

Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions le bon DIEU, tout puissant, d'avoir nous donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'université Ahmed Draia, Il a été encadré par Monsieur **KALLOUM Slimane**, docteur à l'université d'Adrar.

Tout d'abord nous tenons à remercier chaleureusement Monsieur **KALLOUM Slimane** d'avoir accepté de nous encadrer tout au long de notre travail, nous sommes très reconnaissantes pour son aide, son soutien, sa disponibilité et sa modestie.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur **IDDOU Abdelkader**, professeur à l'université d'Adrar, d'avoir nous honorés en acceptant d'examiner ce modeste travail.

Nos sincères remerciements vont également à Monsieur **NASRI Bahous**, pour ses conseils avisés, ses explications et son soutien dans la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur **SAYHI Mostafa** d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous voudrions aussi remercier Melle. **BOUDAOU D Nacira**, Melle **RADJI Ghania**, pour leurs aides précieuses qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous exprimons une profonde reconnaissance envers Monsieur **BOUKHATECH Ishak**, pour son aide tout au long de notre travail au laboratoire, surtout pour ses conseils techniques et scientifiques et ses questions constructives.

En définitive, merci à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail, de près ou de loin.

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement:

A nos chers parents, qui cultivèrent chez leurs enfants le sens de l'observation, l'esprit critique, le goût de la connaissance et du mot exacts.

A nos chers frères et sœurs,

A tous ceux qui nous sont chers,

Meriem & Salima

SOMMAIRE

Sommaire

Liste d'abréviation	i
Liste des tableaux	ii
Liste des figures.....	iii
Introduction	1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I Généralité sur les eaux usées	3
I.1 Définition	3
I.2 Les différents types de pollution	3
I.2.1 Pollution physique	3
I.2.2 Pollution chimique.....	3
I.2.3 Pollution biologique.....	3
I.3 Origine des eaux usées	4
I.3.1 Les eaux usées urbaines.....	4
I.3.2 Les eaux usées agricoles.....	4
I.3.3 Les eaux usées industrielles.....	4
I.3.4 Les eaux pluviales	4
I.4 Caractéristiques des eaux usées.....	4
I.4.1 L'oxygène dissous	4
I.4.2 La demande chimique en oxygène (DCO)	5
I.4.3 La demande biochimique en oxygène (DBO)	5
I.4.4 Carbone organique totale COT.....	5
I.4.5 Azote total NT	5
I.5 Les différents polluants des eaux	5
I.6 Les colorants.....	6
I.6.1 Définition.....	6
I.6.2 Classification des colorants	7
I.6.3 Effet des colorants sur la santé	8

Sommaire

I.6.4 Les colorants et leurs impacts environnementaux	8
I.7 Les méthodes de traitement des eaux usées	9
I.7.1 Traitements physico-chimiques : traitements primaires	9
I.7.2 Traitements biologiques : traitements secondaires	9
I.7.3 Traitements tertiaires	9
II Les procédés d'oxydation avancée	10
II.1 Généralités	10
II.2 Différents procédés d'oxydation avancée.....	12
II.2.1 Les principaux POA non photochimiques	13
II.2.2 Les principaux POA photochimiques :	15
II.2.4 Photo-ozonation UV/O ₃	16
II.3 Le photocatalyseur TiO ₂	17
II.4 Principe et Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	18
II.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse	21
II.6 Théorie d'adsorption.....	21
II.6.1 Chimisorption.....	21
II.6.2 Physisorption	22
II.7 Isotherme d'adsorption	22
II.7.1 Classification des isothermes d'adsorption	22
II.7.2 Modélisation de l'adsorption	23
II.7.2.1 Isotherme de Langmuir	23
II.7.2.2 Isotherme de Freundlich.....	23
PARTIE EXPÉRIMENTALE	
III Matériels et Méthodes.....	25
III.1 Les méthodes d'analyses	25
III.1.1 spectrophotomètre UV-visible	25
III.2 Produits et Matériels.....	26

Sommaire

III.2.1 Les produits.....	26
III.2 Les matériels.....	29
III.2.1 Appareillage électrique.....	29
III Les modes opératoires.....	30
III.1 Préparation des solutions de colorant.....	30
III.2 L'activation du photocatalyseur TiO ₂	30
III.3 Les expériences d'adsorption.....	30
III.3.1 Effet de masse.....	30
III.3.3 Effet de pH.....	30
III.3.2 Cinétique d'adsorption.....	31
III.3.4 L'isotherme d'adsorption.....	31
III.4 Cinétique de la photo-dégradation.....	31
III.4.1 En absence du matériau.....	31
III.4.2 En présence de matériau.....	31
IV Résultats et discussions.....	33
IV.1 Effet de la masse d'adsorbant.....	33
IV.2 Effet du pH.....	34
I.3 Etude d'adsorption de BM.....	34
IV.3.1 Etude cinétique d'adsorption.....	34
IV.3.2 Isotherme d'adsorption.....	38
IV.4 Etude de Photo-dégradation de BM.....	41
IV.4.1 Etude de l'effet de l'absence de matériau.....	41
IV.4.2 Etude de l'effet de la présence de matériau.....	42
Références Bibliographiques.....	48
V ANNEXES.....	55

Liste des abréviations

A : Absorbance.

BM: bleu de méthylène

C : Concentration du BM à l'instant t.

C₀ : Concentration initiale du bleu de méthylène.

C_e : Concentration du BM à l'équilibre.

I₀ : Intensité de la lumière monochromatique incidente.

l : Longueur du chemin optique.

ε: Coefficient d'extinction molaire.

λ: Longueur d'onde de la radiation (nm).

h⁺: Trou positif.

k : Constante de vitesse d'oxydation.

k_{app}: Constante de vitesse apparente.

min : Minute.

pH : Potentiel d'hydrogène.

POA : Procédé d'oxydation Avancées.

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.

R• : Radical organique.

R: Coefficient de corrélation.

T : Transmittance.

t : Temps de dégradation exprimé en min.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV254 : Ultraviolet à la longueur d'onde de 254 nm

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

US: Ultrasons.

V : Volume de la solution.

v : Vitesse initiale de la dégradation.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines. [4]..... 6

Tableau I-2: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante. 7

Tableau II-1: Potentiel d'oxydation E(V) des espèces oxydantes. 11

Tableau II-2: Différents procédés d'oxydation avancée. 13

Tableau II-3: Les structures des trois formes cristallines du TiO_2 [22]. 17

Tableau II-4: Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse. 21

Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène. 27

Tableau III-2: les valeurs d'étalonnages du BM. 28

Tableau IV-1: Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles. 37

Tableau IV-2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du BM par TiO_2 41

Tableau IV-3: L'effet de la concentration initiale de BM sur la cinétique de la photo-dégradation. 44

Tableau IV-4: Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de BM par TiO_2 45

Tableau V-1: volumes correspondent pour la préparation des solutions filles. 55

Tableau V-2: effet de masse d'adsorbant (TiO_2) sur l'adsorption du BM ($C=10mg/L$; $pH=5.6$; temps=1h)..... 56

Tableau V-3: effet de pH sur l'adsorption de BM sur TiO_2 ; $C=10mg/L$; $m=100mg$; temps=1h) 56

Tableau V-4: Les quantités adsorbées de BM sur TiO_2 à différents temps. 56

Tableau V-5: effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par TiO_2 isotherme d'adsorption ; $pH=10$; $m=100mg$; temps=30min)..... 57

Tableau V-6: effet de temps sur la dégradation en absence de catalyseur TiO_2 ($C=10 mg/L$). 57

Tableau V-7: effet de temps sur la dégradation en présence de catalyseur TiO_2 ($C=5mg/L$).. 58

Tableau V-8: effet de temps sur la dégradation en présence de catalyseur TiO_2 ($C=10 mg/L$). 58

Tableau V-9: effet de temps sur la dégradation en présence de catalyseur TiO_2 ($C=15 mg/L$). 59

Tableau V-10: Application de modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de BM en présence TiO_2 sous l'irradiation visible($pH=5,6$; lampe visible =30W). 59

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: : structure chimique des colorants Azoïques..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure I-2: structure chimique des colorants Anthraquinoniques. 8

Figure I-3: Structure chimique des colorants Thiazines..... 8

Figure II-1 Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles [12]..... 12

Figure II-2 Comparaison des niveaux énergétiques entre un métal, un semi conducteur et un isolent, wikipédia..... 18

Figure II-3: le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de TiO₂..... 19

Figure II-4: Différents types d'isothermes [28]. 23

Figure II-5: Modélisation de l'adsorption selon Langmuir. 23

Figure II-6 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. 24

Figure III-1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible..... 26

Figure III-2: le spectre UV visible du bleu de méthylène. 28

Figure III-3: La courbe d'étalonnages du BM. 29

Figure III-4 Montage expérimentale.....32

Figure IV-1 : Effet de la masse sur l'adsorption du BM (C=10 mg/L ;t=1 h, pH=5.6)..... 33

Figure IV-2: effet du pH sur l'adsorption du BM (m=100 mg; C=10mg/g ; t=1h)..... 34

Figure IV-3: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM (m=100mg, C=10mg/l)..... 34

Figure IV-4: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la BM par TiO₂. 36

Figure IV-5: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la BM par TiO₂. 37

Figure IV-6: Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂. 38

Figure IV-7: Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption de BM par TiO₂. 40

Figure IV-8 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption de BM par le TiO₂. 41

Figure IV-9: Cinétique de la dégradation de BM sous irradiation visible en absence de matériau (C=10 mg/l,V=50 mL, lampe visible de 30 W, pH naturel 5,6)..... 42

Figure IV-10: Cinétique de dégradation photo-catalytique de BM en présence de TiO₂à différentes concentrations..... 42

Figure IV-11 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à la photo-décoloration de BM en présence de TiO₂. 43

Liste des figures

- Figure IV-12: Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène 44
- Figure IV-13: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de BM par le matériau TiO_2 sous l'irradiation visible..... 45

INTRODUCTION

Introduction

La croissance démographique, le développement sociaux économique, industrielle et urbain sont à l'origine des nombreuses sources de pollution environnementale notamment, la pollution des eaux de surfaces et souterraines, et ce, en particulier dans les pays en voie de développement, moins préoccupés et moins sensibilisés par les risques sanitaires concomitants. Parmi ces sources de pollution, la production d'eaux usées, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable et qui génère de nombreuses maladies à transmission hydriques et une propagation des épidémies.

Les besoins en eau douce en Algérie, croient chaque année, tandis que les ressources naturelles restent limitées et pour ne pas dire qu'elles diminuent (problème de pollution de plus en plus grand). Cette situation montre que bientôt la demande sera supérieure aux ressources. Le problème majeur, qui se pose aujourd'hui à l'homme avec une acuité de plus en plus accrue n'est certainement par d'ordre quantitatif, mais plutôt de nature qualitative. En effet, les eaux de qualité requise sont de plus en plus rares même dans les pays relativement bien dotés par la nature, suite à un processus de développement hautement polluant surtout dans le monde industrialisé.

