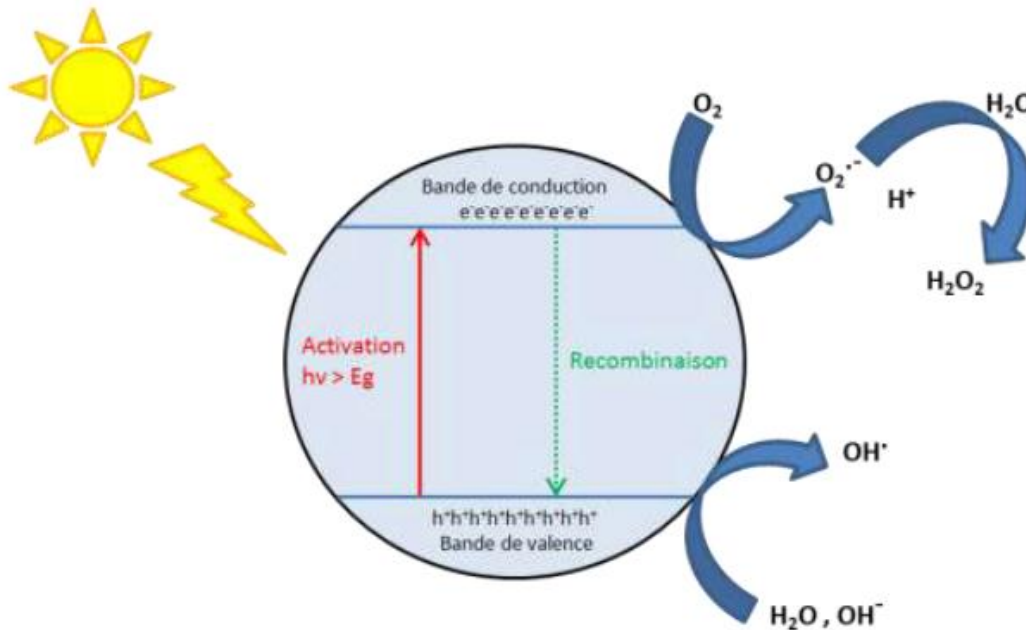


Figure 1 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.

II-10-Les colorant

II-10-1- Définition des colorants :

Les colorants est définit comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [5]. Il absorbant les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm) [6].

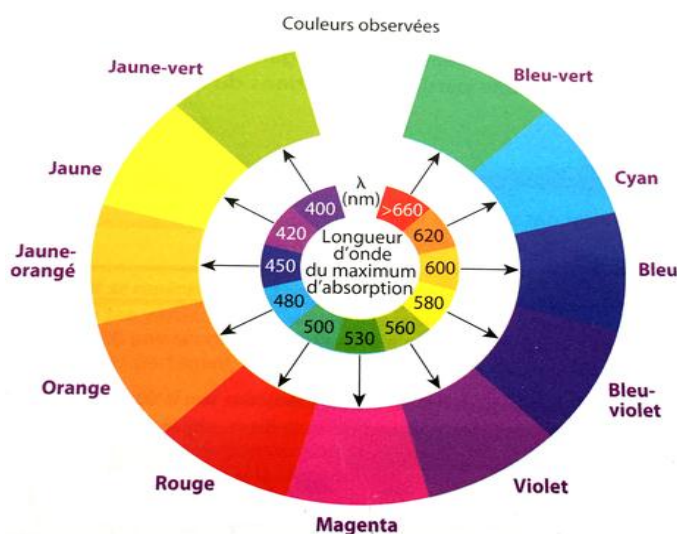


Figure 1 : Domaine d'absorption de quelques colorants

Une molécule colorée possède des groupements d'atomes insaturés c'est-à-dire qu'elle possède une ou plusieurs doubles liaisons. Ces groupements d'atomes sont responsables de la couleur des colorants ; on les appelle les groupements chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition) [1].

Les molécules qui ne possèdent que de groupes chromophores ne sont pas des colorants et sont appelées chromogènes [7].

Le groupement auxochrome : Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration [8].

En général, les colorants sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, ...etc.) [7].

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissante. [6]

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

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944

- ❖ *Colorant* : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- ❖ *Pigment* : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats [9].

II-10-2-Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique.

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent [10].

II-10-3-Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

II-10-3-1- Les colorants azoïques :

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les

groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. La figure I.1 donne la structure d'un colorant azoïque.

