

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie de l'environnement**

Mémoire de Master

Thème

**Traitement d'un colorant textile par photocatalyse
solaire**

Présenté par :

BENYOUCEF Hamza

AHMINE Akli

Soutenu publiquement, le 14 / 07 / 2022, devant le Jury composé de :

Mme ALI Oumessaad

Grade MCB

Présidente

Mme FERRAG Fatiha

Grade MCA

Promotrice

Mme CHEIKH Assira

Grade MCB

Examinatrice

Mme HAMANE Djamila

Garde MAA

Co-directrice

Session 2021 / 2022

Remerciement

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie de l'environnement faculté des sciences de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (UMMTO)

Tout d'abord, ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mme Fatiha FERRAG**, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire. Puisse-t-elle trouver ici le témoignage dont on est profondément reconnaissant.

On adresse également nos remerciements à notre Codirecteur **Mme Djamila HAMANE**, Vos encouragements, vos conseils et votre soutien moral nous ont été primordiaux pour aller au bout de cette aventure.

Nous tenons à remercier également **Mme Oumessaad ALI** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions également **Mme Assira CHEIKH**, qui nous a fait l'honneur de participer au jury en acceptant d'examiner ce travail.

Un grand merci aux ingénieurs de laboratoire qui nous ont fourni le matériel et les conditions nécessaires pour accomplir notre partie expérimentale.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents, ma petite sœur adorée, ma grand-mère bien aimé à mes oncles et mes tantes qui m'ont soutenue tout au long de ma vie.

A mes collègues, mes amis et à tous ceux qui me sont chers.

A mon binôme AKLI AHMINE pour sa persévérance et son esprit professionnel.

A la mémoire de celui qui a fait de moi un homme mon grand-père, que Dieu le bénisse de sa miséricorde divine et que ce travail soit une prière pour son âme.

Hamza BENYOUCEF

DEDICACE

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à exprimer mon amour sincère.

A ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour, sa confiance et son soutien inconditionnel m'ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

A mes parents, la source de la vie et d'affection, qui n'ont épargné aucun effort pour me voir heureux et réussir mes études.

A mes deux chères sœurs et mon cher petit frère que j'aime beaucoup

A mes grands-parents, mes deux oncles et mes tantes que je souhaite une longue vie.

A mes collègues et mes amis, sans exception, que j'ai connu jusqu'à maintenant et à tous ce qui me sont chers.

A mon binôme BENYOUCEF Hamza pour sa patience et son soutien et sa compréhension au long de ce projet.

A tout ce que j'ai oublié et à tout ce que j'ai ignoré, je vous remercie !

Akli AHMINE

Liste des abréviations

ABS: absorbance

Cm^{-1} : centimètre

$^{\circ}\text{C}$: degré Celsius

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

g : gramme

h : heure

KWh: Kilowattheure

L :litre

mg: milligramme

min : minute

mL : millilitre

tr/min : tour par minute

pH : potentiel d'hydrogène

POA : Procédés d'Oxydation Avancés

R : rendement

tr/min : tour par minute

UV : ultraviolet

Liste des figures

Figure I.1: Schéma présentant le principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
Figure II.1 : Spectre visible du colorant bleu basique étudié.....	26
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du bleu basique.....	27
Figure II.3 : Photographie du ZnO synthétisé	28
Figure II.4: photographie du SrFe ₂ O ₄ synthétisé.....	28
Figure II.5: Dispositif expérimental du photo-réacteur solaire.....	30
Figure III.1 : Spectre infrarouge du bleu basique poudre.....	34
Figure III.2 : Comparaison entre la photolyse, a adsorption et la photocatalyse sur SrFe ₂ O ₄ . (Dose =1mg /L, C _o = 20 20 mg/L et pH libre.....	35
Figure III.3 : Rendement d'élimination du bleu basique par photolyse, adsorption, et photocatalyse sur SrFe ₂ O ₄	36
Figure III.4 : Comparaison entre la photolyse, aadsorption et la photocatalyse sur ZnO. (Dose =1mg /L, C _o = 20 20 mg/L et pH libre).....	37
Figure III.5 : Rendement d'élimination du bleu basique par photolyse, adsorption, et photocatalyse sur ZnO.....	37
Figure III.6 : Temps d'équilibre pour l'adsorption du colorant textile par ZnO.....	38
Figure III.7 : Effet du pH sur la dégradation du colorant bleu basique par photocatalyse (C ₀ =20 mg/L ; 1g/L de ZnO).....	39
Figure III.8 : Rendement d'élimination du colorant bleu basique par photocatalyseà déférents pH (C ₀ =20ppm et 1g/L ZnO).....	39
Figure III.9 : Effet de la dose en ZnO sur la dégradation du bleu basique (C _o = mg/L et pH libre).....	40

Liste des figures

Figure III.10 : Rendement d'élimination du Bleu basique par photocatalyse pour différentes doses de ZnO ($C_0 = 20$ mg/L et pH libre).....	41
Figure III.11 : Effet de la concentration initiale du bleu basique sur la dégradation photocatalytique (0.75 g/L de ZnO et pH libre).....	42
Figure III. 12 : Rendement catalytique pour différentes concentrations initiales en bleu basique (0.75g/L ZnO et pH libre).....	42
Figure III.13 : Evolution spectrale du polluant bleu basique aux cours du traitement dans les conditions optimales ($C_0=20$ mg/L, pH=5.41 (libre), dose en ZnO=0.75g/L).....	43
Figure III.14 :Tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation solaire de la photodgradation du colorant bleu basique sur ZnO (dans les conditions optimales....	45
Figure III.15 : Comparaison entre les rendements d'élimination dans les conditions optimales ($C_0 = 20$ ppm, dose du semi-conducteur = 1g/L à pH libre).....	46
Figure III.16 : Comparaison entre les taux de dégradation (C_t/C_0) en fonction du temps ($C_0=20$ ppm, dose semi-conducteur ZnO = 1g/L à pH libre).....	46
Figure III.17 : Comparaison entre les taux de dégradation (C_t/C_0) en fonction du temps dans les conditions optimales ($C_0=20$ ppm, dose semi-conducteur ZnO = 1g/L à pH libre).....	47
Figure III.18 : Comparaison entre les rendements d'élimination dans les conditions optimales ($C_0=20$ ppm, dose semi-conducteur ZnO = 1g/L à pH libre).....	48

Liste des tableaux

Tableau I-1 : principaux groupes chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I.2 : classification des colorants.....	8
Tableau I.3 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales des colorants azoïques.....	11
Tableau I.4 : Classification des procédés d'oxydation avancée.....	12
Tableau I.5 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents Semi-conducteurs.....	17
Tableau I.6 : Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région	18
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du colorant bleu basique.....	25
Tableau II.2 : Densités optiques correspondantes aux différentes concentrations...	27
Tableau II.3 : Réactifs chimiques utilisés dans cette étude.....	29

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I - Pollution des eaux	4
I-1- Définition de la pollution	4
I-2- Origine de la pollution des eaux	4
I-2-1- La pollution naturelle	4
I-2-2- La pollution industrielle	4
II- Généralités sur les colorants	5
II-1- Introduction	5
II-2- Définition d'colorant	5
II-3- Nature des colorants	6
II-3-1- Colorants naturels	6
II-3-2- Colorants synthétiques	7
II-4- Classification des colorants	7
II-4-1- Classification selon la structure chimique	7
II-4-2- Classification selon le domaine d'application « tinctoriale »	7
II-5- Utilisation des colorants	8
II-6- Les colorants et l'environnement	8
II-7- Toxicité des colorants	9
II-7-1- Dangers évidents	9
II-7-1-1- eutrophisation	9
II-7-1-2- sous-oxygénation	9
II-7-1-3- couleur, turbidité, odeur	10
II-7-2- Dangers à long terme	10
II-7-2-1- Persistance	10
II-7-2-2- Cancer	10
II-7-2-3- Sous-produits de chloration	10
II-8- Procédés de traitement des colorants	10
II-9- Procédés d'oxydation avancée (POAs)	12

III- La photocatalyse hétérogène.....	13
III-1- Définition.....	13
III-2-Principe de la photocatalyse	13
III-3- Paramètres influençant la Photocatalyse	15
II-4- Applications de la photocatalyse hétérogène	16
III-5- Les photocatalyseurs	16
III-6- Avantages et inconvénients de la photocatalyse	17
III-7- Ensoleillement en Algérie.....	18

Chapitre II : Matériels et méthode

II. Produits utilisés	25
II.1 Colorant bleu basique.....	25
II.1.1 Balayage spectral du bleu basique	26
II.1.2 Courbe d'étalonnage du bleu basique	26
II.2 Catalyseur ZnO	27
II.3CatalyseurSrFe ₂ O ₄	28
II.4 Les réactifs chimiques.....	29
II.5 Réacteur photocatalytique	29
II.6 Dispositif expérimental.....	30
II.7 Techniques analytiques.....	30
II.7.1 Spectroscopie UV-visible	30
II.7.2 Centrifugeuse de paillasse	31
II.7.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	31
II.8 Calcul du rendement d'élimination	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Caractérisation du colorant textile bleu basique	34
III.2 Cinétique d'élimination du polluant bleu basique par photolyse adsorption, et photocatalyse sur SrFe ₂ O ₄	35
III.3 Cinétique d'élimination du polluant bleu basique par photolyse adsorption, et photocatalyse sur ZnO.....	36

III.4. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	38
III.5 Etude cinétique de la photodégradation du bleu basique par ZnO.....	38
III.5.1 Effet du pH de la solution	38
III.5.2 Effet de la dose en ZnO	40
III.5.3 : Effet de la concentration initiale en bleu basique	41
III.6 : Evaluation spectral du colorant textile du bleu basique	43
III.7 Cinétique de dégradation du colorant textile bleu basique par photocatalyse solaire	44
III. 8 Etude comparative des différents traitements	45
III.9 les inhibiteurs (scavenger).....	47
Conclusion générale	50

Introduction générale

Les rejets industriels sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines. Elles provoquent la perte des terres agricoles et impactent la faune et la flore. L'industrie textile est l'une des sources de pollution des eaux, car elle consomme de grandes quantités d'eau et génère des rejets constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant généralement des problèmes de couleur, de concentrations élevées de DBO₅, de DCO, de matières en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées. Ces rejets constituent d'énormes problèmes à la santé humaine et à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Pour cela, plusieurs méthodes de traitement ont été développées afin de remédier à cette pollution. Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée sont reconnus pour leurs efficacités pour la dépollution des eaux chargées en composés organiques, toxique et réfractaire. Ce travail a pour objectif d'étudier la dégradation d'un colorant textile industriel par photocatalyse solaire, on utilisant deux photocatalyseurs SrFe₂O₄ et ZnO. L'efficacité de dégradation du colorant par les deux semi-conducteurs est examinée.

Une étude comparative est réalisée sur le semiconducteur ZnO synthétisé et commercial. Le colorant bleu basique est pris comme molécule modèle dans cette étude, car il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, tannerie, biologie, textile...). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique soulignant les notions fondamentales de pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement. (Définition, classification, toxicité...etc.). Les procédés de traitements à savoir les procédés d'oxydation avancée et le procédé photocatalytique, sont évoqués, également.

Le deuxième chapitre est réservé aux différents matériels et aux méthodes analytiques utilisées

dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré aux discussions des résultats obtenus par l'étude de l'influence de différents paramètres (pH de la solution, la dose du photocatalyseur et la concentration initiale en colorant). La cinétique de dégradation ainsi que l'évolution spectrale, du colorant Bleu basique est examinée. Enfin, l'étude comparative des différents traitements est observée. Finalement, le manuscrit est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I-pollution des eaux

La pollution est la destruction, la dégradation de l'environnement en introduisant, généralement par l'homme, des entités chimiques ou physiques indésirables conduisant à un dysfonctionnement de l'écosystème et de la biosphère.

La pollution de l'eau quant à elle, est une altération de la nature et la qualité de l'eau qui fait de son utilisation un acte dangereux perturbant la biosphère et l'écosystème.

I-2- Origine de la pollution des eaux

La pollution de l'eau est naturelle, elle est liée aussi aux activités de l'homme qui introduit des substances indésirables dans ce solvant universel (agricole, industrielle, domestique).

I-2-1- La pollution naturelle

Plusieurs phénomènes naturels rentrent en jeu pour modifier la composition de l'eau et permettent de détecter qu'elle est contaminée. Son contact avec les gisements minéraux par effet de dissolution ou érosion provoque une augmentation de la concentration des métaux lourds. Les polluants atmosphériques sont aussi en contact par une voie directe avec le sol (précipitation) d'où les teneurs qui aillent au delà des normes requises par l'OMS. La pollution hydrique peut être à l'origine des éruptions volcaniques et les épanchements sous-marins des hydrocarbures [1].

I-2-2- La pollution industrielle

Elle a une part de responsabilité importante de la dégradation de l'écosystème en introduisant des altéragènes chimique, biologique ou physique. On distingue plusieurs polluants industriels [2] :

- ✓ Les métaux lourds d'origine de métallurgie et traitements de surfaces.
- ✓ Les colorants textiles
- ✓ Les médicaments et produits pharmaceutiques
- ✓ Les hydrocarbures et les produits pétroliers

- ✓ Les déchets des centrales nucléaires

II-1- Introduction

Les colorants sont utilisés dans tous les domaines de notre vie quotidienne et cela depuis le début de l'humanité pour la peinture, la teinture du papier, de peau et de vêtements. Les premières substances colorées ont été utilisées par l'homme des grottes vers 12000 ans avant J-C [3]. Constituées de charbon de bois ou d'argiles. Jusqu'au 19^{ème} siècle, les colorants utilisés ne sont qu'une quinzaine tous extraits de produits naturels souvent d'origine végétale.