Devant une pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige un respect des législations en vigueur et un traitement bien approprié. Certain de ces polluants sont très stables et difficiles à se dégrader ce qui impose un traitement plus adéquat et efficace.

La dépollution des eaux usées est devenue aujourd'hui une préoccupation majeure. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancées AOP (Advanced Oxydation Process), apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Cette étude décrit un nouveau procédé de traitement de rejet non biodégradable qui est la photocatalyse hétérogène : c'est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur, le dioxyde de titane, TiO_2 avec une source de lumière ultraviolette qui est le soleil ou bien une source d'ultraviolet artificiel, elle présente l'avantage supplémentaire de ne pas introduire d'additifs dans le milieu à traiter.

Dans un contexte à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de notre région, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique dans l'eau serait un atout. La photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable. Ce procédé est appliqué dans le cadre de ce travail à la minéralisation des solutions aqueuses contenant des composés organiques et toxiques.

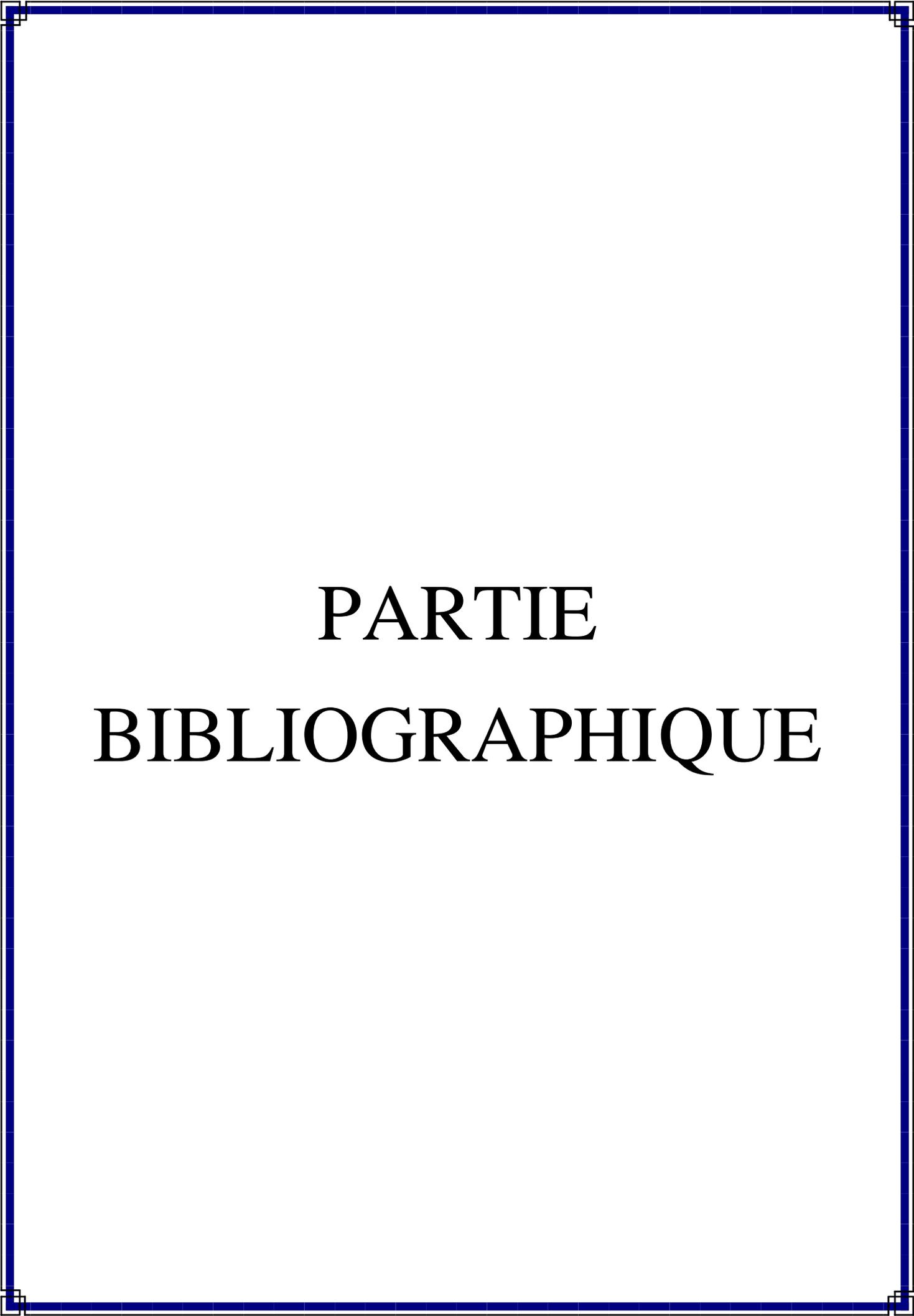
À la suite de l'introduction, nous présenterons dans le premier chapitre une synthèse bibliographique concernant les eaux usées et les différents polluants organiques et leur élimination par différentes techniques classiques.

En suite une synthèse bibliographique relative aux généralités sur les procédés d'oxydation avancées a été présentée dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'élimination de bleu de méthylène comme un polluant organique (colorant) par photocatalyse hétérogène en utilisant un photocatalyseur le TiO_2 .

Dans le dernier chapitre nous présenterons les résultats obtenus et leurs interprétations.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans ce travail et dégage les perspectives ouvertes par nos résultats vient clore ce mémoire.



PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

I Généralité sur les eaux usées

I.1 Définition

Les eaux résiduaires urbaines (ERU), ou les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles) [1].

I.2 Les différents types de pollution

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

I.2.1 Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

I.2.2 Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

I.2.3 Pollution biologique

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes.

I.3 Origine des eaux usées

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : eau usée urbaine, agricole, industrielle et pluviale.

I.3.1 Les eaux usées urbaines

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Elle sont les eaux usées qui proviennent des établissements et services résidentiels, produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères.

I.3.2 Les eaux usées agricoles

L'agriculture et l'élevage sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux.

I.3.3 Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques ou des hydrocarbures [2] .

I.3.4 Les eaux pluviales

Ce sont les eaux usées qui proviennent des précipitations atmosphériques, elles sont chargées de matières minérales en suspension.

I.4 Caractéristiques des eaux usées

Il existe plusieurs manières de classer les caractéristiques des eaux usées, on présente les paramètres chimiques :

I.4.1 L'oxygène dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune aquatique et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu. Il s'exprime en mg d'O₂/L.

I.4.2 La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. Elle représente la concentration, exprimée en mg.L^{-1} d'oxygène équivalente à la quantité de dichromates consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions bien définies.

I.4.3 La demande biochimique en oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO_5) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans un échantillon pour une oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques pendant cinq jours.

I.4.4 Carbone organique totale COT

Représente les critères de pollution organique mesurant tous les composés organiques fixés ou volatils présents dans les eaux résiduaires : huiles, sucres, etc. Les éléments carbonés sont oxydés à 950°C en présence de catalyseur. Le CO_2 qui se forme est dosé dans un analyseur infra rouge. Les résultats sont exprimés en milligramme de carbone par litre d'eau.

I.4.5 Azote total NT

Ce paramètre devient de plus en plus important. C'est la somme des formes d'azote (organiques et ammoniacal). Il est appelé azote KJELDAHL et l'azote des formes oxydées (NO_2^- , NO_3^-). La présence de l'azote ammoniacal NH_4^+ dans l'eau usée est un signe de pollution organique. L'azote nitrique NO_3^- provient essentiellement des engrais chimiques et des rejets industriels.

I.5 Les différents polluants des eaux

L'eau, qu'elle que soit douce, salée, l'eau de pluie, l'eau souterrain ou superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon l'origine des déchets (industriel, agricole, urbain,...) ; qui est majoritairement anthropique [3], les polluants peuvent être classés selon leur nature, en trois grandes catégories : Chimique, Physique et biologique (Tableau I-1).

Tableau I-1: principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines. [4]

TYPE DE POLLUTION	NATURE	SOURCES
Physique		
Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrale thermiques
Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
Matière organique	Glucides, lipides, protides	Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
	Ammoniac, nitrates	Elevages et piscicultures
Chimique		
Fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
Métaux et métalloïdes	Mercuré, cadmium, plomb, aluminium, arsenic	Industries, agriculture, pluies, acides, combustion
Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
Composées organiques de synthèse	Nombreuses molécules	Industries
Détergents	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
Hydrocarbures	Pétroles et dérivés	Industrie pétrolière, transports
Microbiologique	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevage

I.6 Les colorants

I.6.1 Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 390 à 790 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [5].ces

derniers assurent la solubilité du colorant dans l'eau. Les chromophores et auxochromes habituels sont donnés dans le tableau (I-2).

Tableau I-2: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante.

Groupements Chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Alkoxy(-OR) Hydroxyl (-OH)
Niro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Groupement donneurs d'électrons
Sulphure (>C=S)	

I.6.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. On présente quelques classifications chimiques des colorants qui peuvent être faite selon leur structure chimique.

I.6.2.1 Classification chimique :

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

I.6.2.1.1 Azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). On les utilise généralement dans la Teinture des fibres cellulosiques.

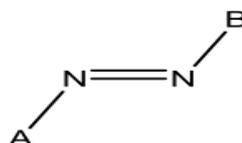


Figure I-1: structure chimique des colorants Azoïques.

I.6.2.1.2 Anthraquinoniques

Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂. On les trouve souvent dans la Teinture de textile.

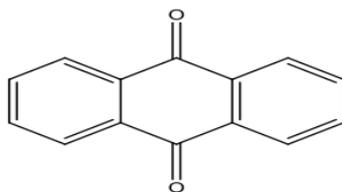


Figure I-2: structure chimique des colorants Anthraquinoniques.

I.6.2.1.3 Thiazines

Composés hétéro-cycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote. On les utilise dans différents domaines (Textile, médecine, pharmacie, peinture).

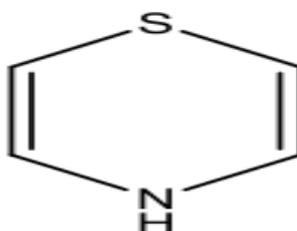


Figure I-3: Structure chimique des colorants Thiazines.

I.6.3 Effet des colorants sur la santé

Certains colorants sont connus par leur potentiel d'induction au caractère mutagène et cancérigène en particulier les colorants azoïques. Ces effets sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent être mutagènes [6], ainsi entraîner des cancers de la thyroïde, inhibition ou déficit de certaines enzymes.

En raison des effets mentionnés, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.6.4 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [7]

I.7 Les méthodes de traitement des eaux usées

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverses et peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires. On peut également tenter une classification physique et biologique qui revient grossièrement à distinguer d'un côté les traitements primaires et de l'autre les traitements secondaires et tertiaires.