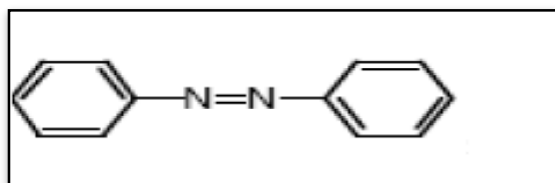


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque

II-10-3-2- Les Colorants anthraquinoniques :

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [11]. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester [12]. Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles [13]. La figure I.2 donne la structure d'un colorant anthraquinoniques

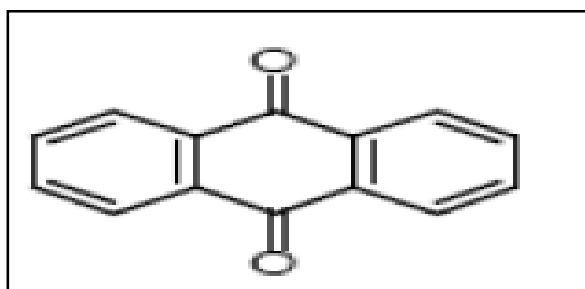


Figure I.2 : Structure d'un colorant anthraquinonique

II-10-3-3- Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. Le plus important des colorants

indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$. La figure I.3 donne la structure d'un colorant indigoïdes

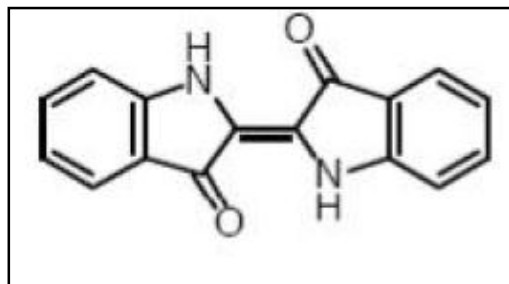


Figure 1.3 : Structure d'un colorant indigoïde

II-10-3-4- Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peut-être utiliser en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueur lors d'accidents maritimes ou comme de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, etc. La figure I.4 donne la structure d'un colorant xanthène.

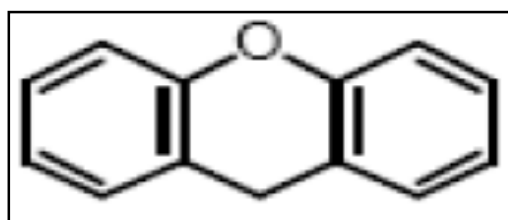


Figure I.4 : Structure d'un colorant xanthène

II-10-3-5- Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). La figure I.5 donne la structure d'un colorant phtalocyanine.

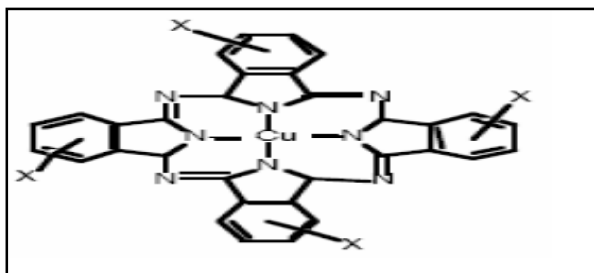


Figure II.5 : Structure d'un colorant phtalocyanine

II-10-3-6- Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). La figure I.6 donne la structure d'un colorant nitré [14].

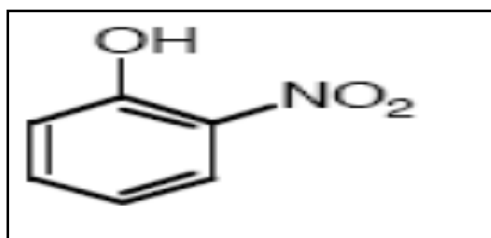


Figure 1.6 : Structure d'un colorant nitré

II-10-3-7-. Les colorants triphénylméthane :

Les triphénylméthane sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. [1]

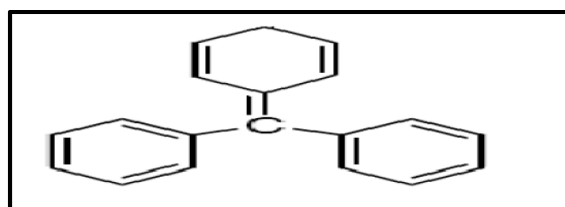


Figure I.7 : Structure d'un colorant triphénylméthane

II-11- Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories

tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le **tableau I-2** on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [15].

Tableau I-2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

classe de colorant	Description
<ul style="list-style-type: none">• acides	Composés anioniques, hydrosolubles
<ul style="list-style-type: none">• Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
<ul style="list-style-type: none">• Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
<ul style="list-style-type: none">• Dispersé	non hydrosoluble
<ul style="list-style-type: none">• Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
<ul style="list-style-type: none">• Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
<ul style="list-style-type: none">• De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

II-12- Colorants étudiés

II-12-1- Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et du méthyle orange


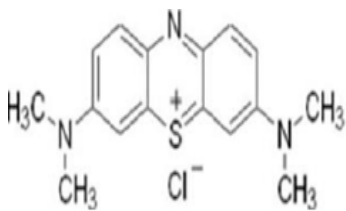
II-12-1- 1- Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un dérivé de phénothiazine, un colorant cationique, il existe comme une poudre verte foncé sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, Trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène.