Une découverte importante est survenue en 1856 par le chimiste anglais William.H. Perkin en réalisant la première synthèse d'un colorant sous l'appellation de mauvéine et la quinine [4] lors de sa tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria. Avec cette découverte le monde a connu la naissance de l'industrie des colorants synthétiques qui sont utilisés par la suite dans de nombreux secteurs industriels pour leur durabilité, brillance et de leur bon marché [5,6].

Environ 20% de la production totale des colorants dans le monde est perdu au cours des différentes étapes d'application et évacué sans traitement préalable dans l'environnement [7]. La majorité des colorants synthétiques sont affirmés comme étant génotoxiques pour les organismes vivants. La mise en évidence de risques cancérigènes a nécessité une réglementation stricte utilisée dans des produits de consommation courante.

II-2- Définition d'un colorant :

Un colorant est toute substance colorée d'origine naturelle ou synthétique capable de changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment, etc.), il peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il n'est pas soluble dans ce milieu. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380nm – 780 nm) [8].

La coloration est due à la présence des groupements fonctionnels appelés : « groupements chromophores », ils disposent des orbitales vides ou incomplètes d'électrons à des niveaux d'énergies peu éloignés de ceux des orbitales remplies, la transition des électrons entre des orbitales lors de l'adsorption des rayonnements lumineux est traduite par l'apparition de la couleur du composé envisagé [9,10]. Quant à la fixation, c'est des groupements fonctionnels donneurs d'électrons fortement polaires acides ou basiques appelés

« Groupements auxochromes » aussi nommés « groupes salifiables » qui permettent la fixation de cette couleur sur les substances à teindre. Ils sont aussi responsables de l'intensité de la couleur du composé envisagé en renforçant les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration, en favorisant la délocalisation électronique « effet bathochrome » en approfondissant la nuance et « effet hypsochrome » en éclaircissant la nuance [11].

En général, les colorants sont constitués d'un ensemble de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycle benzénique, anthracène, perylène, etc.). A mesure que le nombre de cycles aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons π diminue, tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe rejoint la conjugaison du système π et la molécule adsorbe des longueurs d'onde plus grandes et produit une couleur plus profonde [12].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [12]

Groupe chromophore	Groupe auxochrome
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amine primaire ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{N}=\text{O}$)	Amine secondaire ($-\text{NHR}$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Amine tertiaire ($-\text{NR}_2$)
Vinyl ($-\text{CH}=\text{CH}-$)	Hydroxyl ($-\text{OH}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulphure ($>\text{C}=\text{S}$)	Donneurs d'électrons ($-\text{CL}$)

II-3- Nature des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants.

II-3-1- Colorants naturels

Ce sont des extraits d'éléments naturels par un processus simple comme le chauffage et le broyage. Ces colorants organiques provenaient de végétaux comestibles [carotte (orange),

betterave (rouge), peau de raisin noir (noir)], ou d'extraits d'origine animale ou végétale non consommés (rouge cochenille) provenant d'un insecte d'Amérique centrale [Coccus Cacti] , stigmaté de crocus (safran), mollusque (pourpe). Cependant le nombre de colorants naturels n'a jamais dépassé quelque dizaine [13].

II-3-2- Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matière première des molécules telles que le Benzène, issues de la distillation de la houille, par une série de procédés chimiques qui correspondent généralement à remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ, par un élément spécifique ou un radical libre pour former les intermédiaires . Ces intermédiaires seront ensuite utilisés pour fabriquer le colorant final [20]. Ces produits constituent un secteur capital de la chimie moderne avec plus de 10000 colorants synthétiques créés, donnant naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. [4,6].

II-4- Classification des colorants

La classification des colorants repose essentiellement sur deux points, leur structure chimique et leur domaine d'application [6].

II-4-1- Classification selon la structure chimique

Les colorants sont classés selon leur constitution chimique en fonction des propriétés du groupe chromophore. Cette classification intéresse les fabricants des matières colorantes selon laquelle on distingue plusieurs classes [15].

II-4-2- Classification selon le domaine d'application « tinctoriale »

La méthode de teinture varie avec la structure chimique des fibres teintes .un colorant adapté à la laine ou à la soie peut ne pas convenir du tout au coton.

En général, c'est la structure chimique du matériau qui détermine le processus et les colorants à utiliser pour la teinture [15].

Tableau I.2 : classification des colorants [15]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques ; Les colorants anthraquinoniques ; Les colorants indigoïdes ; Les colorants xanthéne ; Les phtalocyanines ; Les colorants nitrés et nitrosés.	Les colorants acides « anioniques » ; Les colorants basiques « cationiques » ; Les colorants de cuve ; Les colorants directs ; Les colorants a mordants ; Les colorants réactifs ; Les colorants dispersés.

II-5- Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- carburants et huiles (industrie automobile) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical [16].

II-6- Les colorants et l'environnement

La principale route par laquelle un colorant passe dans l'environnement est via l'eau de rejet d'industrie textile [17]. La plupart des colorants sont visibles à des concentrations

faibles même à 1mg/L et, les rejets d'industrie textiles sont à des concentrations dans l'intervalle 10-200 mg/L [18] ce qui rend les eaux très colorées. L'évacuation anarchique de ces effluents causerait des dommages considérables à la faune et à la flore, et à l'ensemble de l'écosystème, ce qui pourrait avoir des répercussions sur la santé humaine. [19,20]

Par ailleurs, l'industrie textile reste parmi les secteurs les plus corrupteurs pour l'environnement, et plus précisément pour les milieux aquatiques, puisqu'elle génère 700 000 tonnes de composés organiques par an, sans compter qu'il existe environ 100 000 colorants différents sur le marché [21,22].

II-7- Toxicité des colorants

De nombreuses études ont montré des effets toxiques et/ou cancérigènes des colorants azoïques et cela est due à leurs structures chimiques qui varient d'un type à l'autre tels que, les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [23].

II-7-1- Dangers évidents

II-7-1-1- Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole, et, altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [24,25].

II-7-1-2- Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [26].

II-7-1-3- Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Des auteurs ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L [27]. Ces substances colorantes ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes [25].

II-7-2- Dangers à long terme

II-7-2-1- Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés complexes et les plus difficiles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur stabilité et leur réactivité chimique [25].

II-7-2-2- Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [26].

II-7-2-3- Sous-produits de chloration

Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [29].

II-8- Procédés de traitement des colorants

Pendant la coloration des textiles, il est nécessaire de connaître les degrés de fixation et les rejets de colorants en solution aqueuse des différentes classes de colorants (tableau II.3) [17, 18].

Tableau I.3 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales des colorants azoïques [18].

Classe de colorant	Fibres utilisés	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80-93	7-20
Basique	Acrylique	97-98	2-3
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Directe	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	80-93	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Dispersé	Cellulose	60-70	30-40

Il est à noter que les colorants azoïques sont la classe la plus importante de colorants organiques (60-70%) et représentent la majorité des colorants rejetés par les industries textiles. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives ; la première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois catégories : [30]

❖ **Traitement Physique**

- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- l'adsorption,
- l'osmose inverse, filtration,
- l'incinération

❖ **Traitement Chimique**

- l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- la réduction par (Na₂S₂O₄),
- la méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions,

❖ **Biologique**

- Traitement aérobie,

- Traitement anaérobie

II-9- Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des alternatives très intéressantes à la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques. Ces processus sont basés sur la formation des radicaux libres instables et très réactifs ($\bullet\text{OH}$, $\text{HOO}\bullet$ et $-\text{O}_2\bullet$). Ces radicaux libres sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques. [22]

Le puissant pouvoir oxydant de ces radicaux libres leur permet d'oxyder les molécules récalcitrantes en molécules biodégradables et en composés inorganiques tels que : CO_2 et H_2O et les sels inorganiques. Les POAs sont particulièrement efficaces pour traiter les effluents à faibles concentrations qui convient donc aux fins de chaînes des traitements. [32]

Tableau I.4 : Classification des procédés d'oxydation avancée [33].

Procédé	Principe
Photolyse	Lumière seule
Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
Electro Fenton	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Electro chimique	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Peroxonation	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Photolyse avec H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$
Ozonolyse	$\text{O}_3/\text{U.V.}$
Photocatalyse homogène : photo-Fenton	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$
Photocatalyse hétérogène	Catalyseur/lumière
Oxydation anodique, électro-Fenton	Procédés d'oxydation électrochimique
Sonolyse	Procédés d'oxydation sonochimique

III- La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydant capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le

photo-catalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré [34]. La photocatalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface de catalyseur solide. L'activation du photo-catalyseur se déroule en trois étapes :

- L'absorption des photons par le photo-catalyseur ;
- Création de paires électron/trou photo-induites dans le photo-catalyseur ;
- Migration des paires électron/trou vers la surface du photo-catalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface [35]

III- Principe de la photocatalyse

La photocatalyse implique la photo-excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite ($E \geq E_g$). Ces derniers permettent de faire passer des électrons de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [36]

Le mécanisme de dégradation par la photocatalyse hétérogène peut être décrit par les étapes clés suivantes :

- **Adsorption à l'obscurité**

L'adsorption des réactifs à la surface de photocatalyseur a pour but d'établir l'équilibre adsorption-désorption et de déterminer la quantité adsorbée. L'importance de cette étape est que le processus de dégradation se passe à la surface du semi-conducteur ce qui peut affecter l'absorbance des photons et/ou modifier les propriétés de surface du solide. [34,38]

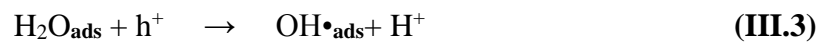
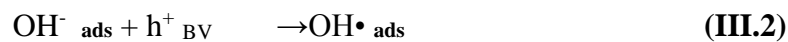
- **Activation du semi-conducteur**

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Lorsque le semi-conducteur est photo-excité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de l'orbitale occupée la plus haute énergie de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie de la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le matériau (équation III.1) [39].



- **Réactions d'oxydo-réduction**

Le trou d'oxydation donne au solide des propriétés oxydo-réductrices, ce qui entraîne des réactions avec les polluants adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Ces espèces adsorbées subissent des réactions d'oxydoréduction avec production de divers radicaux [34]. Le trou h^+ peut réagir avec des molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur et produire des radicaux hydroxyles :

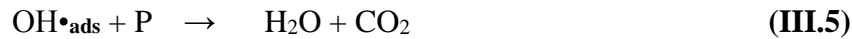


A leur tour l'électron présent dans la bande de conduction peut réagir avec le O_2 adsorbé sur la surface du photocatalyseur pour former le radical anion super oxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) selon la réaction suivante [46] :



Cette réaction dépend de la concentration en oxygène dissous et empêche la recombinaison e^-/h^+ qui est un facteur limitant de la réaction photocatalytique [34]

En fin, le polluant « P » (molécules organiques) peut ainsi déclencher la dégradation oxydante, qui peut conduire à une minéralisation complète [41,42] :



Le facteur limitant l'efficacité du traitement par la photocatalyse hétérogène est la recombinaison électron / trou [48].

- **Désorption des sous-produits :**

Les sous-produits d'oxydation issus de la dégradation de la molécule du polluant sont désorbés et diffusés dans la solution

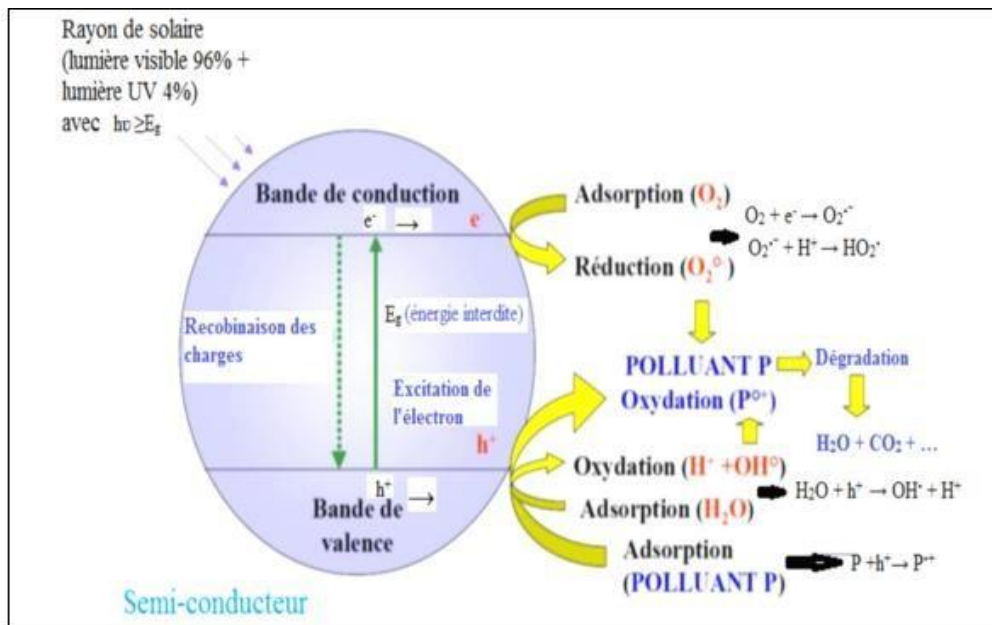


Figure I.1: Schéma présentant le principe de la photocatalyse hétérogène.