I.7.1 Traitements physico-chimiques :

Nous traiterons ici à la fois des prétraitements et des traitements primaires au sens strict. Les prétraitements sont une phase d'épuration grossière. On élimine tous les éléments solides volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient d'ailleurs endommager les installations par la suite. Tout d'abord on réalise le dégrillage, l'eau qui est issue de ce premier traitement subit ensuite le dessablage et le déshuilage-dégraissage. Le traitement primaire au sens strict est un traitement physico-chimique. Il est possible d'ajouter dans l'eau des agents coagulants et flocculants. On peut alors récupérer un grand nombre de particules en suspension par décantation ou flottation. Cette étape permet d'éliminer 90% des particules et objets en suspension, mais il reste alors dans l'eau tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines se rajoutent ensuite les traitements secondaires voire tertiaires.

I.7.2 Traitements biologiques :

Les traitements biologiques et permettent d'éliminer les polluants dissous. Pour cela on utilise des populations de micro-organismes capables de les consommer. Dans les cas étudiés, le principe général est de favoriser la croissance de communautés de bactéries aérobies, c'est-à-dire qui prélève l'O₂ pour leur métabolisme. On en distingue différents types: Le lagunage naturel, les boues activées, les biofiltres.

I.7.3 Traitements tertiaires

Ces traitements sont à la fois physico-chimiques et biologiques. On les réalise après les traitements primaires et secondaires afin d'éliminer des éléments nutritifs résiduels, des polluants organiques résistants, des métaux, des pigments. Par exemple, on peut utiliser des traitements biologiques avancés pour éliminer le phosphore par le Déplacement Nutritif Biologique (DNF). Un autre type de traitement que l'on pourrait classer comme tertiaire est le traitement aux UV. [8].

II Les procédés d'oxydation avancée

II.1 Généralités

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés par la possibilité de l'oxydation des composés organiques récalcitrants [9]. Ces méthodes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives et non sélectives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Il s'agit des Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ces procédés ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, Ces entités sont les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) en particulier (tableau II-1), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E^0 = 2,8 \text{ eV}$) par rapport aux oxydants classiques. Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants (tableau II.1) parce qu'ils répondent à un ensemble des critères d'exigence :

- N'induisant pas des polluants secondaires ;
- Non corrosif pour les équipements ;
- Les plus rentables possibles.

Tableau II-1: Potentiel d'oxydation E(V) des espèces oxydantes.

Espèce oxydant	Formule chimique	E° (V)
Fluor	F	3,06
Radical atomique	OH•	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O ₃	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1,78
Permanganate	MnO ₄ ⁻	1,68
Radical hydroperoxyde	HO ₂ •	1,70
Dioxyde de chlore	ClO ₂	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Brome	Br	1,09
Chlore	Cl ₂	1,36
Iode	I ₂	0,54

En effet, le radical OH• possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, H₂O₂, O₃ (Tableau II-1). Il est d'autre part relativement non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques (constante de vitesse de l'ordre de 10⁶ à 10⁹ M⁻¹s⁻¹) [10]. Tous les travaux menés jusqu'à ce jour confirment que le radical OH• est responsable de la dégradation et la minéralisation.

La souplesse d'utilisation des procédés d'oxydation avancés (POA) est liée à la possibilité de générer le radical OH• par différentes techniques (Figure II-1). Les potentialités offertes par les POAs peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [11].

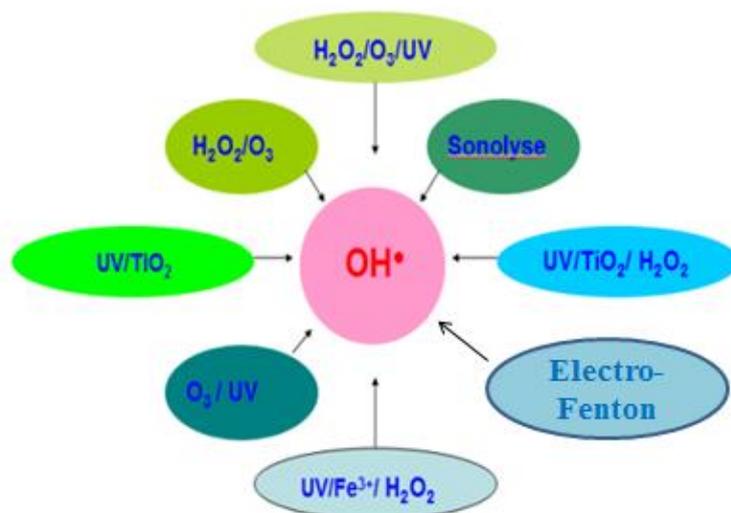


Figure II-1 Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles [12].

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des OH^\bullet par des composés organiques et /ou inorganiques.

Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA: seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5,0 g/L peuvent être traités par ces techniques.

Les POA sont généralement utilisés pour des raisons suivantes [13] :

- Décolorer les eaux résiduaires (cas des eaux d'origine industrielle) ;
- Oxyder des composés minéraux toxiques (cas des eaux d'origine industrielle) ;
- Augmenter la biodégradabilité de la pollution organique.

II.2 Différents procédés d'oxydation avancée

Les POA comprennent une grande variété de méthodes le tableau II-2 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques et non photochimiques.

Tableau II-2: Différents procédés d'oxydation avancée.

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photolyse du peroxyde d'hydrogène
Ozonation (O_3)	($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Péroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photo-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
Sonolyse	Photolyse de l'eau ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}$)
Radiolyse	Photolyse de l'ozone (UV/O_3)
Oxydation électrochimique	($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)
Electro –Fenton	Photolyse direct UV
	Sono-photocatalyse
	Photocatalyse hétérogène

II.2.1 Les principaux POA non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimique cités dans le tableau II-2, nous pouvons distinguer différentes classes des procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (ozonation, péroxonation et réaction de Fenton), les procédés physiques (sonolyse et radiolyse) et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique). [10]

II.2.1.1 Procédés d'oxydation avancée en phase homogène

II.2.1.1.1 Réaction de Fenton

En 1894, Henry FENTON a montré que le mélange ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) nommé « réactif de Fenton », est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et des aromatiques polycycliques [14].



II.2.1.1.2 Péroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Cette technique est basée sur la combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène, elle constitue une manière efficace qui permet d'augmenter la production du radical hydroxyle. [15](Équation II.2).



II.2.1.2 Les procédés d'oxydation avancée de nature physique

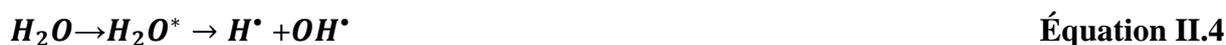
II.2.1.2.1 Sonolyse (irradiation par les ultrasons)

Ce procédé est intégré dans la liste de POA [8], il permet de produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides et l'oxydation par les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau [15]:



II.2.1.2.2 La radiolyse :

Des espèces $\text{OH}^\bullet, \text{H}^\bullet$ sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- γ) exposé aux solutions à traiter. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau H_2O ou du phénomène d'ionisation.



II.2.1.3 Les procédés électrochimiques

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir des réactifs formés par électrochimie indirecte (Electro-Fenton) ou électrochimie directe à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

II.2.1.3.1 Les procédés électrochimies d'oxydation directe (oxydation anodique de l'eau).

Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH^\bullet) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau [10]:



II.2.1.3.2 Procédés Electro-Fenton :

Il est basé sur l'action des radicaux hydroxyles, espèces très oxydantes et hautement réactives, produits par le biais du réactif de Fenton, qui est généré électro-chimiquement. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution (Équation II.5). Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques (Équation II.6), introduits initialement dans la solution en quantité catalytique [16]:

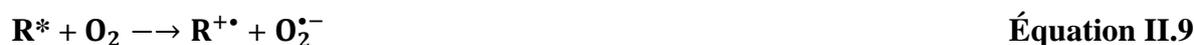


II.2.2 Les principaux POA photochimiques :

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un additif (H_2O_2 , O_3 , réactif de Fenton ...) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

II.2.2.1 Photolyse directe UV

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la solution de colorants à traiter en l'absence de photocatalyseur, par un rayonnement UV. Les réactions photochimiques (réactions de dégradation) sont initiées par absorption de la lumière par le substrat (colorant) à dégrader [12].



II.2.2.2 Photo Fenton (UV/ H_2O_2 /Fe)

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. 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 Fe^{3+} en Fe^{2+} (Équation II.11) [17].



II.2.2.3 La photolyse de peroxyde d'hydrogène :

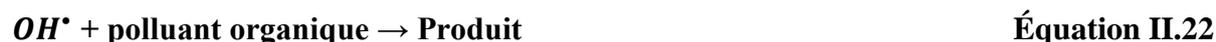
Le procédé UV/ H_2O_2 se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles (Équation II.12) qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations (Équation II.12- II.18).





II.2.4 Photo-ozonation UV/O₃

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux OH[•] sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels :



II.2.2.5 Photo-peroxonation (O₃/H₂O₂/UV)

Le système O₃/H₂O₂/UV, s'apparente au procédé O₃/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H₂O₂, La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, Équation II.23, qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. [18]



II.2.2.6 La photocatalyse hétérogène

Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface [19]. La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de

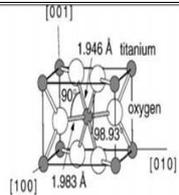
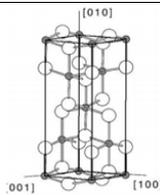
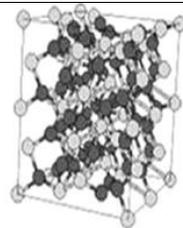
catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont: TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS [20].

II.3 Le photocatalyseur TiO_2

Le TiO_2 , semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons [21]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants [12].

Les oxydes de titane sont utilisés dans une grande variété d'applications technologiques pour lesquelles les propriétés de surface jouent un rôle. L'oxyde de titane est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, [18]. On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite (Tableau II.3). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques. Les structures des trois formes cristallines du TiO_2 sont présentées dans le tableau (II.3).

Tableau II-3: Les structures des trois formes cristallines du TiO_2 [22].

Nom	Dioxyde de titane TiO_2		
Masse molaire	79,89		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Densité	4,27	3,89	4,12
Maille élémentaire			

II.4 Principe et Mécanisme de dégradation photocatalytique

Le dioxyde de titane TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques. Comme tout semi-conducteur, le TiO_2 est caractérisé par une bande interdite E_g qui se trouve entre deux bandes d'énergies:

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

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est, soit vide, soit semi-remplie d'électrons. Cependant, c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide. Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide. Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment « **gap** ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives. Dans un isolant, cette valeur est si grande que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction. Dans les semi-conducteurs cette valeur est plus petite (**3,2** pour le TiO_2 anatase)(Figure II-2).