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'odontologie et l'industrie des colorants :

- un antiseptique, un antirhumatismal ;
- coloration du coton, bois, soie et papier ;
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses ;
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes ;
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [23] ;

Tableau I-2 : Les propriétés physico-chimiques du BM

Propriétés	BM
Apparence	Cristaux bleu
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau à 20 °C	50 g·L ⁻¹
Point de fusion °C	180
PH	5,9
structure chimique	 

II.1.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons

II.1.2.a. Spectroscopie infrarouge de BM

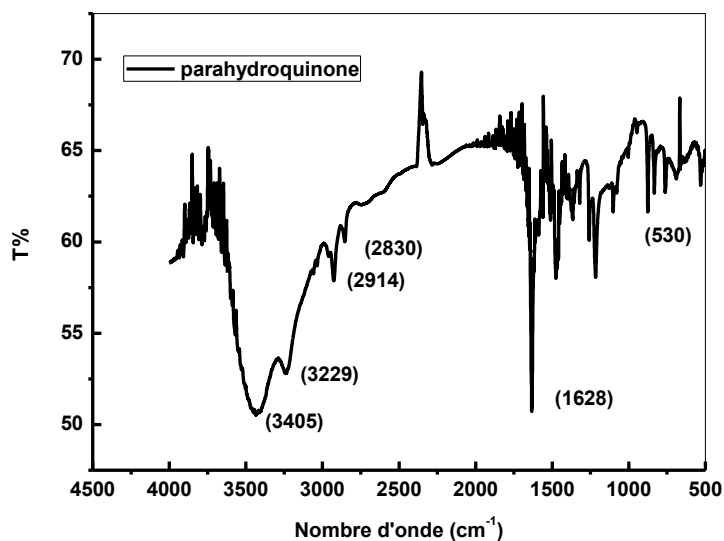


Figure.II.4. Spectre infrarouge de bleu de méthylène.

Les deux pics 3405 cm^{-1} et 2914 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétrique de C-H aromatique, les deux pics 3238 cm^{-1} et 2830 cm^{-1} indiquent l'existence des vibrations de valence de liaisons O-H, les bandes comprises entre 1628 cm^{-1} et 530 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence des liaisons C=C de cycle aromatique.

II.1.2.b. Spectroscopie infrarouge de dioxyde de titane avant adsorption

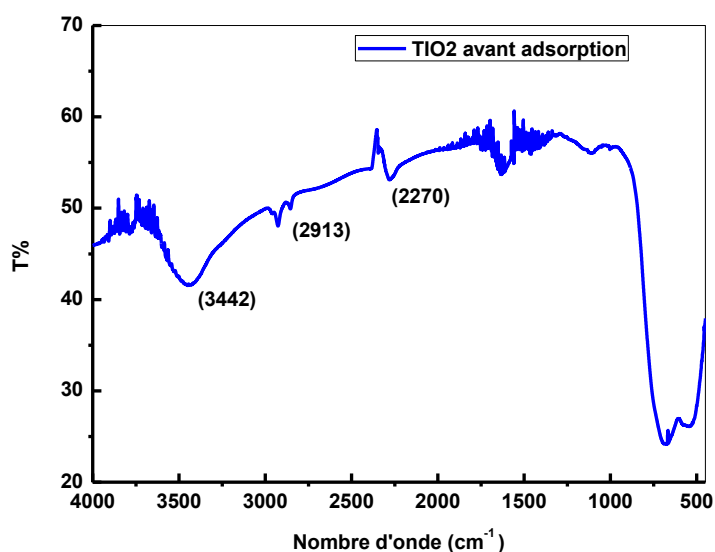


Figure.II.5. Spectre infrarouge de TiO2 avant adsorption.

La bande autour de 3442 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons N-H, la pic 2913 indique l'existence de vibration symétrique de C-H, la bande 2270 cm^{-1} correspond au vibration $C \equiv C$.