III-3- Paramètres influençant la Photocatalyse

Plusieurs paramètres affectent la réaction de photocatalyse. Cela est dû aux conditions opératoires, à la nature du polluant à éliminer et au catalyseur lui-même. Les principaux paramètres sont les suivants :

- **Masse de photocatalyseur**

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur, en

raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'absorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écran du photocatalyseur. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons [43]

- **Concentration du polluant**

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est en fonction de la concentration des réactifs. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il ya alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [43]

- **La longueur d'onde :**

La vitesse de réaction est en fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite [43]

- **La température :**

De par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 et 80°C. A basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température [43]

- **Le pH de la solution :**

Le pH est un paramètre important qui influence le rendement de la réaction photocatalytique. Selon la valeur du pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement et rarement neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle le Point de Charge Zéro [44]

- **La turbidité :**

Le degré de turbidité exprime l'état d'une eau pouvant être claire ou trouble. Cet état est causé par la présence des matières en suspension (MES). La turbidité dépend de plusieurs

paramètres comme la taille, la quantité, la forme, et l'indice de réfraction de ces particules. Lors de la photocatalyse, la présence des MES réduit l'intensité du rayonnement incident sur les photocatalyseurs en inhibant la transmission de la lumière [45]

III-4- Applications de la photocatalyse hétérogène

Ce procédé trouve son ampleur d'utilisation principalement dans le domaine du traitement des eaux contaminées par les colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, ...etc. Il est également appliqué dans l'épuration de l'air, de la désodorisation, comme agent antibactérien et dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées [46]

III-5- Les photocatalyseurs

Les semi-conducteurs de la photocatalyse hétérogène sont divisés en deux groupes, les oxydes métalliques tels que : TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , ...etc., et des calogènes CdS , CdSe , CdTe , ZnS , ZnSe , PbS et HgS . Le bon choix du photocatalyseur dépend de leur résistance à la photo corrosion, leur stabilité, non toxicité et la valeur énergétique de leur bande interdite (comprise entre 2,2 et 3,8 eV). Cette dernière constitue un handicap majeur pour cette technique car elle nécessite des lampes émettant des rayons ultraviolets [47].

Tableau I.5 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [44].

Semi conducteur	Bande de valence $E^\circ(\text{V/ESH}^*)$	Bande de conduction $E^\circ(\text{V/ESH}^*)$	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
TiO₂	+3.1	-0.1	3.2	387
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
SnO₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497

III-6- Avantages et inconvénients de la photocatalyse

▪ Avantages

- Minéralisation totale des polluants avec respect de l'intégrité de l'environnement ;
- Efficacité très élevée ;
- Élimination des substances toxiques ;
- Utilisation de l'énergie renouvelable (rayon solaire) ;
- Usage à température ambiante [48]

Parmi les avantages de traitement par photocatalyse hétérogène ce procédé est favorisé par le rayonnement solaire. L'Algérie dispose d'un gisement solaire le plus élevé au monde dû à son positionnement géographique privilégié de l'ordre de 1200 kWh.m⁻², le Nord du Grand Sahara, avec des moyennes annuelles d'ensoleillement variant entre 2600heures/an dans le Nord à 3500 heures/an dans le Sud [49].

▪ Inconvénients

- Application industrielle : problématique à cause du rendement quantique faible;
- Limitation par le transfert de masse;
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction ;
- Eaux usées troubles posant des problèmes. [48]

III-7- Ensoleillement en Algérie

La durée moyenne d'ensoleillement dans le Sahara algérien est de 3500 heures, ce potentiel peut constituer un facteur important de développement durable dans cette région, s'il est exploité de manière économique. Le (tableau II.2) donne le taux d'ensoleillement pour chaque région de l'Algérie.

Tableau I.6 : Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région [50].

Régions	Régies côtières	Hauts plateau	Sahara
Superficie	4%	10%	86%
Durée moyenne d'ensoleillement (heures/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kWh.m ⁻²)	1700	1900	2650

Références bibliographiques

- [1] G. Miquel , « Rapport sur les Effets des Métaux Lourds sur l'environnement et la santé , » Sénat, France,2001 .
- [2] L. Seid, « Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co^{+2} et Cd^{+2} par le polypyrrolle chimique et l'application d'electrodes modifiées en électrocatalyse », these de Doctorat, université de Setif-1, Algerie, 2015.
- [3]J.D.Robert, M.C. Caserion Chimie organique moderne, Inter Edition, Paris, (1979).
- [4]R.Perrin, J.P.Scharff ; « chimie industrielle » 2^{ème} Edition Dunod, Paris ,661 (1999)
- [5]B.ASSIA et H.ASMA.2021 .Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque par l'oxyde de zinc « ZnO », sous les conditions naturelles et artificielles simulées (Cas Du Méthyl Orange) ; mémoire de Master, universite larbi ben m'hidi oum el bouaghi
- [6]M.Lefutec, Technologie des matières et industries textiles. Edition Eyrolles, Paris, (1979)
- [7]A.Houas, H.Lachheb, M.Ksibi, E.Elaoui, C.Guillard, J.M.Hermann, App.Catal.Environ.31(2001).
- [8]Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [9]H.Nozet,Textiles Chiliques et Fibres Modernes, Editions Eyrolles,Paris,(1976)
- [10]H.Roques, Fondements théoriques du traitements chimiques des eaux, Techniques et documentation -Lavoisier,Paris,(1991)
- [11]M.Mioque,C.Combet Farnoux,H.Moskiwitz, Abrégé de Chimie Organique,tome2, 2ème Masson, Paris, p211-222 .
- [12]J.SAMIR « Etude comparative de deux méthode de préparation d'un catalyseur a base de cuivre pour l'oxydation du Crystal violet » Mémoire De Fin D'étude. Université sidi mohammed benabdellah, fes, maroc 2016/2017
- [13]BENAISSA AKILA, KACEM CHAUCHE, « Etude de la dégradation Photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Thèse doctorat, Universite mentouri constantine, 2010/2011.
- [14] CHETIOUI SOUHEYLA, Structures et propriétés physico - chimiques de Substances colorantes de synthèse, Mémoire de Magister, universite mentouri constantine, 2010.
- [15] A.SALIM « étude comparative entre coagulation-floculation et électrocoagulation-électroflottation », Mémoire Fin D'étude, Universite Abderrahmane mira Bejaia ,2016-2017
- [16] F. Edeline, " L'épuration physico-chimique des eaux "). Théorie et technologie, 4ème

Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège, 1998.

- [17] Eston, J.R., The Day maker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor.1995, Society of Dyers and Colourists ; Bradford, England. P 9-21
- [18] C.O'Neill, F .R.Hawkes, N.D.Lourenco, H.Pinheiro,w.Delee, « Colour in textile effluents – sources, measurement, descharge and simulation», Review,Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, (1999), 1009-1018.
- [19] M. Elhadj, A. Samira, T. Mohamed, F. Djawad, A. Asma, N. Djamel, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis, Sep. Sci. Technol. 168 (2019) 1–19,
- [20] N.Y. Donkadokula, A.K. Kola, I. Naz, D. Saroj, A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 19 (2020) 543–560.
- [21] P.C. Dey, R. Das, Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange dye on interaction with synthesized ligand free CdS nanocrystals under visible light illumination, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 231 (2020), 118122.
- [22] N. Boudechiche, M. Fares, S. Ouyahia, H. Yazid, M. Trari, Z. Sadaoui, Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from Ziziphus lotus stones, Microchem. J. 146 (2019) 1010–1018.
- [23] Abdallah MEDEKHEL, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire de MASTER Université ECHAHID HAMMA LAKHDAR -el oued,2018
- [24] Anliker, R., Moser, P., &Poppinger, D. (1988). Bioaccumulation Of Dyestuffs And Organic Pigments In Fish.Relationships To Hydrophobicity And Steric Factors. Chemosphere, 17(8), 1631-1644.
- [25] (Robinson, S. (1992). The Family With Cancer. European Journal Of Cancer Care, 1(2), 29-33).
- [26] Manahan, S. E. (1999). Industrial Ecology: Environmental Chemistry And Hazardous Waste. Crc Press.
- [27] Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (1998). The Biotechnologyapproach To Colourremovalfrom Textile Effluent. Journal Of The Societyofdyers And Colourists, 114(2), 38-41.
- [28] A. Abdessemed, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Mentouri, Constantine, (2009).
- [29] Zawlotzki Guivarch, traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des

colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée,(2004).

[30] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).

[31]R. Andrezzi, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery», Catalysis Today, vol. 53, n° 1, p. 51- 59, oct. 1999.

[32]J.M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », Catalysis Today, vol. 53, n° 1, p. 115- 129, oct. 1999.

[33]F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et 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, vol. 22, n° 4, p. 535, 2009.

[34] . N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique. Thèse de doctorat. 2018. Université de Lyon, Université de Gabès Tunisie, Français.

[35]. F. Hafir, L. Latbi. Dégradation des polluants organiques par voie photocatalytique en milieu aqueux. Mémoire de master. 2013. Université de Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie.

[36]Treinin A. Hayon E. (1970).J. Am. Chem. Soc., 92, 5821.

[37]HELALI Sihem .2012 . 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 (UVA/UVB).DOC : Chimie/Environnement : Université Claude Bernard Lyon 1.

[38]. R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photo-réacteur pilote. Thèse de Doctorat. 2006. Université Claude Bernard - Lyon, France

[39]. A. Mills, S. Le Hente. Au over view of semi-conducteur photo-catalysis. J. Photobiol, A. Chem, 1997, 1-35.

[40]. C. Joseph, G. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: Ashort review. Ultrasonics Sono-chemistry, 2009, 583-589.

[41]. M. Nan, B. Jin, K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytique water treatment technology. A review. Water Research, 2010, 2997-3027.

[42]. C. Minero, D.Vione. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries. Appl. Catal. B. Environ, 2006, 257-269

[43]. H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par 22 plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France

[44]M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and

degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂ - UV process », *Dyes and Pigments*, vol. 68, n° 2- 3, p. 133-142, 2006.

[45] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, et C. Saint, « Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review », *Water Research*, vol. 44, n° 10, p. 2997- 3027, mai 2010.

[46]. D. Alexandre, « Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: Application à la pollution des eaux de calcs ». Thèse de doctorat. 2011. Université Claude Bernard-Lyon I, Français.

[47]. C. Chen, W. Ma, J. Zhao. « Semiconducteur mediated photodegradation of pollutants under visiblelight irradiation ». *Chem. Soc. Rev*, 2010, 4206-4219.

[48]. B. Benalioua, « Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse ». Thèse de doctorat. 2016. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.

[49](LAMY M. L., 2004). Lamy M. L., « Efficacité des politiques environnementales d'incitation à l'adoption de nouvelles techniques le cas des énergies renouvelables » Thèse de doctorat Grenoble (2004).

[50] S., Slimani A., Boucherit M.S., Hamouda M., L'énergie renouvelable en Algérie et l'impact sur l'environnement. 10ème Séminaire International sur la Physique Energétique, *Journal of Scientific Research* vol. 1 (2010) p 50-54.

Chapitre II

Matériels et méthode


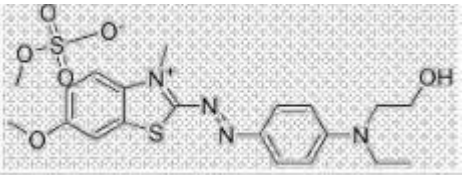
Ce chapitre présente le matériel et les méthodes d'analyse utilisés pour le traitement par photocatalyse solaire. Dans le but de dégrader un polluant émergent comme le colorant textile industriel deux calyseurs ont été considérés dans cette étude. Ce travail se focalise sur l'étude de l'effet de certains paramètres, à savoir la dose du semi-conducteur, le pH de la solution et la concentration initiale en polluant. La méthodologie suivie et l'ensemble de matériels utilisés sont présentés ci-dessous.

II. Produits utilisés

II.1 Colorant bleu basique

Le choix du polluant est opté pour un colorant textile industriel, les propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du colorant bleu basique

Nom du produit	Bleu basique et Bleu cationique		
Type chimique	Azoïque	Formule chimique	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$
N ° CAS	12270-13-2	Masse moléculaire	482,58
Couleur			
Structure de la formule			
Apparence	Poudre uniforme cyan		
Ombre	Similaire à la norme		
Force	Correspondant à la norme 300%		
Humidité	$\leq 3.0\%$		
Insoluble	$\leq 0.3\%$		
Application	Le bleu basique est principalement destiné à la teinture et à l'impression acryliques et textiles. Peut également être utilisé pour la teinture de nitrures modifiés et de polyester.		

II.1.1 Balayage spectral du bleu basique

Afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{\max}) du colorant bleu basique, un balayage spectral a été effectué dans le domaine du visible. Un échantillon d'une solution de concentration de 20 mg/L en colorant est analysé sur un spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant bleu cationique est déterminée par la figure II.1.