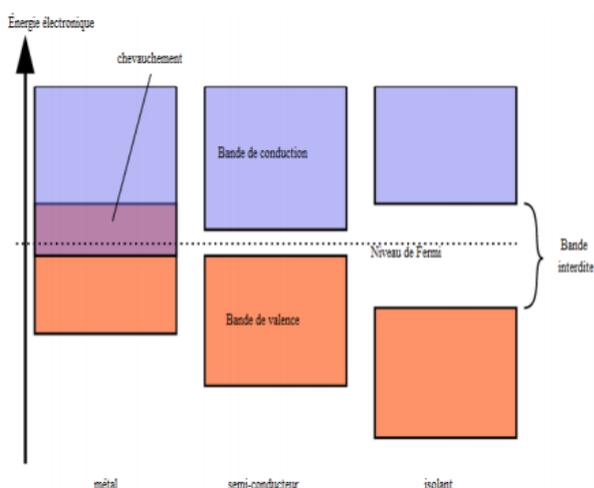


Figure II-2 Comparaison des niveaux énergétiques entre un métal, un semi conducteur et un isolant, wikipédia.

Le TiO_2 absorbe de la lumière à $\lambda < 385 \text{ nm}$. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif. La Figure II.3, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur [12].

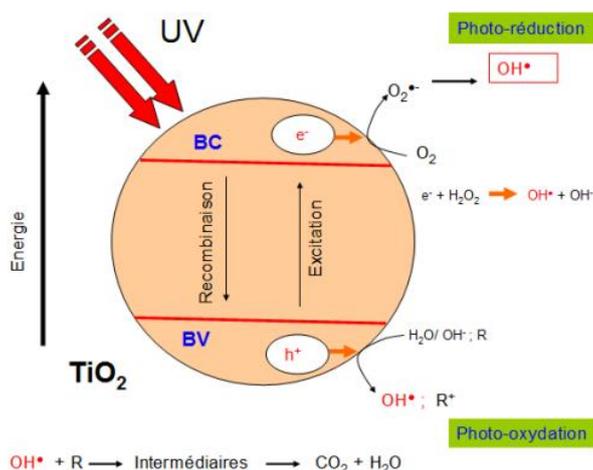


Figure II-3: le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

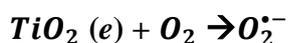
Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique globale peut être décomposé en cinq étapes indépendantes [20]:

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



Équation II.26

Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$ [23], L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert, [23] [24].



Équation II.27

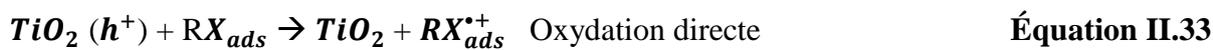
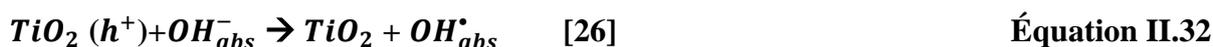
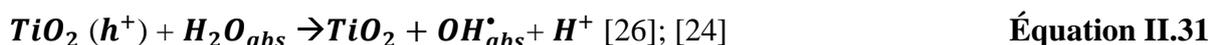
Le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$ peut réagir avec H_2O pour donner OH^{\bullet} , OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes :



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



Tandis que les h^+ (trous positifs) réagissent avec l' H_2O ou OH^- adsorbés, donnant ainsi un radical OH^{\bullet} , suivant les réactions Équations III.29.31, on peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon la réaction Équation II.30:



A titre d'exemple du dernier processus, Équation II.34, les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner un groupement carboxylique qui se décarboxyle ensuite selon l'Équation II.35 que l'on appelle réaction photo-Kolbe :



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



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



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



II.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages et inconvénients (tableau II.4) parmi lesquelles on peut citer [17] [6]:

Tableau II-4: Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Minéralisation totale possible: formation de H_2O et CO_2 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. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. ❖ Colmatage des filtres. ❖ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. ❖ Eaux usées troubles posent des problèmes.

II.6 Théorie d'adsorption

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique au cours duquel un adsorbat (molécule d'un fluide) est capté à la surface d'un adsorbant (solide). L'adsorption d'un liquide par un solide peut être définie comme étant un phénomène de fixation de liquide sur les « surfaces » des solides. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé **adsorbant**. Le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat**. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :

II.6.1 Chimisorption

La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la

formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface.

II.6.2 Physisorption

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. [27].

II.7 Isotherme d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur allure par **Brunauer, Deming et Teller** en 1938. [28]

II.7.1 Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs types des isothermes sont classés pour décrire le processus d'adsorption comme suivant (figure II-4) :

- **Type S1 et S2:** Indiquent une adsorption « verticale » de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L:** Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H:** Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C:** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

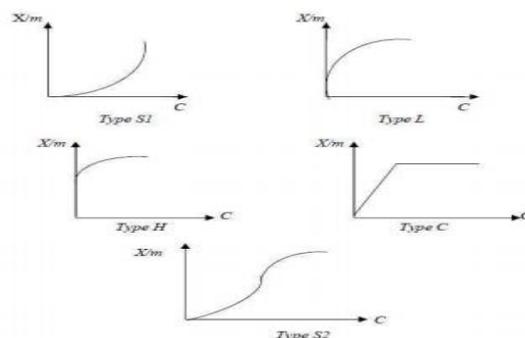


Figure II-4: Différents types d'isothermes [29].

II.7.2 Modélisation de l'adsorption

II.7.2.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [29]:

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

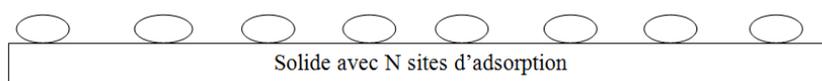


Figure II-5: Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.

II.7.2.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou Liquide. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Pas de phénomène de saturation (possibilité d'une adsorption infinie) ;
- L'existence de multicouche avec la possibilité d'interaction entre les espèces adsorbées ;
- Une distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

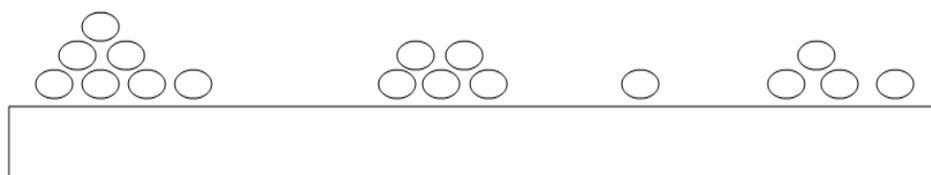


Figure II-6 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. [30]

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre nous aborderons les différents matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude.

III.1 Les méthodes d'analyses

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est le spectrophotomètre UV-visible.

III.1.1 spectrophotomètre UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

III.1.1.1 Domaine Spectral

- visible : 800 nm - 400 nm ;
- proche-UV : 400 nm - 200 nm ;
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

III.1.1.2 Principe

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Béer-Lambert.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s).

L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . L'absorbance de la solution est définie comme suit :

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad \text{Équation III-1}$$

$$A = -\log T, \qquad \text{Avec T (transmittance) } T = \frac{I}{I_0} \qquad \text{Équation III-2}$$

$$A = \epsilon L C \qquad \text{Équation III-3}$$

L'absorbance (A) ou densité optique, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

- I_0 : est l'intensité de la lumière incident ;
- I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;
- ϵ : coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde) en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;
- L : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ;
- C : est la concentration des espèces absorbantes en mole. L^{-1} .

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV est illustré dans la figure III-1.

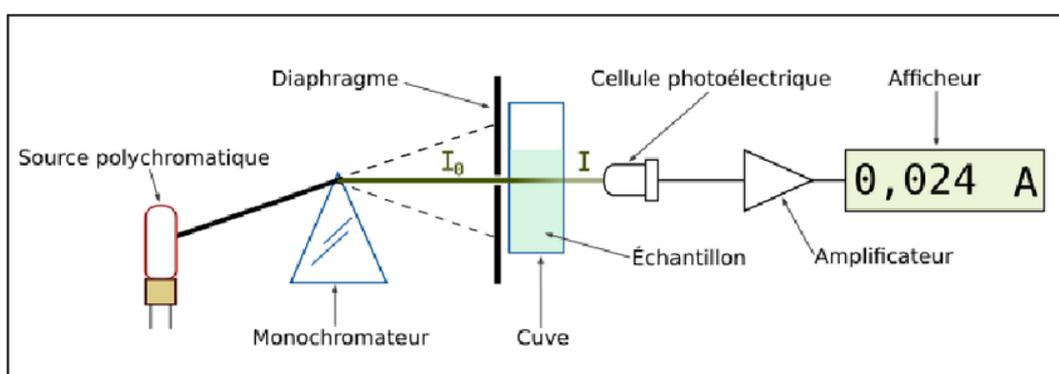


Figure III-1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.

III.2 Produits et Matériels

III.2.1 Les produits

Les différents produits utilisés au cours de cette étude sont:

III.2.1.1 Le photocatalyseur dioxyde de titane TiO_2

Le TiO_2 , est un semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons, [21]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement de notre colorant, On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite et plus rarement la variété bronze (TiO_2 -B).

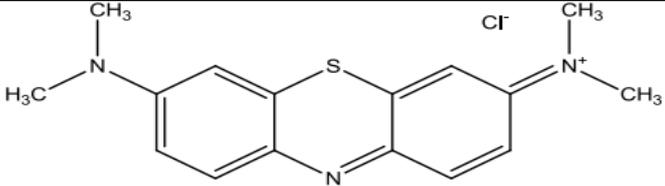
III.2.1.2 Les solutions utilisées

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH de C= 0,1 N ;
- Solution d'acide chlorure d'hydrogène HCl C=0,1 N ;
 - L'eau distillée.

III.2.1.3 Le colorant bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃ClS

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude d'élimination du colorant bleu de méthylène (MB) par TiO₂. C'est un dérivé de phénothiazine [31], et est un colorant cationique [32], il existe comme une poudre vert foncé, il présente plusieurs propriétés physico-chimiques (Tableau III-1), il existe sous plusieurs formes hydratés: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [33], le plus courant c'est le trihydraté [34], il est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: l'industrie, la chimie et la médecine.

Tableau III-1: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,6
PKa	3,8
λ _{max} (nm)	665 ou 662
Structure chimique	

III.1.3.1 Spectre UV visible du bleu de méthylène

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation,...). [35] Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre **CARY60 UV/Vis** à la longueur d'onde 650 nm, le spectre est représenté ci-dessous.

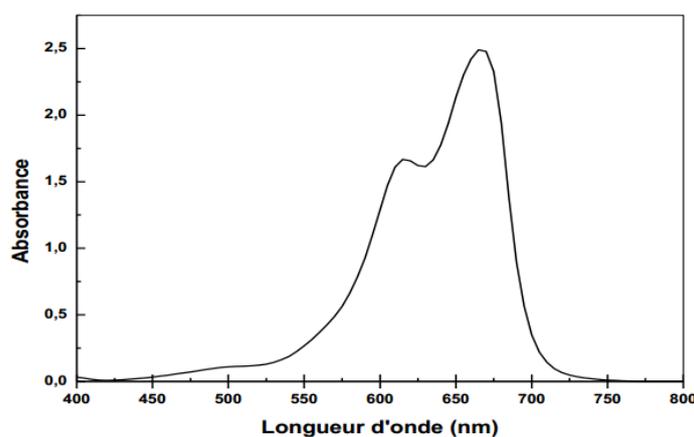


Figure III-2: le spectre UV visible du bleu de méthylène.