II.1.2.c.Spectroscopie infrarouge de résine avant adsorption

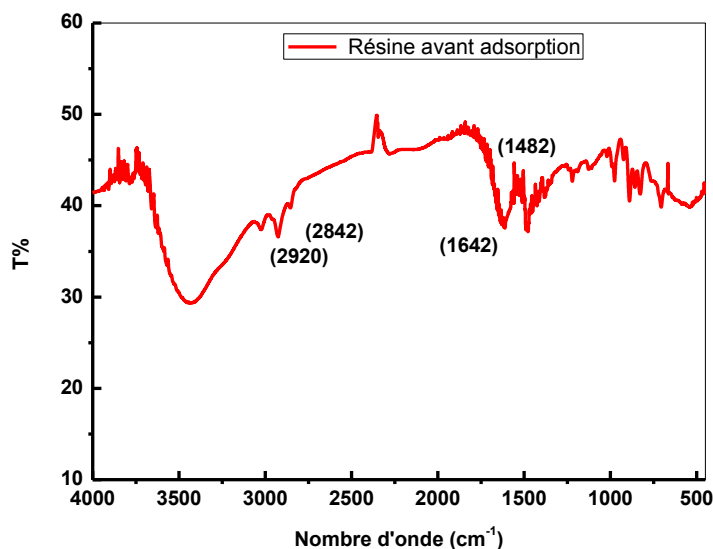


Figure.II.5.Spectre infrarouge de résine avant adsorption.

Les deux pics à 2920 cm^{-1} et 2842 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques des C-H, l'apparition de pic 1642 cm^{-1} indique l'existence de C=C aromatique, la bande 1482 correspond à la vibration de valence de liaison C-O.

II.1.2.Les réactifs utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche, dans divers condition est nécessite les produits de qualités analytiques suivant :

- a. Hydroxyde de sodium (NaOH) (Fluka Chemika).
- b. Acid sulfurique (H_2SO_4) (Sigma Aldrich).

II.3. Démarche expérimentales

II.3.2.La photocatalyse

On met dans un bécher une solution préparée puis on ajoute la masse de support, la lampe UV est externe ou réacteur, l'homogénéité de la solution est assure par agitateur

magnétique en suite démarrage de l'irradiation. L'ensemble de mise en place (réacteur / agitateur / lampe) a été contenu dans une boîte en carton pour éviter la pénétration du rayonnement ambiant dans le réacteur. On prélève une certaine quantité des échantillons prélevés filtré et analysés par la spectrophotométrie.

III.2. Effet photocatalytique de dioxyde de titane

La solution traitée est laissée en contact avec TiO_2 en absence d'irradiation jusqu'à l'équilibre. Après l'équilibre de la solution avec le support la lampe UV est allumée pour initier la réaction photocatalytique (système sous agitation).

Le TiO_2 joue un rôle important dans la photodégradation des polluants. Pour étudier l'influence de ce catalyseur sur la dégradation de BM, des concentrations initiales en BM (50, 75 et 100 mg/L) sont testées. Le volume réactionnel pour chaque expérience est de 200 ml en présence d'une masse de catalyseur de 1 g /L à pH =6.

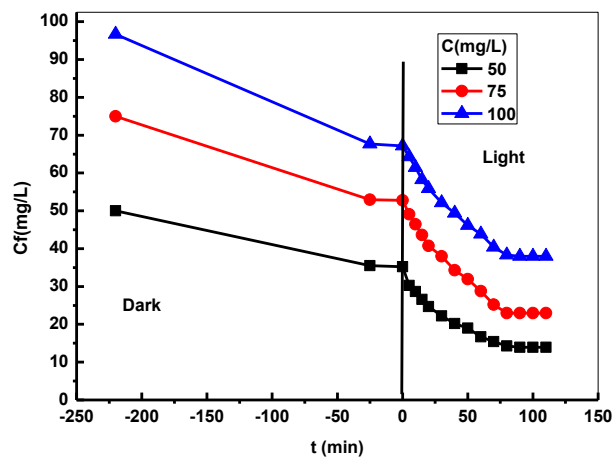


Figure.III.1. Représentation graphique de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

La figure.III.1 représente l'évolution de la concentration finale C_f de BM en fonction de temps. Une diminution de C_f de BM après irradiation a été constatée (réaction de dégradation photocatalytique des solutions étudiées : 50 mg/L, 75mg/L et 100 mg/L). Les concentrations obtenues en fin de réaction photocatalytique sont respectivement 14.28 mg/L, 22.95 mg/L et 38.35 mg/L au bout de 80 min.

III.3. Effet de couplage photocatalyse / adsorption dans l'élimination de parahydroquinone

Nous avons pour objectif d'étudier l'efficacité et les avantages éventuels d'un couplage photocatalyse/adsorption ou d'une utilisation successive de ces deux procédés.

Dans ce travail on utilise rayonnement ultraviolet (UV) produit par une lampe UV et, on utilise deux semi-conducteur : dioxyde de titane et la résine sous forme d'un mélange, avec des différentes concentrations initiales de parahydroquinone.