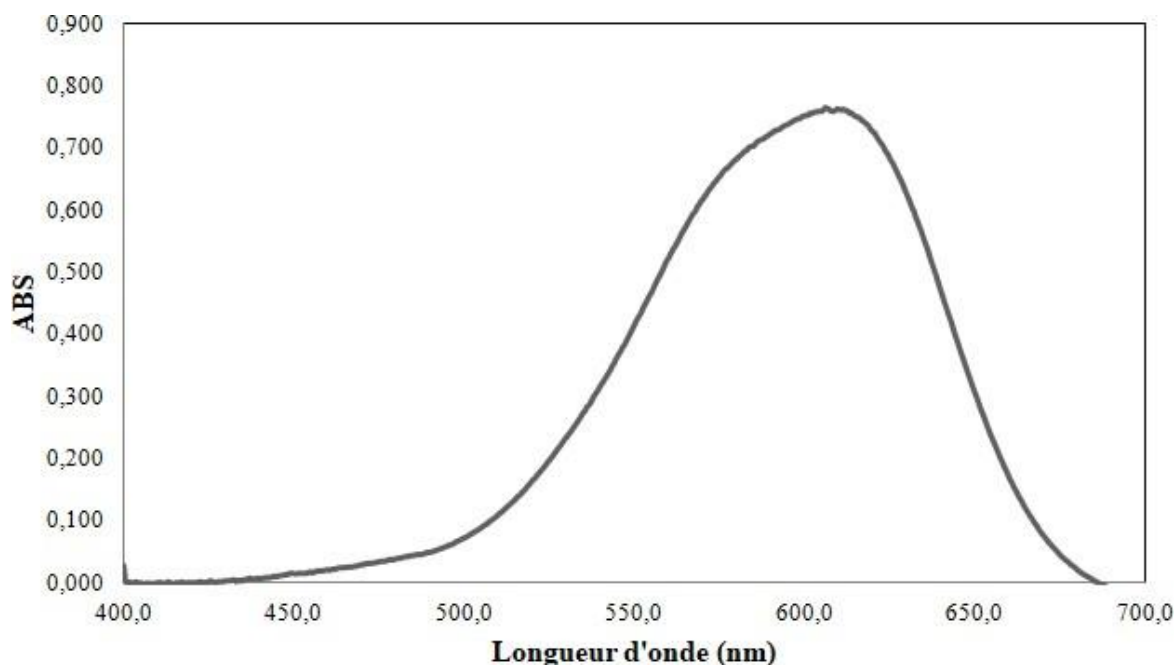


Figure II.1 : Spectre visible du colorant bleu basique étudié

II.1.2 Courbe d'étalonnage du bleu basique

La courbe d'étalonnage du bleu basique a été obtenue par la mesure de l'absorbance « Abs » à la longueur d'onde $\lambda = 606$ nm, d'une série de solutions, de concentration allant de 5 à 25 mg/L (Tableau II. 2). Ces solutions ont été réalisées par dilution successive d'une solution étalon, dans des fioles jaugées. Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration ($Abs = f(C)$) a montré une droite linéaire, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.993$ (Figure II. 2).

Tableau II.2 : Densités optiques correspondantes aux différentes concentrations

C(mg/L)	0	5	10	15	20	25
Abs (nm)	0	0.3414	0.6201	0.8303	1.1288	1.3633

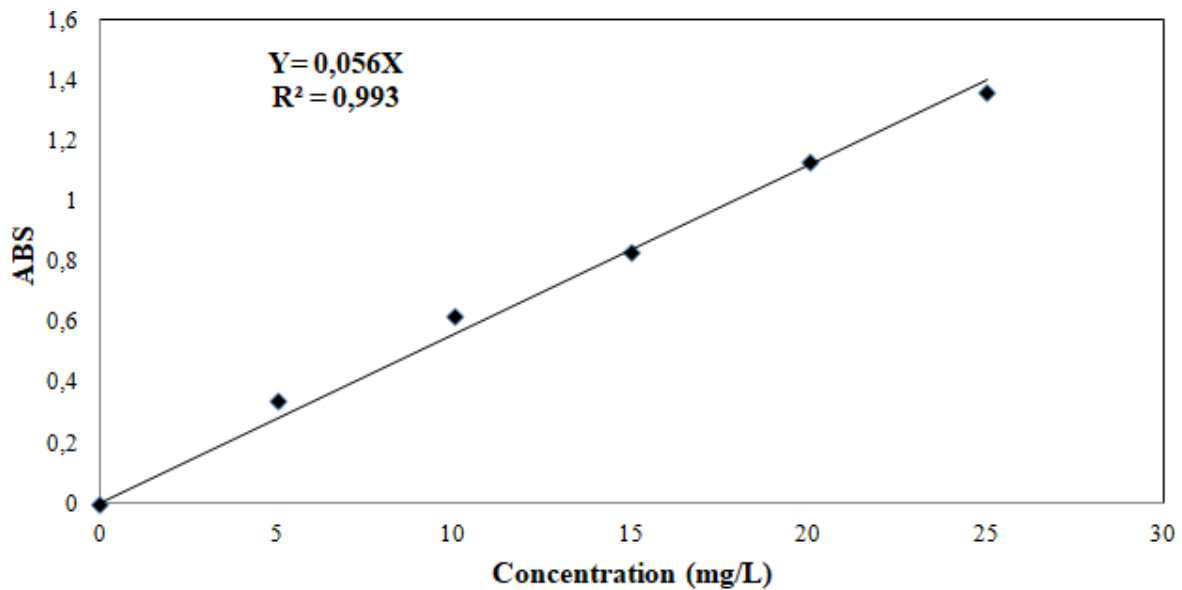


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du bleu basique

Lors du traitement par le procédé photocatalyse hétérogène, la concentration résiduelle en polluant bleu basique à l'instant (t), est déterminée par l'équation linéaire suivante :

Y : Absorbance « A » à l'instant (t).

X : Concentration résiduelle du bleu basique à l'instant (t).

II.2 Catalyseur SrFe_2O_4

La ferrite de strontium (SrFe_2O_4) est le premier catalyseur considéré pour réaliser le traitement du colorant textile. Les systèmes ferrites ont la capacité d'absorber plus de lumière visible que d'autres catalyseurs similaires en raison de leurs propriétés structurales stables et unique, de plus d'être écologique et non nocifs à l'environnement. Bien qu'il n'y ait pas d'études pertinentes pour cette application, même si différentes phases de cette ferrite ont été utilisées comme catalyseur dans le processus d'oxydation et de dégradation organique.



Figure II.4 : Catalyseur SrFe_2O_4

II.3 Catalyseur ZnO

Le catalyseur choisie pour le traitement photocatalytique du colorant textile bleu basique est l'oxyde de zinc (ZnO), synthétisé par la voie sol-gel. Le photocatalyseur oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre. considère

Le plus grand avantage du ZnO , c'est qu'il absorbe sur une plus grande fraction du spectre solaire que le catalyseur TiO_2 [1]. Pour cette raison, le photo-catalyseur ZnO est le plus adapté à la dégradation photo catalytique en présence de la lumière solaire [2].



Figure II.3 : Catalyseur ZnO

II.4 Les réactifs chimiques

Le tableau ci-dessous a regroupés plusieurs réactifs utilisés durant le traitement photocatalytique :

- ✚ Réactifs pour ajuster le potentiel d'hydrogène (pH) de la solution
- ✚ Réactifs pour déterminer les radicaux libres qui sont responsable de la dégradation du polluant bleu basique pour déterminer le radicale responsable de la dégradation (Scavenger).

Tableau II.3 : Réactifs chimiques utilisés dans cette étude

Produit	Formule chimique	Utilisation
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Ajuster le PH acide
Hydroxyde de sodium	NaOH	Ajuster le PH basique
Nitrates d'argent	AgNO ₃	Inhiber la bande de conduction
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	Inhiber OH•
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Inhiber OH•
Benzol	C ₆ H ₆	Inhiber O ₂ •-
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Inhiber la bande de valence

II.5 Réacteur photocatalytique

Le traitement du colorant bleu basique par photocatalyse solaire a été réalisé en mode Batch, dans un bécher de capacité 1000 mL. Une dose de ZnO (0.5g/L) est mélangée avec une solution du colorant bleu basique (20ppm), sous agitation magnétique à pH libre, en présence d'irradiation solaire. Ces rayonnements sont constitués d'une faible partie des rayonnements ultraviolets (~5%), d'une grande partie du visible (~43%) et infrarouge (~52%). Des prélèvements ont été réalisés à différents temps afin de suivre la dégradation du polluant bleu basique. Ces premiers ont été centrifugés afin de se débarrasser du semi-conducteur, puis d'analyser les solutions obtenues par le spectrophotomètre UV-visible. La concentration résiduelle est déterminée par l'équation II.1.



Figure II.5: Dispositif expérimental du photo-réacteur solaire

II.6 Dispositif expérimental

Plusieurs essais ont été réalisés lors de traitement du polluant bleu basique par photocatalyse solaire.

- Un test d'adsorption est la première étape faite pour déterminer la quantité du colorant adsorbée par le photo-catalyseur. Ce test est réalisé en mode de l'obscurité (absence de la lumière solaire)
- La photolyse est appliquée à la solution colorante bleu basique seule (absence du photo-catalyseur), pour tester l'absorption des radiations solaire par cette dernière et donc savoir si elle est photodégradable ou non.
- Après les deux tests précédents, la photo-catalyse a lieu en mettant l avec le photo-catalyseur (ZnO) en présence de la radiation solaire. C'est là où la photo-dégradation du colorant commence.

II.7 Techniques analytiques

II.7.1 Spectroscopie UV-visible

La concentration résiduelle en colorant bleu basique est déterminée par le spectromètre UV-visible SHIMATZU -UV i 1900. Ce dernier est basé sur une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert. Cette technique mis en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400–750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Soumis à un

rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde. Avant l'analyse par le spectromètre UV-visible, les échantillons prélevés ont été centrifugés afin de séparer le semi-conducteur ZnO de la solution.

II.7.2 Centrifugeuse de paillasse

Les échantillons ont été centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse de marque **Hettich EBA20**. Une centrifugeuse est une machine équipée d'un axe de rotation enfermé dans une enceinte. Excepté pour la centrifugeuse de paillasse dont la vitesse de rotation et le temps typique d'utilisation sont relativement limités, il est nécessaire d'empêcher l'échauffement des échantillons. Les échantillons ont été centrifugés à une vitesse de 6000 tours pendant 10 min.

II.7.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface du polluant, le polluant textile bleu basique est analysé par spectroscopie infrarouge (IR). Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie transformée de Fourier **Shimadzu, IR, Affinity-1S**. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} (Fig. II 2).

II.8 Calcul du rendement d'élimination

Le rendement d'élimination du colorant textile bleu basique par le procédé photo catalytique solaire, est estimé par la relation II.2.

$$R(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{II.2}$$

Avec :

R% : Rendement d'élimination du colorant

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

C_t : Concentration de colorant au temps t (mg/L^{-1})

Références

- [1] M.A. Salem, S.Y. Shaban, S.M. Ismail, Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunlight. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* 5(3) (2015) 439- 442.
- [2] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53(1) (1999) 115-129

Chapitre III

Résultats et discussion

La description des méthodes et matériel d'analyse mis en œuvre durant cette étude est déterminé dans le chapitre précédent. L'efficacité du traitement du colorant textile bleu basique par photocatalyse solaire est examinée, après avoir optimisé des différents paramètres mis en jeu à savoir : la dose de catalyseur, concentration en polluant et pH de la solution. Ainsi, une étude comparative de cinétique de dégradation du polluant bleu basique, par l'oxydant persulfate de potassium et les fibres de carbone, est établie, dans ce troisième chapitre.

III.1 Caractérisation du colorant textile bleu basique

Le polluant bleu basique est caractérisé par infrarouge (IR). Le spectre IR a montré la présence de deux groupements fonctionnels. Ces groupements sont donnés par les bandes suivantes : une bande à 1640 cm^{-1} (N-H amine ou amide) et une bande à 3350 cm^{-1} (O-H alcool) (Figure III. 1).

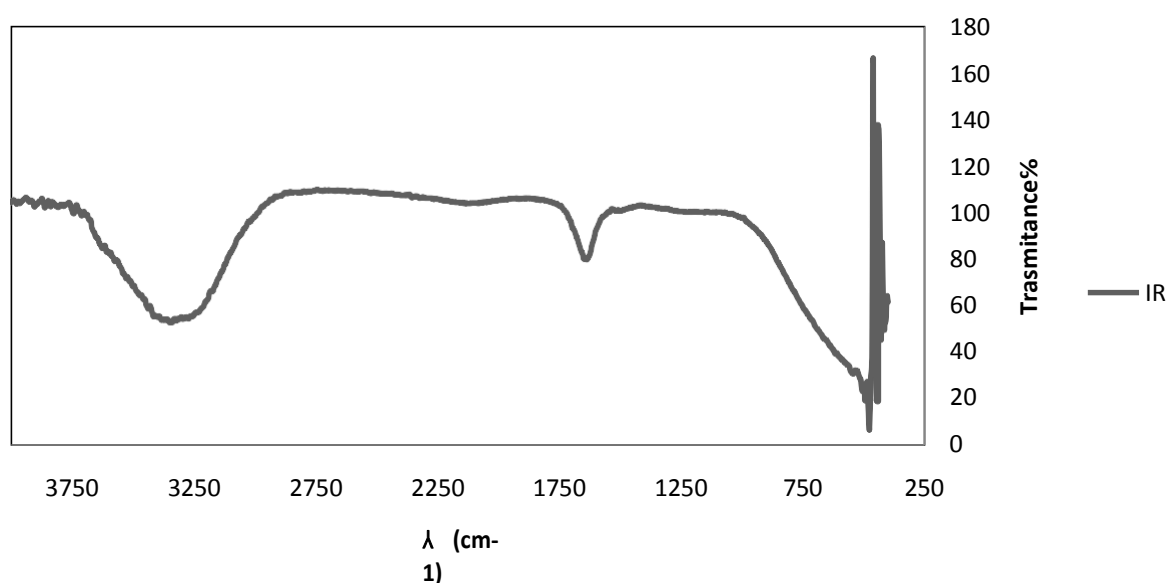


Figure III.1 : Spectre infrarouge du bleu basique poudre

III.2 Cinétique d'élimination du polluant bleu basique par photolyse adsorption, et photocatalyse sur SrFe_2O_4

Des tests préliminaires ont été réalisés pour évaluer la véritable contribution de chaque processus impliqué dans l'élimination du polluant bleu basique, à savoir : la photolyse sous rayonnement solaire, l'adsorption du semi-conducteur (SrFe_2O_4) dans l'obscurité et la photocatalyse solaire en présence de (SrFe_2O_4) (Figure III.2). Le résultat est montré dans la (Figure III.3) montrant le rendement de l'adsorption du semi-conducteur à l'obscurité qui est de 14,26 % , le rendement d'élimination par photolyse est de 42,44 % et une faible dégradation de bleu basique par photocatalyse avec un rendement de 16,37 % seulement après 180 min de dégradation . Ce qui nous mène à dire que la ferrate de strontium n'a pas donné un résultat pouvant faire suite à notre étude.