III.1.3.2 Etablissement de la Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max}=650$ nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues (0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 15 ; et 20 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont représentés dans le tableau III-2.

Tableau III-2: les valeurs d'étalonnages du BM.

C(mg/L)	0,5	1	2,5	5	7,5	10	15	20
Abs	0,063	0,1378	0,3071	0,5834	0,9355	1,1756	1,762	2,3768

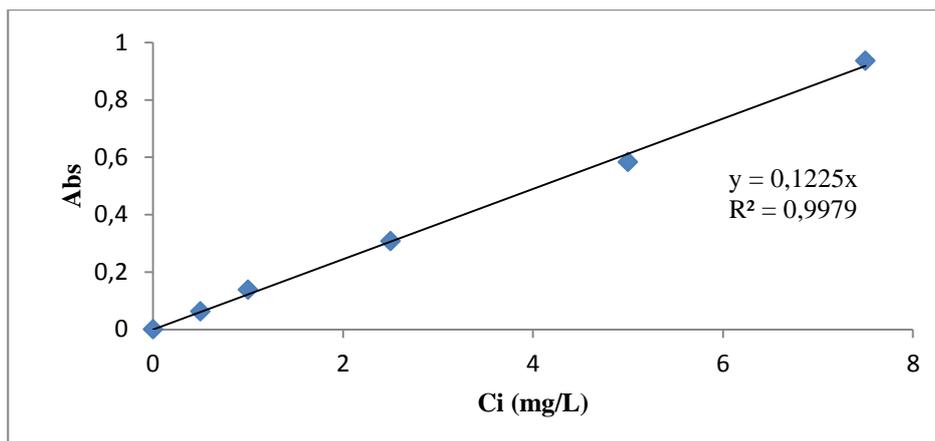


Figure III-3: La courbe d'étalonnages du BM.

L'équation de la droite est : $A=0,122 C$

C : Concentration (mg/l) ; A : absorbance

Elle nous donne, par ailleurs, un coefficient R^2 de l'ordre de 0,997, ce qui nous permet de l'exploiter en minimisant les erreurs de la lecture et de la manipulation.

III.2 Les matériels

III.2.1 Appareillage électrique

- **Lampe**

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UV crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type 1115 (30W, 18mA). Les longueurs principales d'émission sont situées à 254 et 365 nm. La distance entre la lampe et la solution était de 8 cm.

- **pH-mètre**

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA 301) muni d'une électrode de verre combinée. Le pH mètre a été calibré pour deux solutions, une à pH égale à 2 et l'autre à pH égale à 10 et à température ambiante.

- **La centrifugeuse**

La centrifugation est effectuée à 4000tr/min pendant 20 min à chaque utilisation à l'aide d'une centrifugeuse de type modèle Hettich afin d'assurer la séparation de la solution hétérogène bleu de méthylène/TiO₂ et cela avant de faire les analyses spectroscopique.

III Modes opératoires

III.1 Préparation des solutions de colorant

Une solution mère de C=500 mg/L a été préparée par la dissolution d'une masse m égale à 500mg de colorant dans une fiole de 1000mL.

Les solutions filles, S_{f1}, S_{f2}, S_{f3}, S_{f4}, S_{f5}, S_{f6}, S_{f7}, S_{f8}, S_{f9} et S_{f10} ont été préparées par dilution à partir de la solution mère.

III.2 L'activation du photocatalyseur TiO₂

L'activation du TiO₂ a été effectuée au niveau d'unité de recherche en énergies renouvelable en milieu saharien-Adrar à l'aide d'un four modèle Nabertherm à 800 °C pendant 4 heures.

III.3 Les expériences d'adsorption

III.3.1 Effet de masse

Afin d'étudier l'effet de masse de l'adsorption du colorant (BM) par le TiO₂. Nous avons préparés neuf échantillons de 50 ml de solution colorante de BM avec une concentration de C_i= 10 mg/L, dans lesquelles nous avons introduit des différente masse de TiO₂ (5, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 250 et 500 mg). L'adsorption a été menée à l'ombre et sous agitation magnétique pendant 1 heure. Après ce temps nous appliquons une centrifugation et le surnageant est analysé par un spectrophotomètre UV-vis Cary 60 à 650 nm.

III.3.3 Effet de pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH 2 ; 5 ; 7 ; 8 et 10. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1g de TiO₂ à 50 mL de la solution du bleu de méthylène de C=10mg/L. Le pH des solutions colorées est ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

III.3.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de colorant BM par le matériau TiO_2 a été menée dans plusieurs Erlenmeyer de 50 ml contenant une solution de 10mg/L en BM à pH égale à 10. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'ombre. Des volumes d'environ 10 ml ont été prélevés, à des intervalles de temps de 10min ; 15min ; 30min ; 45min et 60min après ces temps les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 650 nm.

III.3.4 L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établis à pH égale à 10. La concentration en colorant BM varie entre 5 et 100 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 minutes à l'ombre, les suspensions sont séparées par centrifugations et les concentrations à l'équilibre dans le surnageant sont analysées à 650 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Une courbe d'étalonnage est utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

III.4 Cinétique de la photo-dégradation

L'étude cinétique de la photo-dégradation a été faite en deux cas :

III.4.1 En absence du matériau

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier la dégradation du colorant sous irradiation directe et en absence de matériau. Cette étude a été réalisée en introduisant dans un cristalliseur 50 ml de solution BM avec une concentration de 10 mg/L à pH égale à 5,6. Les prélèvements d'environ 8 ml sont effectués à différents temps, 10 min; 30 min; 60 min; 90 min; 120 min et 300 min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 650 nm.

III.4.2 En présence de matériau

La cinétique de la réaction photocatalytique de bleu de méthylène par le TiO_2 a été mise en évidence par la réaction de 100 mg du catalyseur avec 50 ml de solution du bleu de méthylène à différentes concentrations à savoir 5; 10 et 15 mg/L.(figure III-1).

Pour distinguer entre l'adsorption et la photocatalyse, la réaction a été réalisée sans l'irradiation par UV et cela jusqu'à atteindre l'équilibre. Après ce temps on déclenche la lampe UV et on suit la dégradation de la solution colorante en fonction du temps. L'irradiation par UV a été déclenchée qu'après agitation magnétique de la suspension dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible à 650 nm.

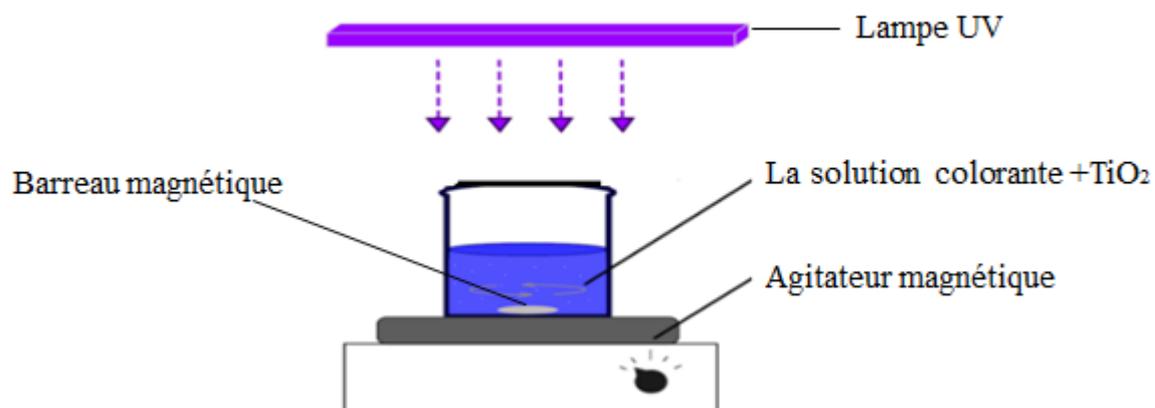


Figure III-4 : Montage expérimentale.

CHAPITRE IV

IV Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous exposons les différents résultats obtenues de l'étude d'effet des paramètres suivant : le temps de contact, le pH, la masse d'adsorption et la concentration sur l'adsorption du colorant par le support TiO_2 .

IV.1 Effet de la masse d'adsorbant

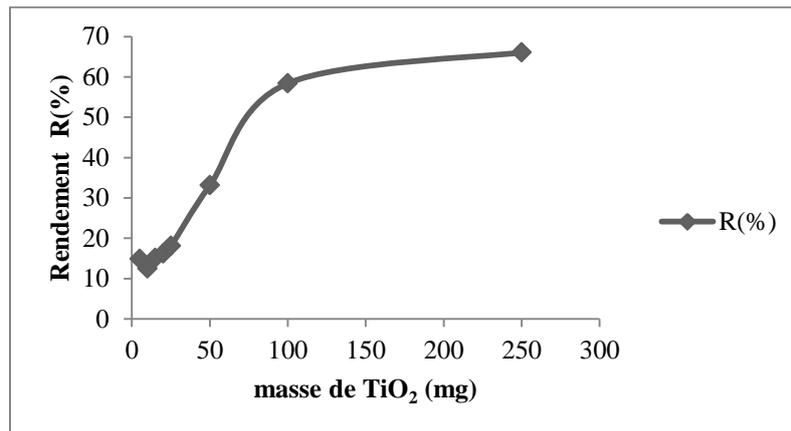


Figure IV-1 : Effet de la masse sur l'adsorption du BM ($C=10$ mg/L ; $t=1$ h, $\text{pH}=5.6$).

La figure IV-1 illustre le rendement d'adsorption du BM par le matériau TiO_2 en fonction de la masse d'adsorbant. D'après cette figure, on constate que celui-ci est directement proportionnel à la masse du catalyseur jusqu'à une certaine masse de 100 mg. Cela est justifié par une grande surface disponible du TiO_2 . Au-dessus de cette quantité, le rendement devient indépendant de la masse du catalyseur, ce qui est expliqué par l'effet d'écrantage du catalyseur. Ces mêmes constatations ont été rapportées par [36].