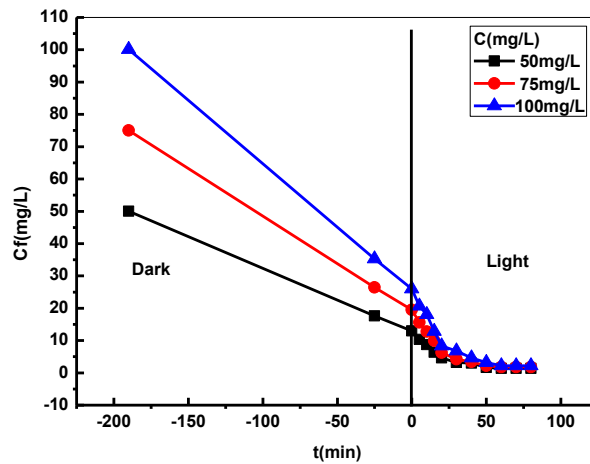


Figure.III.2. Représentation graphique de la dégradation de parahydroquinone par (résine/TiO₂/UV).

Le résultat représenté sur la figure Figure.III.2 montre que la dégradation du polluant est beaucoup plus rapide avec (résine/TiO₂/UV) qu'avec le TiO₂ seul. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système (résine /TiO₂/ UV).

III.3.1.Les constantes cinétiques de dégradation de BM par (TiO₂/UV)

Le calcul de la constante cinétique apparente se fait par l'utilisation de l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app}t \quad \text{E.q.III.7}$$

Avec :

Kapp : Constante apparente de dégradation (min⁻¹).

C : Concentration de solution en colorant (mg/L).

t : Temps d'irradiation (min).

La modalisation linéaire de cinétique de BM par (TiO₂/UV) et (résine/TiO₂/UV) dégradation est présentée sur les deux figure.III.3. et figure.III.4 :

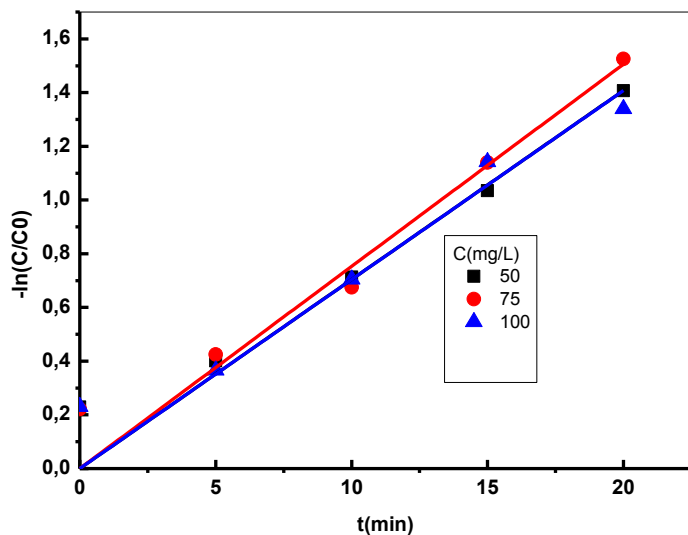


Figure.III.3. Fit linéaire de cinétique de dégradation de BM par (résine/ TiO_2 /UV) à différentes concentrations.

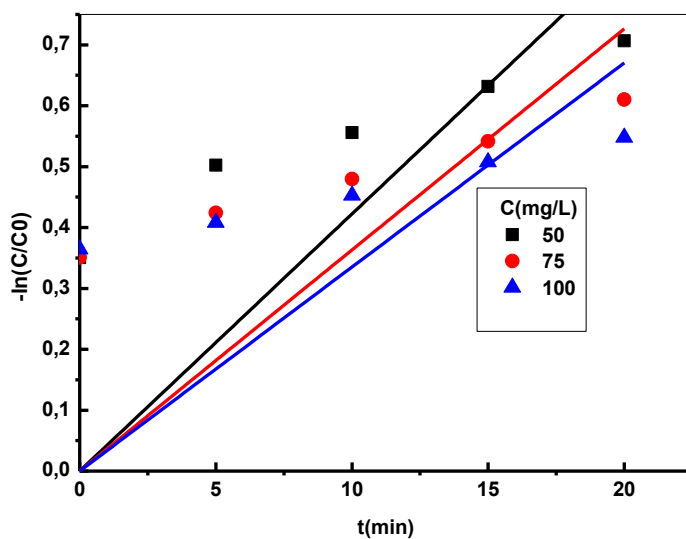


Figure.III.4. Fit linéaire de cinétique de dégradation de BM par (TiO_2 /UV) à différentes concentrations.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.III.8 :

Tableau.III.1. Les paramètres cinétiques de dégradation photocatalytique de BM .