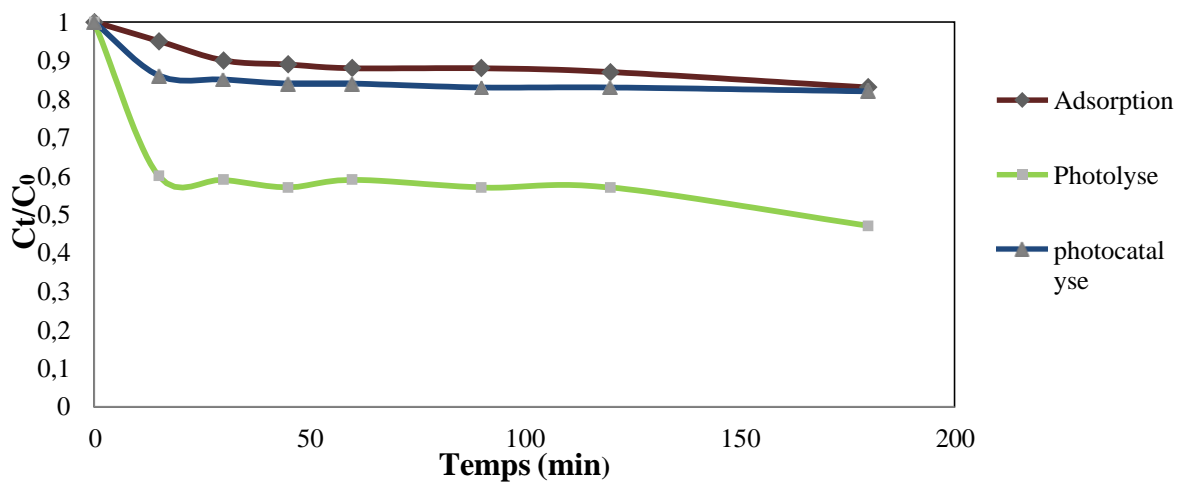


Figure III.2 : Comparaison entre la photolyse, adsorption et la photocatalyse sur SrFe_2O_4 .

(Dose = 1 mg /L, C_0 = 20 mg/L et pH libre).

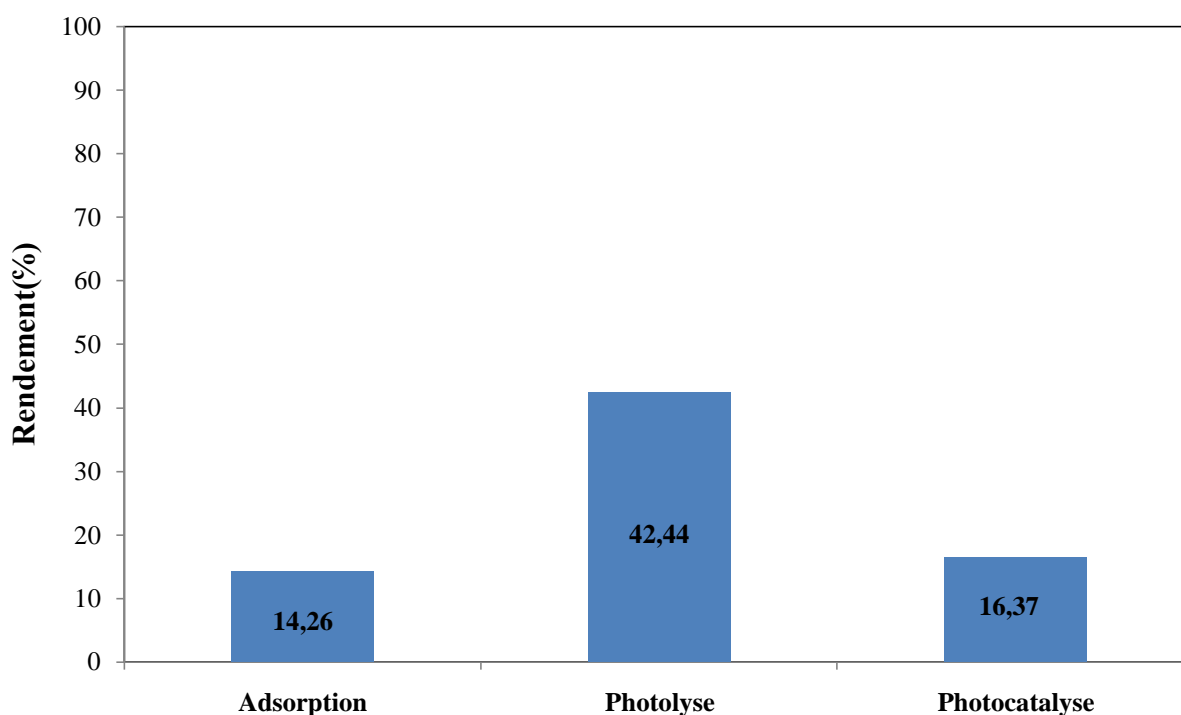


Figure III.3 : Rendement d'élimination du bleu basique par photolyse, adsorption, et photocatalyse sur SrFe_2O_4

III.3 Cinétique d'élimination du polluant bleu basique par photolyse adsorption, et photocatalyse sur ZnO

Les mêmes tests préliminaires dans l'étude précédente ont été réalisés en présence de ZnO (Figure III.4). Les résultats présentés sur (la Figure. III.5), ont montré clairement que le rendement d'élimination du bleu basique en solution aqueuse par adsorption sur le semi-conducteur à l'obscurité, est de 27.39 % et par photolyse en présence du soleil et absence du semi-conducteur, est de 42.44 %, après 180 min de traitement. Ces rendements d'élimination du polluant bleu basique semble être faible par rapport à 94.55%, rendement d'élimination par procédé photocatalytique, après 180 min de dégradation. Ainsi, l'efficacité du traitement du colorant bleu basique par procédé photocatalytique solaire en présence de ZnO est confirmée.

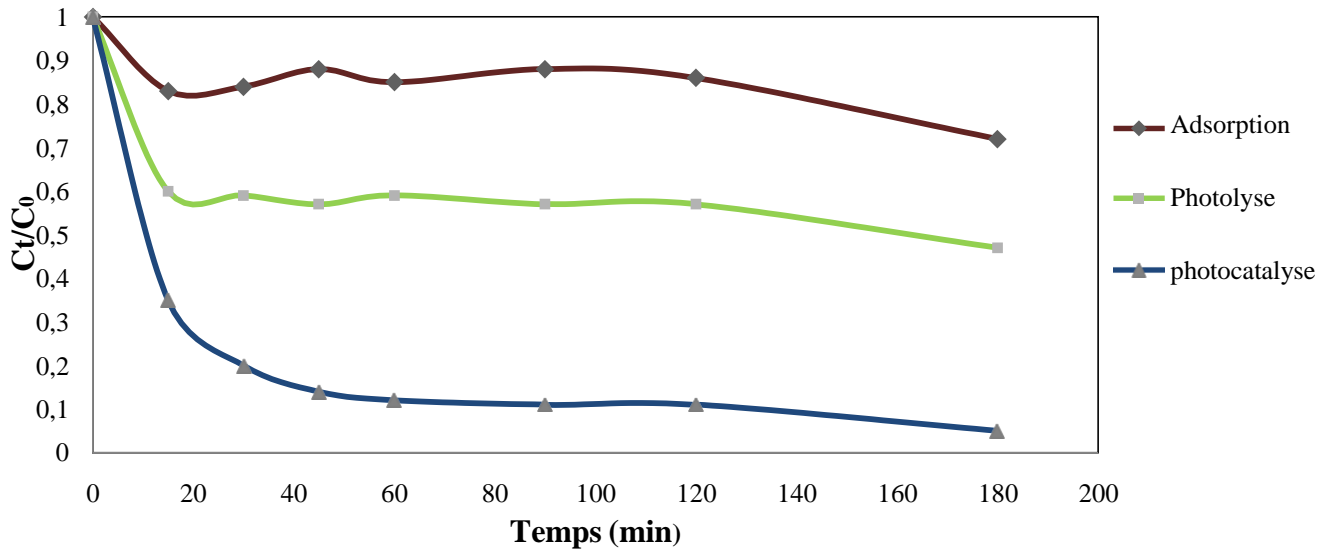


Figure III.4 : Comparaison entre la photolyse, adsorption et la photocatalyse sur ZnO.(Dose =1mg /L, $C_o = 20$ mg/L et pH libre)

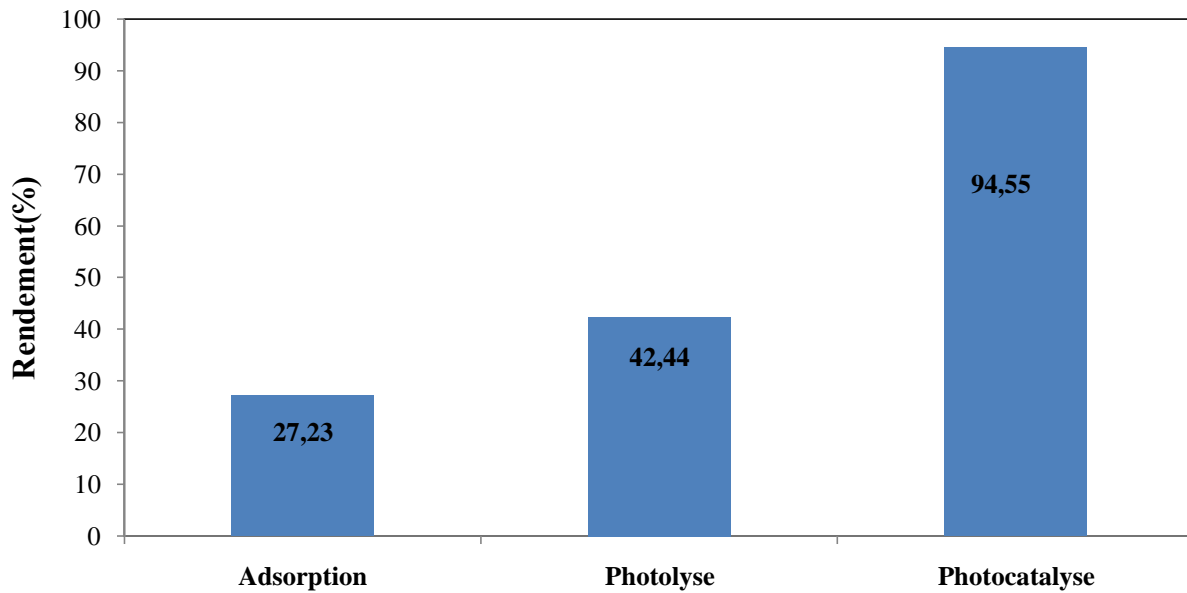


Figure III.5 : Rendement d'élimination du bleu basique par photolyse, adsorption, et photocatalyse sur ZnO

III.4. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Le phénomène d'adsorption du colorant textile bleu basique sur le ZnO est examiné dans les conditions suivantes : 20 mg/L concentration en colorant, 1 g/L la dose du ZnO, 180 mn le temps de contact et pH libre. La variation de la concentration du polluant en fonction du temps de contact est donnée par la figure III.6. Le processus d'adsorption est instantané et atteint l'équilibre à après 1 heure de contact sous agitation magnétique. Pour cela, le temps de contact considéré pour la suite de l'étude est de 1 heure.