IV.2 Effet du pH

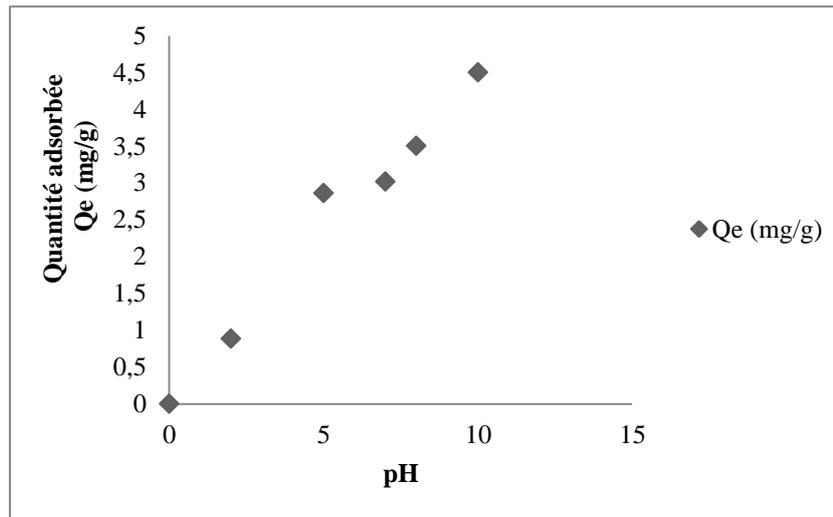


Figure IV-2: effet du pH sur l'adsorption du BM ($m=100$ mg; $C=10$ mg/g ; $t=1$ h).

Selon la figure IV-2 qui représente la relation du pH de la solution et la quantité adsorbée, nous remarquons que la meilleure quantité adsorbée était dans la solution de pH égale à 10, un pH basique cela est expliqué par le caractère cationique de BM.

I.3 Etude d'adsorption de BM

IV.3.1 Etude cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du colorant BM par le matériau sont présentés dans la figure IV-3. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

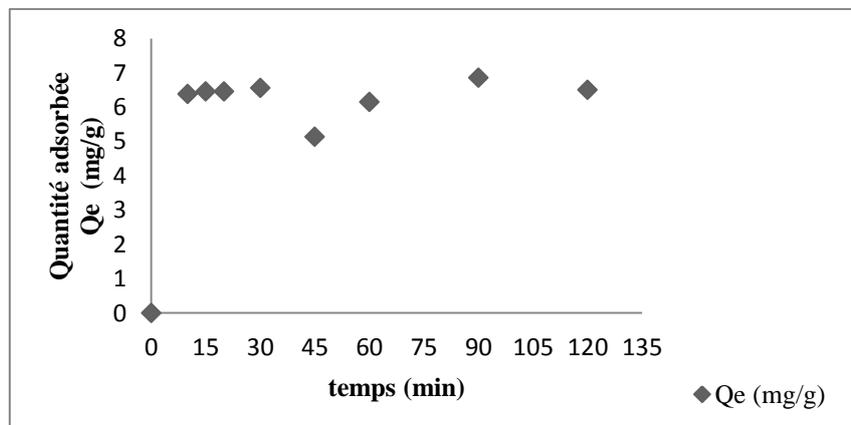


Figure IV-3: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($m=100$ mg, $C=10$ mg/l).

Les essais d'adsorption du colorant BM sur TiO₂ ont été menés pendant 120 min. L'adsorption du colorant bleu de méthylène par TiO₂ a été détecté dès les dix premières minutes, puis évolue lentement et se stabilise au bout de 30 min. On constate que la cinétique d'adsorption du colorant BM par TiO₂ est rapide. En effet, l'équilibre est atteint après 30 minutes de temps de contact. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides. Ces résultats ont été rapportés par [10]

IV.3.1.1 Modèle Cinétiques

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz à une phase solide. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas et ce à cause de la taille des molécules à adsorber et celle des pores du matériau. La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques [10].

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou second ordre. Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren [37] est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Équation IV-1}$$

En intégrant l'équation IV-1 entre les instants t=0 et t=t on obtient l'équation IV-2

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad \text{Équation IV-2}$$

Tel que :

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse de l'adsorption à la saturation en monocouche et à l'instant t respectivement ;

K_1 : la constante cinétique d'adsorption du premier ordre exprimé en (min⁻¹) ;

t : le temps de contact exprimé en (min).

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et Mckay [38] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Équation IV-3}$$

Après intégration de l'équation IV-3 on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Équation IV-4

Le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_2 Q_e^2}$.

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse(g) de l'adsorption à l'équilibre et à l'instant t respectivement ;

K_2 : la constante de vitesse apparente du second ordre en ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

t : temps de contact en (min).

Les tracés des résultats d'adsorption de BM par TiO_2 selon les deux modèles sont les présentés dans figures IV-4 et IV-5.

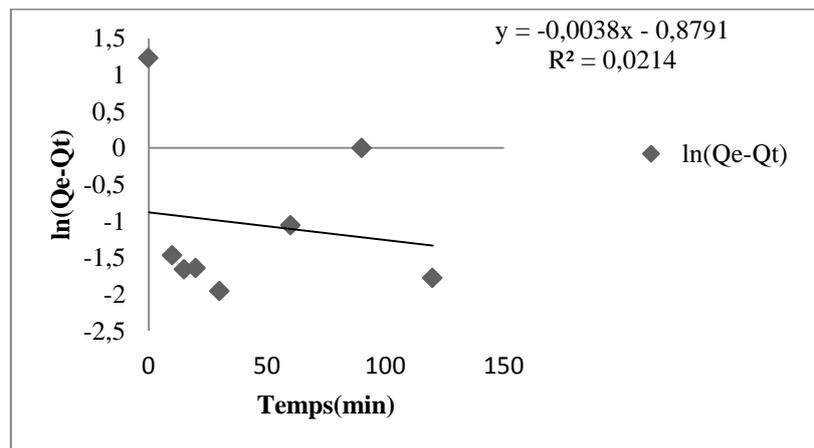


Figure IV-4: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la BM par TiO_2 .

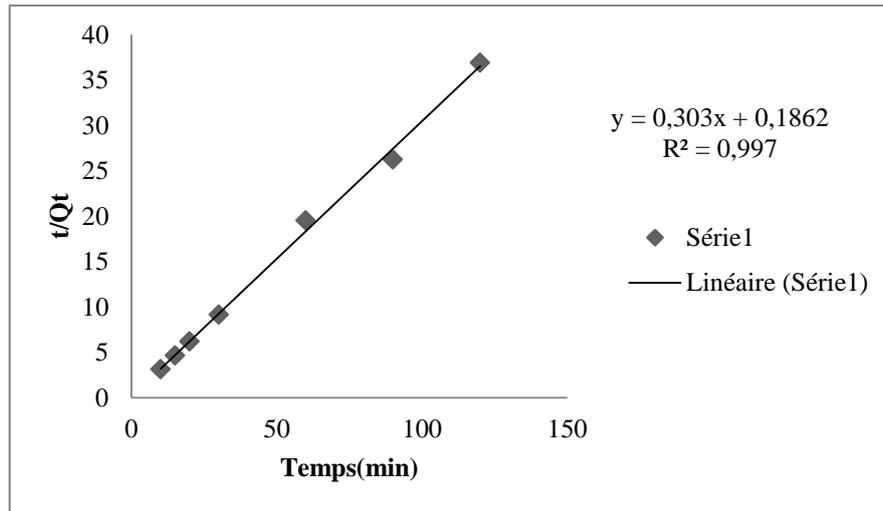


Figure IV-5: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la BM par TiO₂.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés des figures IV-5 et IV-6 et sont regroupés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles.

Matériau	Q _{e,exp} (mg/g)	Premier ordre			Second ordre		
		K ₁ (min ⁻¹)	Q _{e,the} (mg/g)	R ²	K ₂ (g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	Q _{e,the} (mg/g)	R ²
TiO ₂	3,229	0,003	0,415	0,021	0,49	3,300	0,997

Q_{e,exp} : Quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre.

Q_{e,the} : Quantité théorique adsorbée à l'équilibre.

Selon les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation **R²** du pseudo-second ordre est largement supérieure à **0,99**, alors qu'il est de **0,021** dans le cas du pseudo-premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique de BM déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèles pseudo-premier ordre sont largement différentes.

IV.3.2 Isotherme d'adsorption

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Le tracé (figure IV-6) de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante représente l'isotherme d'adsorption.

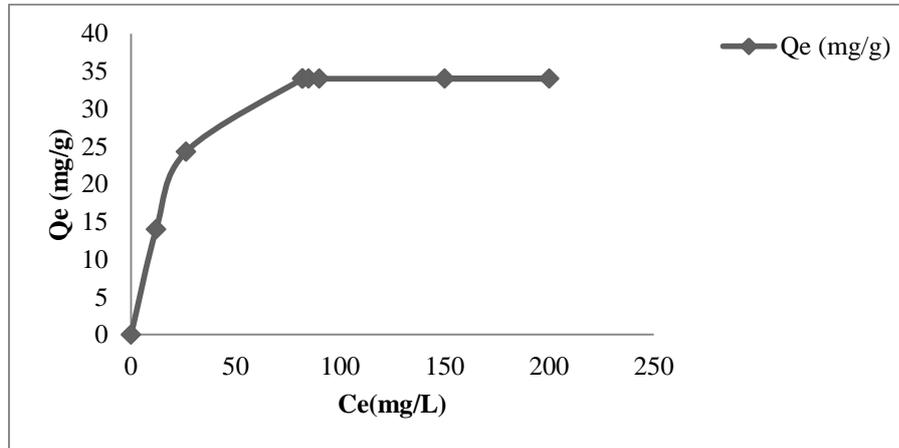


Figure IV-6: Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂.

Les résultats d'isotherme d'adsorption de BM par le matériau sont tracés dans la figure IV-6, il en ressort que le tracé suivant une isotherme du type « L » c'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats. Les isothermes linéarisées selon les deux modèles sont présentées dans les figures IV-7et IV-8.

IV.3.2.1 Modèle de Langmuir

En place graduelle d'une monocouche (Figure IV-7). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celle qui quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants N (1-θ), ou N est le nombre total de sites, θ le taux de recouvrement et K_a la constante cinétique d'adsorption :

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a P N (1 - \theta) \quad \text{Équation IV-5}$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbés Nθ, ou K_d la constante cinétique de désorption:

$$\frac{d\theta}{dt} = K_d N \theta \quad \text{Équation IV-6}$$

A l'équilibre dynamique, la quantité adsorbée et désorbée sont égales et la combinaison des équations IV-5 et IV-6 conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{Avec} \quad b = \frac{K_a}{K_d} \quad \text{Équation IV-7}$$

En insérant $\theta = \frac{N_a}{N_{am}}$ dans l'équation présente, l'isotherme peut être écrite sous la forme linéaire :

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad \text{Équation IV-8}$$

N_a : représente adsorbé de gaz.

N_{am} : représente la capacité d'adsorption maximale en monocouche de l'adsorbant.

Par analogue cette isotherme est appliquée à l'adsorption des solutés en phase liquide et qui peut être présentée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = Q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + bC_e} \right) \quad \text{Équation IV-9}$$

Q_{\max} et b : constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substances adsorbée.