Matériel	C _i (mg/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²
résine/TiO ₂ /UV	50	0.059	0.981
	75	0.066	0.983
	100	0.059	0.978
TiO ₂ /UV	50	0.042	0.806
	75	0.036	0.781
	100	0.033	0.741

III.3.2.Effet de la concentration initiale sur l'élimination de parahydroquinone

Dans cette étude nous avons représenté l'évolution de la quantité éliminée en fonction de C_i sur les trois supports

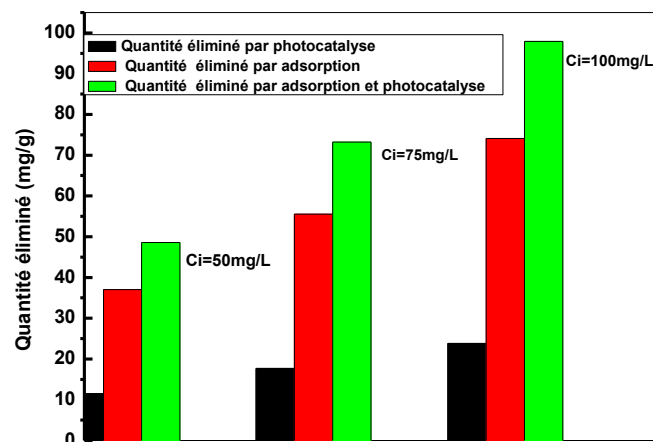


Figure.III.5. Représentation graphique de l'effet de la concentration initiale sur l'élimination de parahydroquinone.

La figure.III.5. montre que malgré l'augmentation de la concentration initiale C_i : 50, 75, 100mg/L en BM, la quantité totale éliminé par adsorption/photocatalyse toujours élevée est respectivement 97%,97.6% et 97.8%.

Conclusion générale

La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. La technique de photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 est actuellement utilisée dans la dégradation d'un grand nombre de polluants contenus dans l'eau, en particulier la dégradation d'une pollution organique (colorant), qui constituent de nos jours l'un des problèmes majeurs de la pollution.

La photocatalyse présente un grand nombre d'avantages pour la dégradation et, dans le cas de systèmes bien dimensionnés, la minéralisation de polluants dans l'air ou dans l'eau. Elle est surtout adaptée aux faibles débits/faibles concentrations et peut être utilisée en complément d'autres technologies.

La photocatalyse implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. D'après la figure 3 s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), un électron peut passer de la bande de valence (VB) à une orbitale vacante de la bande de conduction (CB). Il y a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction. Les électrons et les trous positifs peuvent se recombiner entre eux au sein du cristal, soit migrer et se recombiner à la surface, ou bien migrer séparément jusqu'à celle-ci. Les charges créées peuvent réagir avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ainsi, les électrons pourront réduire un accepteur A (adsorption) et les trous positifs pourront oxyder un donneur D (adsorption). Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution en photocatalyse.

Le catalyseur est partagé avec deux catégories homogènes et hétérogènes. La plupart des chercheurs sont intéressés par le catalyseur hétérogène, dans ce dernier on trouve un catalyseur dopé et un catalyseur de système à hétérojonction.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces supports dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

L'ensemble des deux méthodes présentées dans ce travail n'est certes pas exhaustif mais a pour objectif premier de montrer la diversité des techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques textiles dans les eaux industrielles polluées.

L'introduction de catalyseur dopé : Ce sont des matériaux de différents ions, utilisés pour introduire des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet d'étendre le

spectre d'absorption au spectre visible, et ainsi la modification de la surface du semi-conducteur avec des espèces luminescentes. Les semi-conducteurs possédant une grande bande interdite sont peu efficaces, par exemple (n-TiO₂ dopé par Al, Ni, Zn, V, Cr...etc). Ceci est dû à une absorption très limitée dans le spectre solaire qui se cantonne entre l'UV (Ultra-Violet) et l'IR (Infra rouge).

Références bibliographiques

- [1] C. NGO, A. REGENT, Déchets et pollution impact sur l'environnement et la santé, Ed. Dunod, 1994, P. 19
- [2] H. BEN MANSOUR, O. BOUGHZALA, D. BARILLIER, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, vol. 24, p. 40, 2011.
- [3] E. Z. GUIVARCH, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne La Vallée, 2004.
- [4] R. B. BERGAMINI, E. B. AZEVEDO ET L. R. RADDI DE ARAUJO, Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions : Decolorization Kinetics, vol. 149, p. 220, 2009.