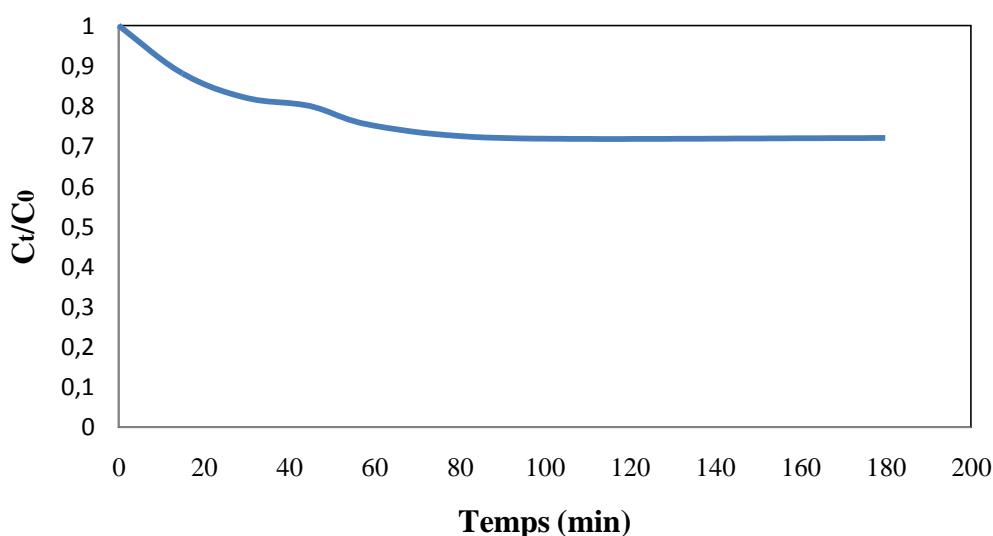


Figure III.6 : Temps d'équilibre pour l'adsorption du colorant textile par ZnO

III.5 Etude cinétique de la photodégradation du bleu basique par ZnO

L'étude de l'effet des paramètres présentés ci-dessous a permis de déterminer les conditions optimales concernant le pH de la solution, la dose du ZnO et la concentration initiale en polluant textile.

III.5.1 Effet du pH de la solution

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation dépend de la nature des charges de surface portée par ZnO, de l'état ionique des molécules de colorants, de l'adsorption du colorant et de la concentration en radicaux hydroxyles produit. Le traitement photocatalytique solaire est réalisé dans les conditions suivantes : 1g/L de dose en ZnO, 20 mg/L concentration initiale en colorant, température entre 25 - 36 °C,

indice UV de 8/10 et pH 2 ; 4 ; libre (5,41) ; 8 et 10. Les résultats de l'évolution temporelle (C_t/C_0) pour les différents pH considérés sont regroupés dans la figure III.7.

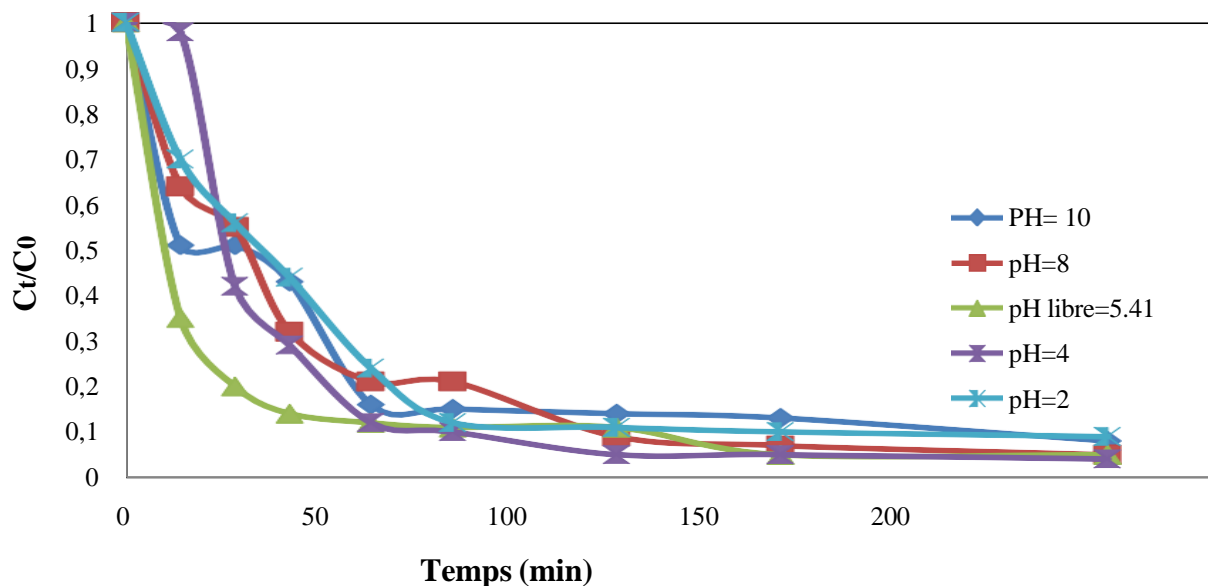


Figure III.7 : Effet du pH sur la dégradation du colorant bleu basique par photocatalyse ($C_0=20$ mg/L ; 1g/L de ZnO)

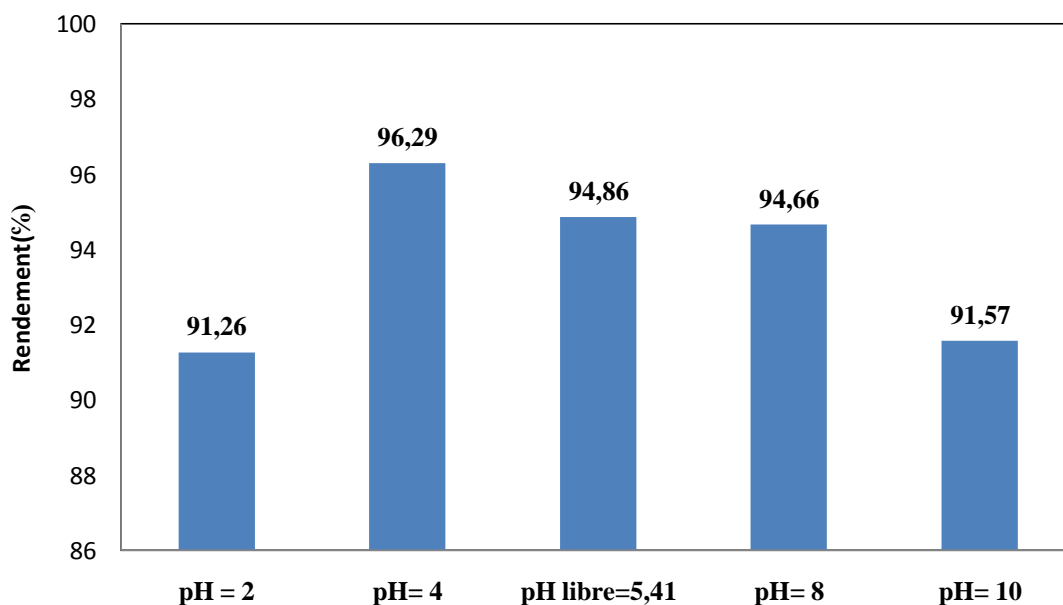


Figure III.8 : Rendement d'élimination du colorant bleu basique par photocatalyse à différents pH ($C_0=20$ ppm et 1g/L ZnO)

En tenant compte du taux d'adsorption minimal et d'un taux de dégradation maximal, un rendement d'élimination de plus de 90 % est examiné, après 120 mn de traitement par procédé photocatalytique Figure III. 8. Ces résultats montrent que la variation du pH de la solution n'influence pas sur le rendement d'élimination. Par conséquent, le pH libre est retenu pour la suite de l'étude et cela pour réduire le cout et la toxicité des adjuvants acido-basiques.

III.5.2 Effet de la dose en ZnO

Dans le but de déterminer la charge optimale du catalyseur pour l'élimination efficace du polluant, l'effet de la concentration en catalyseur (ZnO) sur le taux de décoloration du colorant bleu basique est observé. Les expériences ont été effectuées sur une solution en polluant de concentration de 20 mg/L avec différentes concentrations en ZnO (0.25g/L ; 0.5g/L ; 0.75g/L ; 1g/L et 1.5g/L), pH libre, température entre 25- 36 °C et indice UV de 8.

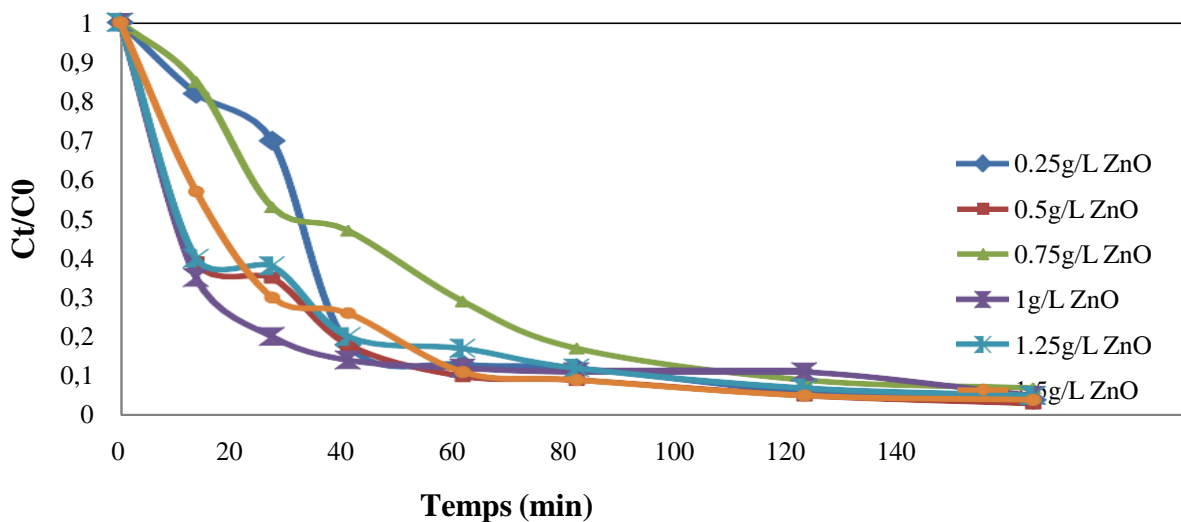


Figure III. 9 : Effet de la dose en ZnO sur la dégradation du bleu basique

(C_0 = mg/L et pH libre).

La figure III .9 montre la variation de la concentration résiduelle en bleu basique en fonction du temps d'irradiation solaire, pour chaque dose de ZnO étudié. Un taux d'élimination supérieur à 90 % est observé, pour une dose en ZnO de 0.25g/L ; 0.5g/L ; 1g/L et 1.5g/L, après 60 mn de dégradation par procédé photocatalytique solaire (figure III.10). Ainsi, l'efficacité du traitement augmente avec l'augmentation de la dose en ZnO.

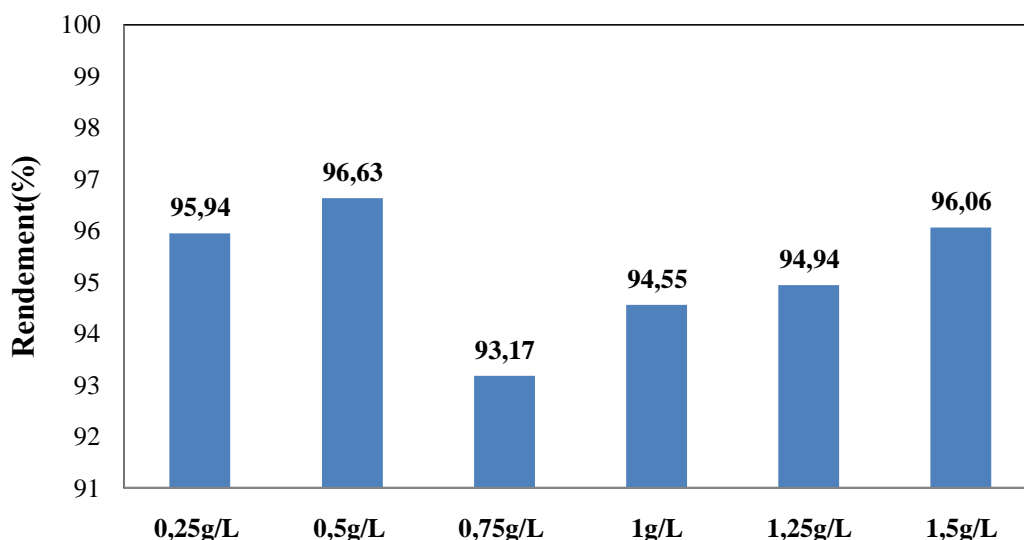


Figure III.10 : Rendement d'élimination du Bleu basique par photocatalyse pour différentes doses de ZnO ($C_0 = 20$ mg/L et pH libre)

la dose de (1g/L en ZnO) est considéré pour la suite de l'étude car elle présente un meilleur rendement de dégradation dans les premières 30 minutes de contacte.

III.5.3 : Effet de la concentration initiale en bleu basique

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en bleu basique sur la dégradation photocatalytique, différentes concentrations initiales (10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50) ont été examinées dans les conditions suivantes : 0.75 g/L de dose en ZnO, température entre 25 - 36 °C, indice UV de 8/10 et pH libre. Les résultats montrent que la cinétique de la réaction photocatalytique est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant (C_0). En effet, l'augmentation de C_0 réduit l'efficacité photocatalytique, et le rendement de l'élimination diminue à chaque fois que la concentration augmente. Pour $C_0=10$ mg/L et $C_0=50$ mg/L, le rendement d'élimination est de 95.63% et de 85.52%, après 120 mn de traitement, respectivement. Ceci est due probablement à la diminution de la concentration des radicaux libres induite par la forte occupation de la surface du catalyseur par les molécules des polluants et par conséquent, l'apparition de l'effet écran qui réduit la pénétration du rayonnement nécessaire à la photo-activation du catalyseur.