C_e : Concentration de la substance à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Équation IV-10}$$

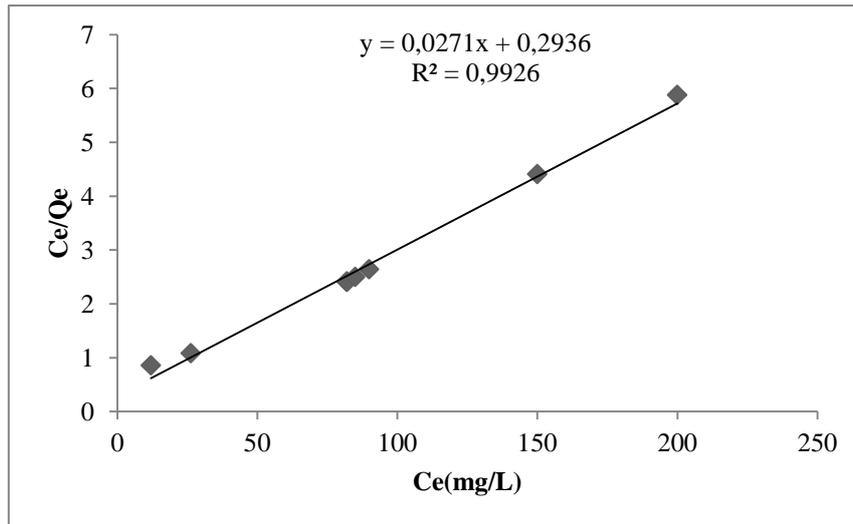


Figure IV-7: Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption de BM par TiO₂.

IV.3.2.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il peut être décrit par l'équation :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation IV-11}$$

Q_e et C_e : étant la capacité d'adsorption en mg.L^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}) Respectivement.

K_f et n : constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques :

$$\ln(Q_e) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K \quad \text{Équation IV-12}$$

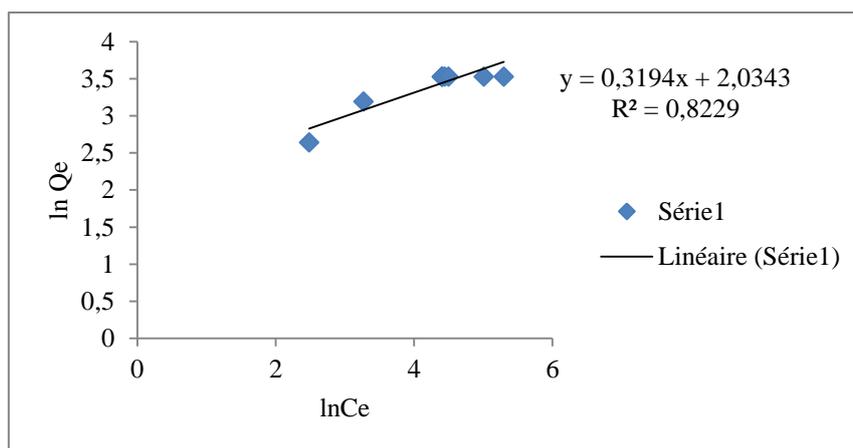


Figure IV-8 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption de BM par le TiO₂.

A partir des coefficients de corrélations qui sont supérieurs à 0,90, on peut dire que les résultats expérimentaux suivent le modèle de Langmuir. Ainsi, les paramètres modèle sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau (IV-2).

Tableau IV-2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du BM par TiO₂.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	N	K _f	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
TiO ₂	3,134	7,644	0,822	0,092	37,037	0,992

IV.4 Etude de Photo-dégradation de BM

IV.4.1 Etude de l'effet de l'absence de matériau

La figure IV-9 représente la cinétique de photo-décoloration de BM par photolyse directe pendant 5 heures. On constate que la cinétique de photolyse directe du colorant est très lente. Où nous avons enregistré un taux d'élimination environ 11 % pendant 5 heures d'irradiation.

D'après ces constatations on peut conclure que il n'y pas de dégradation significative de colorant par photolyse directe. Cela est dû, que le BM résiste bien aux irradiations de la lampe visible. C'est mêmes résultats ont été trouvés par des chercheurs [36].

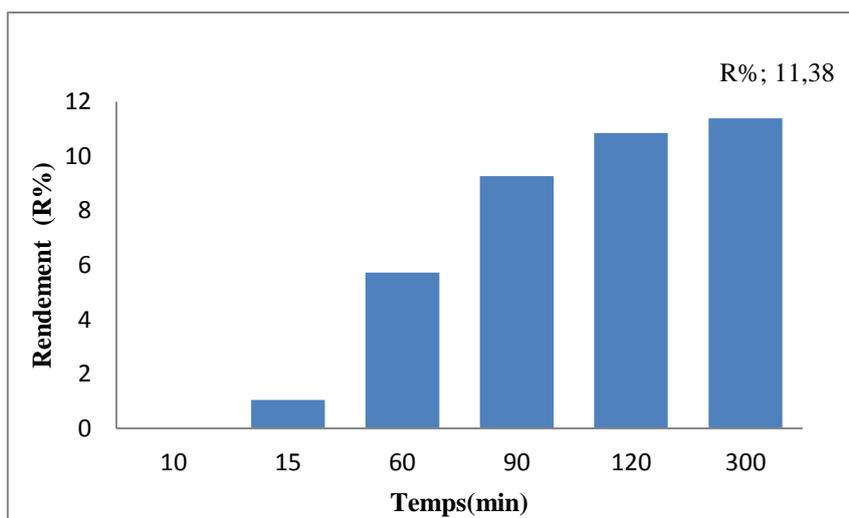


Figure IV-9: Cinétique de la dégradation de BM sous irradiation visible en absence de matériau (C=10 mg/l, V=50 mL, lampe visible de P= 30 W).

IV.4.2 Etude de l'effet de la présence de matériau

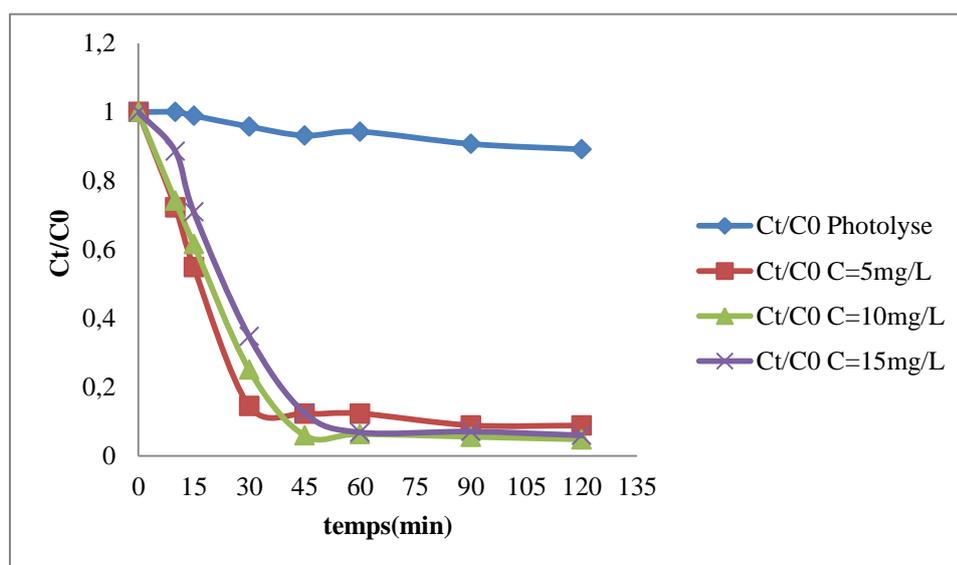


Figure IV-10: Cinétique de dégradation photo-catalytique de BM en présence de TiO_2 à différentes concentrations.

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de 5 à 15 mg/L. La Figure IV-10 représente la cinétique de photodégradation de différentes concentrations de BM en fonction du temps. Les résultats obtenus montrent que plus la concentration en polluant est importante, plus le temps nécessaire à leur disparition est long ainsi l'efficacité de l'irradiation de colorant en présence de matériau.

IV.4.2.1 Modélisation de la cinétique de photo-décoloration

Selon plusieurs travaux (A.P.Toor et al, 2006) [39]. La cinétique photo-catalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrite par le modèle cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = K_{app}C \quad \text{Équation IV-13}$$

D'où, $K_{app}(min^{-1})$ Constante de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation IV-14 donne la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_{app}t \quad \text{Équation IV-14}$$

Les résultats de la photo-dégradation par TiO_2 sont tracés selon le modèle linéarisé du pseudo-premier ordre dans la figure IV-11.

Pour chaque valeur de la concentration initiale la valeur K_{app} a été déterminée à partir de la pente de la droite tracée.

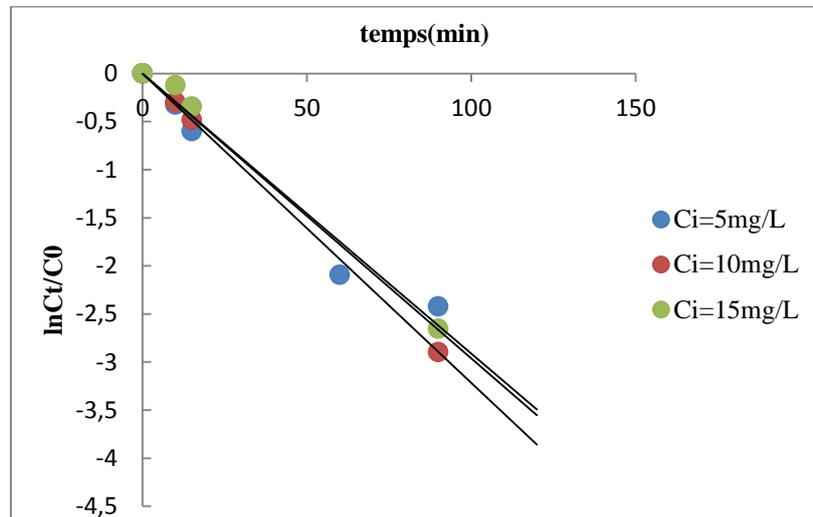


Figure IV-11 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à la photo-décoloration de BM en présence de TiO_2 .

Le tableau IV-3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques K_{app} et les vitesses de concentrations initiales V_0 à différentes concentrations initiales de BM avec le pH naturel de la solution 5,6. On constate que la vitesse initiale est proportionnelle à la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,96 dont l'intervalle de concentration initial (de 5 à 15 mg/L).