Chapitre I

- [1] M. R. CHRISTIE, Colour Chemistry, A Brief Historical Perspective, RSC, p. 50, 2007.
- [2] J. LEVISALLES, B. CASTRO, P. CAUBERE, M. JOSEFOWICZ, Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
- [3] L. NAIDJA, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, thèse de magister, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [4] J. GARCIA, K. TAKASHIMA, Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry p. 155, 215-222, 2003.
- [5] A. GUILLEMONAT, C. J. TRAYNARD, Chimie organique, tome 2, Editions Armond Colin, Paris, p. 161-166, 1970.
- [6] R. PERRIN, J. P. SCHARFF, Chimie Industrielle. Editions Dunod, Paris, 1999, pp. 661-678
- [7] M. MIOQUE, C. COMBERT FARNOUX, H. MOSKOWITZ, Abrégé de chimie organique, tome 2. Ed. Masson, Paris, p. 2006-208, 1990.
- [8] A. B. DOS SANTOS, F. J. CERVANTES, J. B. VANLIER, Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters : Perspectives for anaerobic biotechnology Bioresource Technology, pp. 2369-2385, 1998.
- [9] N. LAMRI, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [10] L. ZHENWANG, C. ZHENLU, L. JIANYAN, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, p. 15-21, Rome, 2000.

- [11] M. CAPON, V. COURILLEU, C. VALETTE, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [12] M. LEMONNIER, M. VIGUIER, «Les textiles et leur entretien», Ed. Jacques Lanore, Paris 7e, p.104-105, 2002.
- [13] J. MAJAULT, Textiles chimiques, fibres modernes, Ed. Eyrolles, p.161.
- [14] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [15] C. BAUER, P. JACQUES, A. KALT, Photochem Photobiol: chem 140, p.87-92, 2001.
- [16] M. STOLTE, M. VIETH, Acta Endosc. 31, p.125–130; 2001.
- [17] B. MELISSA, impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, synthèse documentaire, office international de l'eau, Paris, 2010.
- [18] C. COETSIER, Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination. Thèse de l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, 2009.
- [19] A. RIVERA, Evaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et du Diclofénac dans le milieu aquatique, mémoire de master, Université Libre de Bruxelles, 2012.
- [20] B. HALLING SORENSEN, S. NORS NIELSEN, P.F LANZKY, F. INGERSLEV, H.C. HOLTEN LUTZHOFT, S. EJORGENSEN, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review" Chemosphere, 36, p.357-393, 1998.
- [21] C. LAFLEUR, J. FORTIER, L. KHAROUNE, M. KHAROUNE, Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles, Rapport commandité par la SODIM, 2008.
- [22] A. BENAÏSSA, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [23] J.M. BERLAND, C. JUERY, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Documentation Technique (FNDAE), N°14, 2002.
- [24] T. ROBINSON, G. MCMULLAN, R. MARCHANT, P. NIGAM, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, vol. 77, p. 247-255, 2001.
- [25] T.G. CHUA, A. JUMASIAH, I. AZNIS, KATAYON, S.Y. THOMAS CHOONG, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, Desalination, vol. 175, p. 305-316, 2005.

- [26] V.K. GUPTA, A. SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n° 8, p. 2313-2342, 2009.
- [27] H.J.H. FENTON, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of the Chemical Society* 65 ,p .899-910, 1864.
- [28] W.G. KUO , Decolorization dye wastewater with feteon's reagent, *Water Res.*, 26, p.881-886, 1992
- [29] E.G. SOLOZHENKO , N.M. SOBOLEVA ET V.V. GONCHARUK . Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Res.*, p.2206-2210, 1995.
- [30] A.B.C. ALVARES., C. DLAPER et S.A. PARSONS , Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review. *Environ. Technol.*, 22, p.409-427, 2001.
- [31] N.H. INCE et G. TEZCANLI , Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes Pigments*, 49, p.145-153, 2001.
- [32] J. STAEHELIN, J. HOIGNÉ, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 16 , p.676-680, 1982.
- [33] G.V. BUXTON, C.L. GREENSTOCK, W.P. HELMAN, A.B. ROSS, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH^\bullet / O^\bullet) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* 17 , p.513-759, 1988.
- [34] Y. BESSE KHOUAD, D. ROBERTO et J.V. WEBER, Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, p. 47-53, 2003.
- [35] J. WANG, B. GUO, X. ZHANG , Z. ZHANG , J. HAN et J. WU , Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO_2 catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrason. Sonochem.*, 12, p.331–337, 2005.
- [36] R. ANDREOZZI, V. CAPRIO, A. INSOLA, R. MAROTTA, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* , p.53 - 51-59, 1999.
- [37] S.A. MANDAVGANE, M.K.N. YENKIE, Dgradation of salicylic acid by UV, UV/ H_2O_2 , V/O_3 , photo-Fenton processes, *Rayan Journal of Chemistry* 4 , p.640- 647, 2011.
- [38] F. ZAVISKA, P. DROGUI, G. MERCIER, J.-F. BLAIS, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*, p.535-564, 2009.
- [39] T.A. KURNIAWANT, G.Y.S. CHAN, W.-H. LO, S. BABEL. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, p.409-426, 2006.