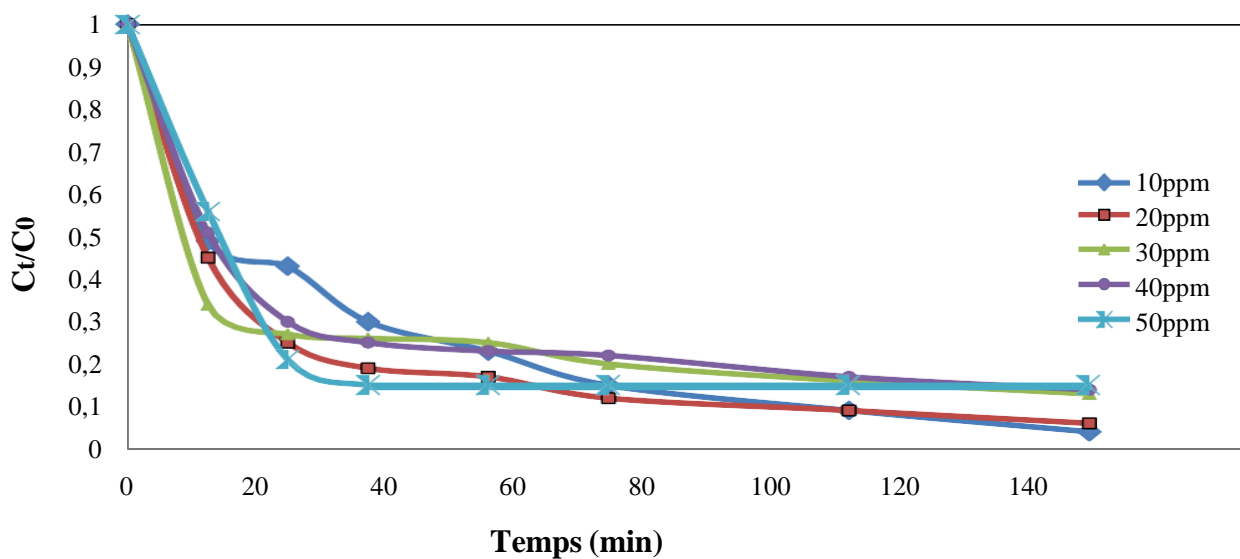


Figure III. 11 : Effet de la concentration initiale du bleu basique sur la dégradation photocatalytique (0.75 g/L de ZnO et pH libre)

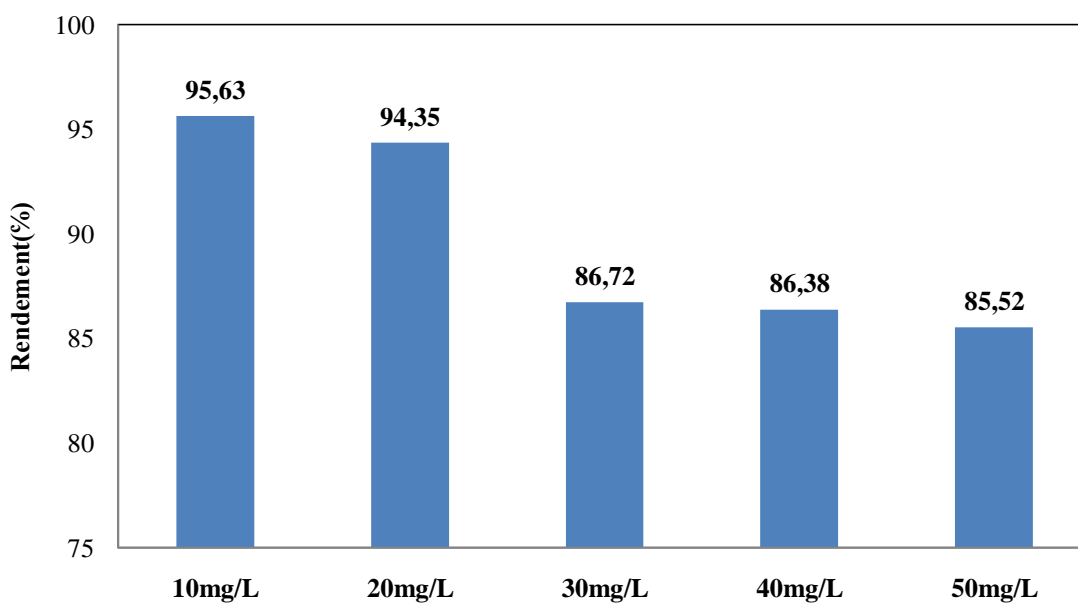


Figure III.12 : Rendement catalytique pour différentes concentrations initiales en bleu basique (0.75g/L ZnO et pH libre)

Cela explique le fait que le processus photocatalytique est généralement plus approprié pour les faibles concentrations. Notre choix s'est penché sur la concentration initiale de 20 mg/L comme concentration initiale optimale du colorant textile Bleu basique.

III.6 : Evaluation spectral du colorant textile du bleu basique

La figure III.13 montre l'évolution spectral de dégradation du colorant bleu basique lors du traitement par photocatalyse hétérogène dans les conditions optimales suivantes : 20mg/L concentration initiale en polluant, 0,75g dose en ZnO, température entre 25 -36°C, indice UV de 8. Les spectres d'adsorption du polluant sont donnés en fonction de la longueur d'onde, pour les différents temps de traitement à savoir : 0 ; 5 ;10 ; 25 ;30 ; 40 ; 60 min. La dégradation du colorant est observée, par la disparition du pic d'absorption du colorant textile au bout de 60 min de traitement avec un rendement de 94,65 % La pertinence du traitement par photocatalyse solaire en présence de ZnO est confirmée.

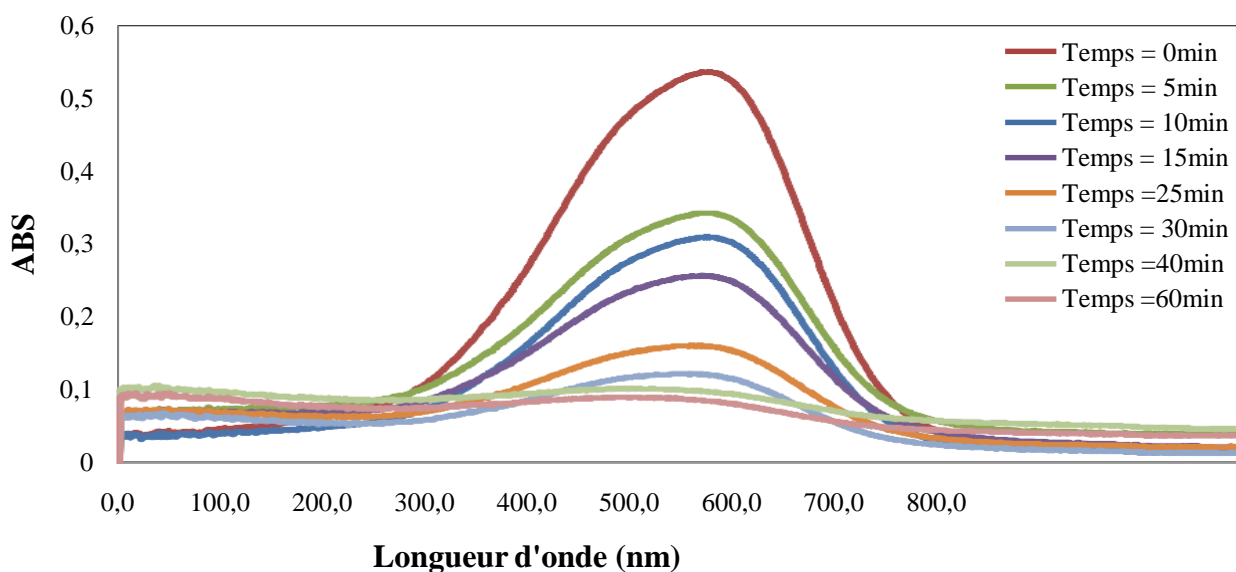


Figure III.13 : Evolution spectrale du polluant bleu basique aux cours du traitement dans les conditions optimales ($C_0=20$ mg/L, $pH=5.41$ (libre), dose en $ZnO=0.75g/L$)

III.7 Cinétique de dégradation du colorant textile bleu basique par photocatalyse solaire

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement utilisé pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Ce dernier est utilisé pour décrire le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un semiconducteur. La vitesse de dégradation est évaluée par l'équation suivants :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C$$

L'intégrale de l'équation donne

$$\ln (C_0/C_t) = k_{app} t$$

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

k_{app} : Constante de vitesse d'une réaction de pseudo-premier ordre (s^{-1})

t : Temps (s)

La cinétique de dégradation du colorant bleu basique lors du traitement par photocatalyse hétérogène est examinée dans les conditions optimales suivantes : 20 mg/L concentration initiale en polluant, 0,75g dose en ZnO, température entre 25 - 36 °C, indice UV de 8.

Les figure III. 12 illustre le tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation solaire. La constante cinétique du modèle de Langmuir-Hinshelwood, k_{app} , coefficients de corrélation (R^2) ainsi que le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) pour le photocatalyseur ZnO sont de 0,0442 ; 0,9871 et 15.68 min respectivement. La cinétique de dégradation photocatalytique sur le photocatalyseur ZnO montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir Hinshelwood avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,95$

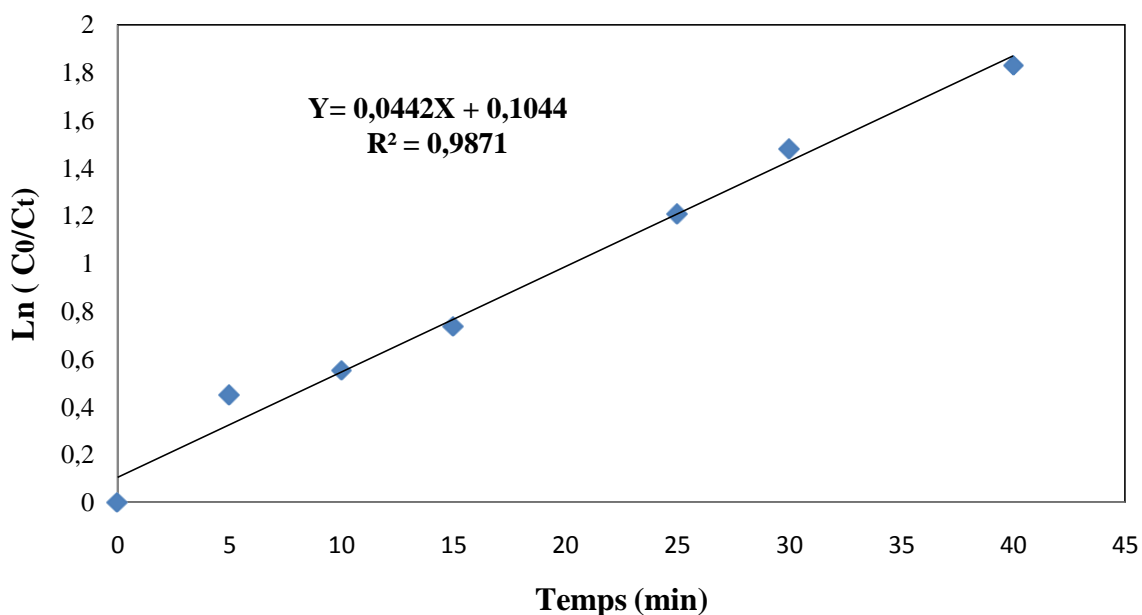


Figure III.14 : Tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation solaire de la photodgradation du colorant bleu basique sur ZnO (dans les conditions optimales)

III. 8 Etude comparative des différents traitements

Dans les conditions optimales, le traitement du colorant textile bleu basique par photocatalyse solaire a été effectué dans les différents cas suivant : 0.75 g de ZnO synthétisé, 0.75 g de ZnO commercial, 0.75 de ZnO synthétisé et 27g/L de $K_2S_2O_8$ ainsi que 0.75g de ZnO et 0.25 de feutre de carbone. Les cinétiques de dégradations obtenues ont été représentées sur la figure III.15. Les histogrammes représentés sur la figure III.16 montrent un rendement d'élimination élevée, soit 95%, pour les différents cas considérés. Le semi-conducteur ZnO commercial est le meilleur photocatalyseur avec un rendement d'élimination de 99.22% par rapport à ZnO synthétisé, ZnO synthétisé et $K_2S_2O_8$ ainsi que ZnO et feutre de carbone, après 120 mn de traitement photocatalytique.

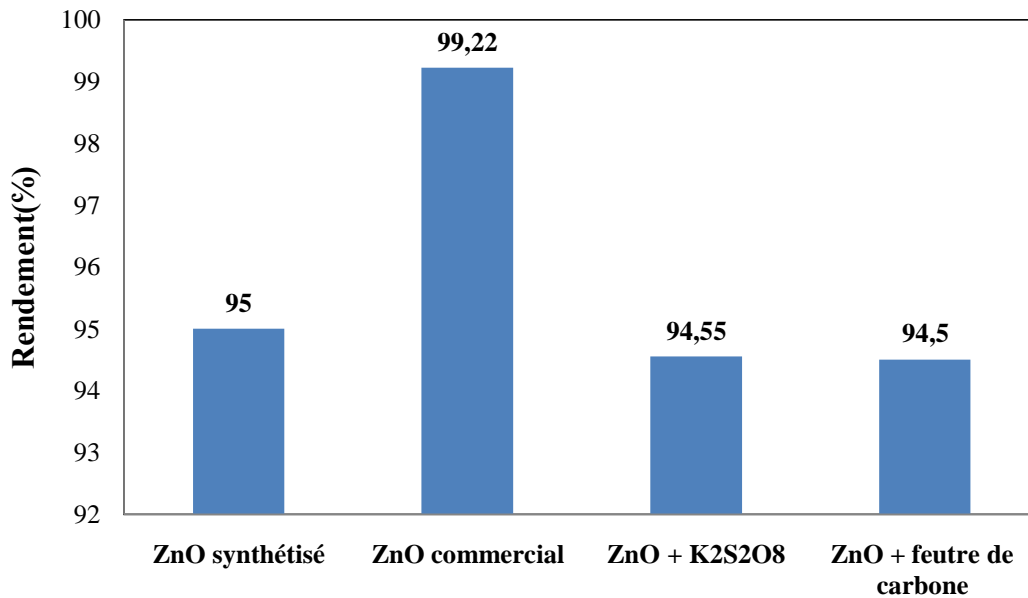


Figure III.15 : Comparaison entre les rendements d'élimination dans les conditions optimales ($C_0 = 20\text{ppm}$, dose du semi-conducteur = 1g/L à pH libre)

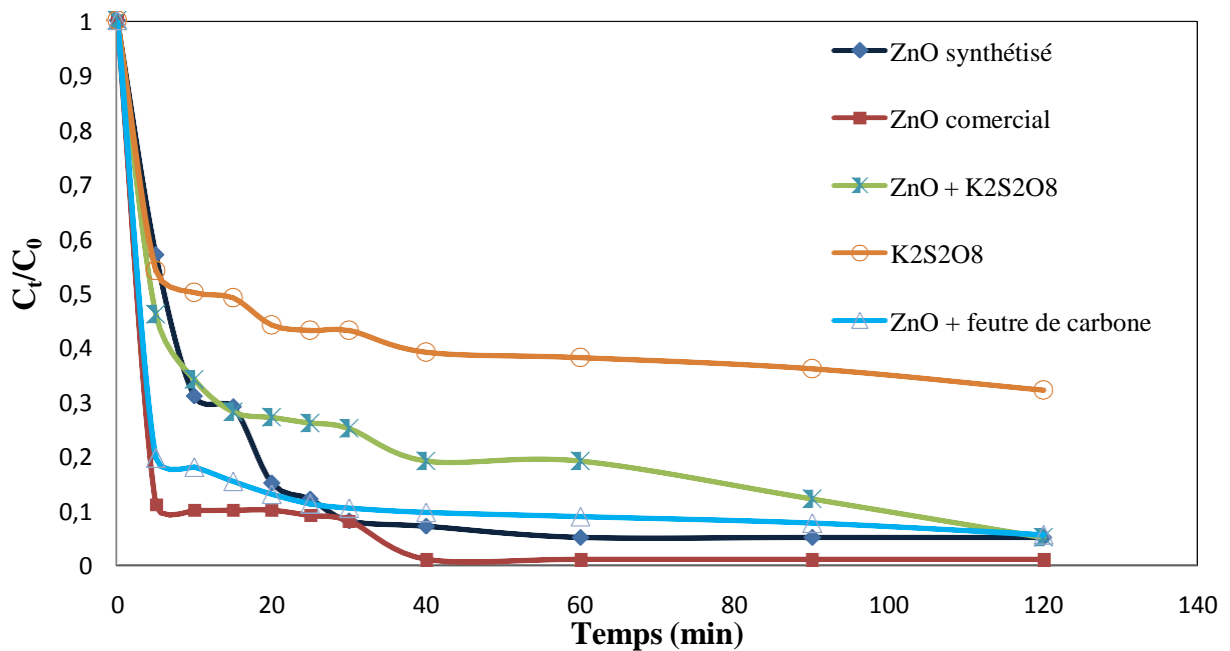


Figure III.16 : Comparaison entre les taux de dégradation (C_t/C_0) en fonction du temps ($C_0=20\text{ppm}$, dose semi-conducteur ZnO = 1g/L à pH libre)

III.9 les inhibiteurs (scavenger)

Afin de déterminer le mécanisme réactionnel responsable de la dégradation du bleu basique nous avons suivi la cinétique de dégradation de 5 solutions dans les conditions optimales qui contiennent des inhibiteurs en plus d'une solution témoin. Un inhibiteur est un composé chimique dont l'action est de ralentir ou d'arrêter une réaction chimique, Les inhibiteurs utilisés sont :

le AgNO_3 avec une dose de (), l'EDTA avec une dose (), le Benzol (), Isopropanol (), Acide Benzoïque ().

Les cinétiques de dégradation obtenues ont été représentées sur la figure III.17. Les histogrammes représentés sur la figure III.18 montrent un rendement de 68.64% en présence de l'acide benzoïque qui est le rendement le plus faible des 5 autres réactions qui varient entre (86% - 95%).

Cela explique que les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont les responsables de la décoloration dans ce processus photocatalytique

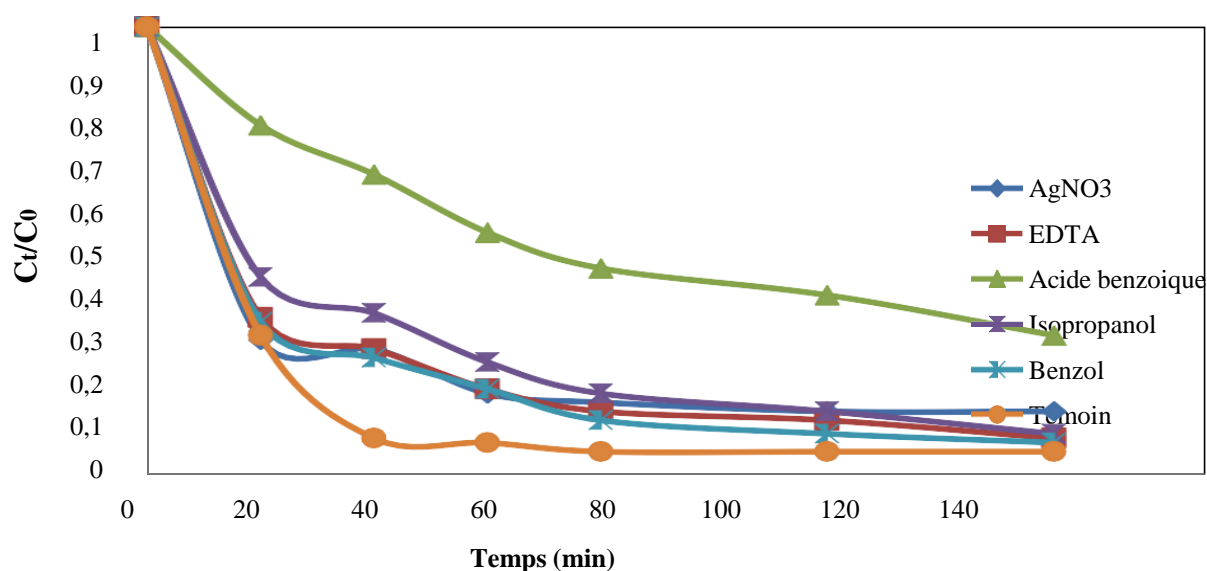


Figure III.17 : Comparaison entre les taux de dégradation (C_t/C_0) en fonction du temps dans les conditions optimales ($C_0=20\text{ppm}$, dose semi-conducteur $\text{ZnO} = 1\text{g/L}$ à pH libre)

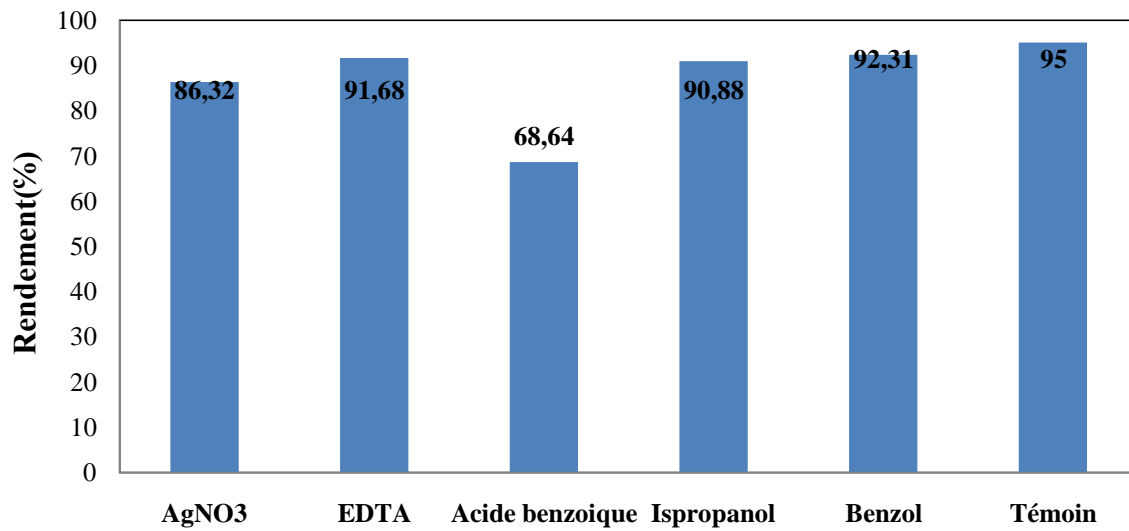


Figure III.18 : Comparaison entre les rendements d'élimination dans les conditions optimales ($C_0=20\text{ppm}$, dose semi-conducteur ZnO = 1g/L à pH libre)

Conclusion générale

Conclusion générale

Les procédés de dégradation des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse solaire ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants. Ce sont également des procédés propres à énergie renouvelable et s'inscrivent dans une perspective de développement durable.

Dans ce contexte, l'objectif du travail présenté dans cette étude a été d'évaluer l'activité photocatalytique de deux catalyseurs synthétisés (ZnO) et (SrFe_2O_4) et comparer les rendements avec des adjuvants et le ZnO commercial sous irradiation naturelle avec comme polluant modèle un colorant textile le BB41.

Ce travail nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la dégradation de ce polluant. L'étude paramétrique permettant d'optimiser les conditions opératoires à savoir : la concentration en polluant, la dose en catalyseur, le pH de la solution aqueuse, nous a permis de conclure :

Le taux de dégradation du polluant en utilisant la ferrate de strontium SrFe_2O_4 comme photocatalyseur n'a pas donné les résultats attendus et le taux d'élimination était très faible voir nul et cela après plusieurs essais.

Le taux de dégradation en polluant augmente avec l'augmentation de la concentration en oxyde de zinc. Néanmoins, l'augmentation de la concentration ne peut pas se faire indéfiniment car au delà d'une certaine concentration jugée optimale les particules de ZnO provoquent un effet écran vis-à-vis de la lumière et réduisent ainsi la formation de radicaux hydroxyles responsables de la réaction d'oxydation du polluant.

Concernant l'effet du pH de la solution dans la gamme étudiée, une meilleure dégradation du polluant émergent a été observée à un pH libre. Ceci est rentable d'un point de vue économique car il n'est pas nécessaire d'utiliser des acides ou des bases lors du traitement.

Nous pouvons conclure que la photocatalyse solaire s'avère être très efficace pour la dégradation du polluant industriel étudié et donc une technique très utile pour réduire la toxicité des eaux polluées tout en réduisant le coût énergétique du traitement.

Il est intéressant d'appliquer les résultats obtenus à grande échelle. Cela, à travers la conception d'un photoréacteur pilote à lit fixe pour le traitement des effluents textiles. Afin d'assurer le traitement en continu, ce réacteur devra être automatisé et hybride utilisant à la fois les deux sources d'irradiation, le solaire pour la journée et l'artificielle pour la nuit. Cette approche permettrait de traiter efficacement les rejets réels récalcitrants notamment ceux de l'industrie textile. Dans ce contexte, l'exploitation du rayonnement solaire est très attrayante particulièrement dans un pays comme l'Algérie où le potentiel solaire est très important.

Résumé :

Compte tenu des inefficacités des techniques traditionnelles de traitement des polluants (physico-chimiques et/ou biologiques), les procédés d'Oxydation Avancés (POAs) constituent une solution efficace et propre de par leur caractère non polluant. Parmi ces POAs, la photocatalyse hétérogène est une technologie prometteuse pour le traitement des eaux polluées. Le but de cette étude était de traiter une eau contaminée par un colorant en solution aqueuse en utilisant le rayonnement solaire comme source lumineuse en présence d'oxyde de zinc. Pour évaluer les performances du procédé, l'influence de différents paramètres, tels que : la concentration en catalyseur, la concentration initiale en colorant, le PH de la solution, a été examinée. Dans les conditions optimales 94,35% du colorant a été éliminé après 120 minutes de traitement par photocatalyse solaire.

Mots clés : photocatalyse hétérogène, semi-conducteur, colorant, dégradation, oxydation avancée.

Abstract :

Given the inefficiencies of traditional pollutant treatment techniques (physico-chemical and/or biological), Advanced Oxidation Processes (AOPs) are an efficient and clean solution due to their non-polluting nature. Among these AOPs, heterogeneous photocatalysis is a promising technology for the treatment of polluted water. The aim of this study was to treat water contaminated by a dye in aqueous solution by using solar radiation as a light source in the presence of zinc oxide. To evaluate the performance of the process, the influence of different parameters, such as: catalyst concentration, initial dye concentration, PH of the solution, was examined. Under optimal conditions 94.35% of the dye was removed after 120 minutes of treatment by solar photocatalysis.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, semiconductor, dye, degradation, advanced oxidation.