- [40] N. BARKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2008.
- [41] N. BOUDRIES, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse Mycelienne, Thèse de magistère, ENP, 1997.
- [42] F. BENAMRAOUI, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014.
- [43] R. DESJADINS, le traitement des eaux, Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997
- [44] W. STUMM, J.J. MORGAN, Aquatic chemistry, Wiley inter-science J., Ed.2, Wiley & sons, 1988.
- [45] L.M. SUN, F. MEUNIER, Adsorption-Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, 2013.
- [46] F. EDELINE, L'épuration biologique des eaux résiduaires, Edition CEBEDOC, Paris, 1988.
- [47] C.E. CHITOUR, physico-chimie des eaux, OPU, V02, 1992.
- [48] J.M. HERRMANN, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today, p.15- 129, 1999.
- [49] H. BUN, J.P. PERCHERANCIER and B. POUYET, Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, Environmental Technology, Vol. 16, 1995.
- [50] A. BOUMESRANE, O. BOUNOUR, L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO_2/UV), Thèse de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.
- [51] N. LAID, Dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [52] A.D. MODESTOV, O. LEV, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, p.112- 261, 1998.
- [53] N. NORZITA, S.K. JAMALUDIN, Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO_2 and zeolite 13x as catalyst. J. Technol., p.43 27-38, 2005.
- [54] G. ROTHENBERGER, J. MOSER, M. GRAETZEL, N. SERPONE, D.K. SHARMA, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, Journal of the American Chemical Society, p.107, 8054-8059, 1985.

- [55] J.M. HERRMANN, C. GUILLARD, P. PICHAT, Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, *Catalysis today*, p.7-20, 1993.
- [56] K.M. SCHINDLER, M. KUNST, Charge-carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry*, 8222-8226, 1990.
- [58] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, 2012.
- [59] www.inrs.fr , consulté le 18/02/2018 à 20 :30
- [60] www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov , consulté le 22/02/2018 à 20 :00
- [61] www.reskem.com, consulté le 18/03/2018 à 14 :25
- [62] L.YAHIA CHERIF, Couplage photocatalyse –traitement biologique pour la dégradation de composés biorécalcitrants, Thèse de doctorat, Université de Bejaïa, 2017.

RÉSUMÉ

La dégradation photocatalytique du colorant textile Bleu de méthylène, choisi comme polluant modèle, est étudiée en présence de dioxyde de Titane TiO_2 supporté sur papier cellulosique. Cette configuration a l'avantage majeur d'une séparation facile du catalyseur par rapport à un système hétérogène avec catalyseur en suspension. Dans la présente étude, différents paramètres sont étudiés : la photolyse, l'adsorption à l'obscurité et sous irradiation UV, la recyclabilité du catalyseur, les cinétiques de dégradation et le pH de la solution. La photoactivité du catalyseur dépend des caractéristiques structurales du semi-conducteurs et de la taille de particules. Pour une concentration initiale en colorant égale à 5 mg/L, la dégradation est de 100% après 2 h de traitement, dans les conditions d'un pH neutre et d'une température de 20 °C. TiO_2 supporté sur papier cellulosique demeure efficace après quatre cycles d'utilisation. La photocatalyse hétérogène, de plus en plus utilisée dans l'épuration des effluents, est une méthode efficace, puissante, propre et sûre pour le traitement de polluants organiques et la transformation de produits chimiques dangereux en différentes formes.

Mots clés: Bleu de méthylène ; Photodégradation; Polluant organique; Semi-conducteur ; TiO_2 .

Abstract

The photocatalytic degradation of the textile dye Methylene Blue, chosen as a model pollutant, is studied in the presence of titanium dioxide TiO_2 supported on cellulosic paper. This configuration has the advantage of an easy separation of the catalyst from a heterogeneous system with suspended catalyst. In the present study, various parameters were studied: photolysis, adsorption in the dark and under UV irradiation, recyclability of the catalyst, degradation kinetics and solution pH. The photoactivity of the catalyst depends on the structural characteristics of the semiconductor and on the particle size. For an initial dye concentration of 5 mg/L, the degradation is 100% after 2 h of treatment, under conditions of a neutral pH and a temperature of 20 °C. TiO_2 supported on cellulosic paper is efficient after four cycles of use. Heterogeneous photocatalysis, increasingly used in effluent treatment, is an efficient, powerful, clean and safe method for the treatment of organic pollutants and the transformation of hazardous chemicals into various forms. Keywords: Photodegradation; Organic pollutant; Semiconductor; Methylene Blue; TiO_2 .