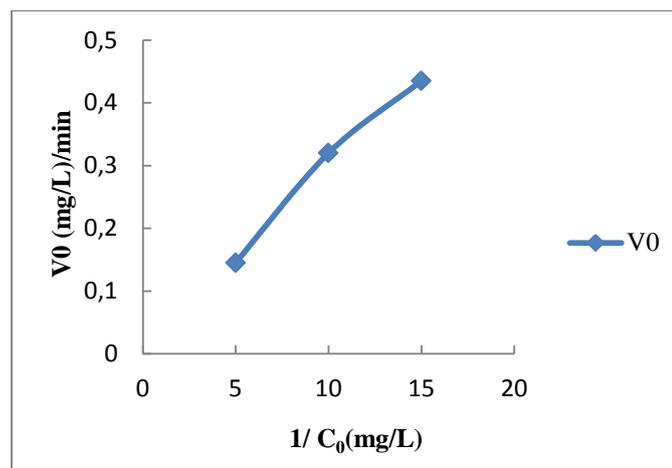
Tableau IV-3: L'effet de la concentration initiale de BM sur la cinétique de la photo-dégradation.

Matériau	C ₀ (mg/l)	K _{app}	V ₀	R ²
TiO ₂	5	0,0291	0,145	0,961
	10	0,032	0,32	0,999
	15	0,0296	0,435	0,991

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photo-catalytique hétérogène [40] [41]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés :

$$V_0 = K_{app} C_{0,...} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,...}}{1 + K_{ads} C_{i,...}} \quad \text{Équation IV-15}$$

La figure IV-12 représente le tracé de la courbe de modèle de Langmuir-Hinshelwood :

**Figure IV-12: Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène**

La linéarisation de l'équation donne l'équation IV-17 indiquant la relation entre $1/V_0$ et $1/C_0$.

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_0} \quad \text{Équation IV-16}$$

Où :

V_0 : est la vitesse initiale de décoloration photo-catalytique, exprimé en ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ;

K_{L-H} : est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse), exprimé en ($\text{mgL}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ;

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en ($\text{L. mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) ;

C_0 : est la concentration initiale de la phase liquide à l'équilibre (après 30 min d'agitation à l'ombre).

L'application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du $1/r_0$ en fonction $1/C_0$ présenté dans la figure IV-13.

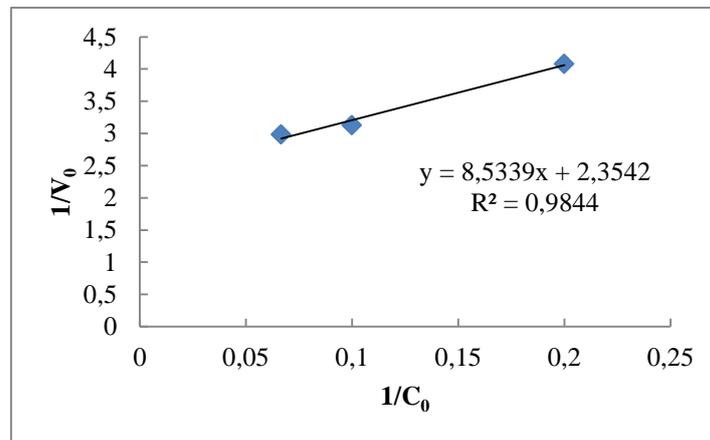


Figure IV-13: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de BM par le matériau TiO_2 sous l'irradiation visible.

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4: Les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de BM par TiO_2 .

Matériau	K_{L-H} ($\text{mgL}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	K_{ads} (L. mg^{-1})	R^2
TiO_2	0,4248	0,2758	0,984

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier l'élimination d'une pollution colorante « Bleu de méthylène » par un procédé d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse en milieu hétérogène. Le travail est réalisé en suspension aqueuse en présence de dioxyde de titane TiO_2 sous rayonnement artificiel en ultraviolet (UV).

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la cinétique d'adsorption de BM par le matériau TiO_2 ont révélé une cinétique d'adsorption rapide, en effet, l'équilibre d'adsorption est atteint à partir de **30** minutes. La cinétique a été modélisée selon les deux modèles usuellement utilisés ; et il montre que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec les résultats obtenus. Par ailleurs, la capacité d'adsorption à l'équilibre est de 3 mg/g vis-à-vis de la BM pour une concentration de 10 mg/L. Cependant, les résultats des isothermes d'adsorption de type **L**, la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir et la capacité d'adsorption maximale de martiaux est de 34 mg/g.

Les résultats expérimentaux de la dégradation de bleu de méthylène par photolyse sous l'irradiation UV montrent que en absence de TiO_2 , ne donne qu'une diminution de **11%** de la quantité initialement introduite dans le cristalliseur. Par contre, la photocatalyse en présence simultanée de TiO_2 et d'UV, donne une disparition rapide de **72%** après **30** minutes d'irradiation. Cette étude comparative a nettement mis en évidence l'effet du photocatalyseur TiO_2 sur la dégradation du colorant. Le comportement photochimique de cette molécule dépend beaucoup des conditions et de la nature du milieu réactionnel, à savoir le pH de la solution à dégrader, et la concentration en polluant. La vitesse initiale de dégradation augmente au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, et la vitesse de disparition de ce colorant suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Les résultats obtenus ont également montré que la cinétique de dégradation est influencée par le pH. La photodégradation à pH=10 permet d'atteindre un meilleur taux de dégradation en peu de temps. Toutefois, la photocatalyse est une méthode rapide et efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier le bleu de méthylène.

Conclusion générale

En perspective la capacité de la photocatalyse à dégrader des molécules faiblement concentrées (rejets hospitaliers, polluants émergents...) devrait être de plus en plus exploitée, en post traitement des eaux ou en couplage avec d'autres techniques de traitement .c'est un procédé alternatif aux procédés habituels.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] M. S. Metahri, «élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de tizi-ouzou», Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2012.
- [2] N.Oubagha, «décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique,» Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.
- [3] K.Ballouki, «Etude de la qualité physico-chimique et biologique de trois sources dans la région de Midelt,» Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohammed Ben abdallah, Maroc, 2012.
- [4] A.Kushwaha, N.Gupta, M.C. Chattopadhyaya «Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucuscarota», 2011, Journal of Saudi Chemical Society V 18 p 200-207.
- [5] A.Bentouami, «Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organique par des bentonites modifiées,» Thèse de Doctorat. Université des sciences Technologie d'Oran, Oran, 2007.
- [6] F. Z. SAIDI, «Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée,» Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [7] Hammami.S, «Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels,» Tunis, 2008.
- [8] R. Goslich, «Solar water treatment:Principles and reactors,» *Water Sci. Technol*, vol. 35, n° 14, pp. 137-148, 1997.
- [9] S.Bendhiba, «Etude d'élimination d'une pollution colorante par photocatalyse hétérogène,» ,Mémoire de master ,Université Abdelhemide Ibn Badis, Mostaganem, 2016.

Références bibliographiques

- [10] V.Andreozzi, «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,» *Catal today*, pp. 51-59, 1999.
- [11] M.Sarria, Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausannen, 2003.
- [12] G.Badot, «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique,» *Presses Univ. Franche-Comté*, 2008.
- [13] H. Zazou, «dégradation des pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA) » ,Thèse de Doctorat,Université Paris-Est, 2015.
- [14] I. Dirany, «Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water,» *Chemospher*, vol. 81, n°15, pp. 594-602, 2010.
- [15] 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 de Lyon, 2012.
- [16] C. Derradji, «Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique.,» ,Thèse de Doctorat,Université Ferhat Abbas , 2012.
- [17] N.Petit, «Couplage des prtcédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils,»Thèse de Doctorat,Université de Rennes1, 2007.
- [18] J. Herrmann, «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,» *J.Catalysis Today*, pp. 115-129, 1999.
- [19] H.M, «Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH^o radicals: related quantum yields,» *Helv. Chim*, pp. 2731-2750, 2001.
- [20] C. Sarantopoulos, «photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVD) sur supports microfibreux,» Thèse de Doctorat,2007.

Références bibliographiques

- [21] P.Trillas , «Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4- Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a follow system,» *J. Chem Technol Biotechnol*, pp. 237-242, 1996.
- [22] P. Karkmaz M., «Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen,» *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 183-194, 2004.
- [23] K. Peternel Igor, « Comparative study of UV/ TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 477-484, 2007.
- [24] M.Hoffmann , «Environmental application of semiconductor photocatalysis,» *Chem Rev*, pp. 69-75, 1995.
- [25] B. Boulinguez, A. Bouzaza, I. Merabe et D. Wolbert, «Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor:Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer,» n°1200, 2008.
- [26] W. Weber, et K. L. E, «Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport,» n°125, 1991.
- [27] N. Bouziane, «élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,» Thèse de Doctorat ,2007.
- [28] S.Bolotin, «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution,» *Spectrochimica Acta*, p. 693–697, 2006.
- [29] R.Cenens, «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension,» *J.Clays and Clay Minerals* , pp. 214-224, 1988.
- [30] A.Rager, «The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates,» p. 8074–8082, 2012.
- [31] A.Ammari, «Kinetic study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye in the presence of titanium dioxide (TiO₂), in aqueous suspension.,» *J. Mater. Environ. Sci.*,

2015.

- [32] G.HO, «Kinetic model for Lead (II) Sorption on to peat,» *adsorpt.Sci.technol.*, pp. 243-255, 1998.
- [33] K. S.Senthilkimaar, «Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline tio₂ suspensions,» *Colloid interface Sci.*, pp. 184-189, 2005.
- [34] T.Kang, «Role of local configuration in a Langmuir-Hinshelwood surface reaction:kinectics and compensation,» pp. 1418-1429, 1990.
- [35] M.Antonels, «Prepation of Well-Defined Dendrimer Encapsulated Ruthenium Nanoparticles and their evaluation in the reduction of 4-Nitrophenol according to the Langmuir-Hinshelwood approach,» pp. 13433-13442, 2013.
- [36] S. Dutta, «Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction,» *Journal of Hazardous Materials* , pp. 57-71, 2001.
- [37] O.Rafatullaha, «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 70-80, 2010.
- [38] M.T.Uddin, «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste,» *Journal of Hazardous Materials*, pp. 53-60, 2009.
- [39] A.Sukumaran, «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue,» *Journal of Quantum Information Science 1*, pp. 69-72, 2011.
- [40] M. Dégremon, *Technique de l'eau*, Paris (France): 7^{ème} edition Dunod, 1984.
- [47] M. Metahri, «élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. cas de la step est de la ville de tizi-ouzou,» Thèses de Doctorat,université mouloud mammeri de tizi-ouzou, Tizi-ouzou, 2012.
- [48] C. ARRIS, «Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales,» 2008.

- [41] U.Pagga et D.Brown, «The degradation of dyestuffs:part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests;», n° 115, 1986.
- [42] A.Bentouami, «contribution à l'étude de l'élimination de quelque polluants minéraux et organique par des bentonites modifiées,» Thèses de Doctorat ,université des sciences technologique d'Oran, 2007.
- [43] S. F. Zahra, «Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée,» Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, 2013.
- [44] S.M, «Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment,» École Polytechnique Fédérale de Lausannen, 2003.
- [45] G. Hafida, «ÉLIMINATION DU 4-NITROPHENOL PAR DES PROCÉDÉS,» Université Abou Bakr Belkaïd -TLEMEN, TLEMEN, 2011.
- [46] J. Bader, «Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds,» pp. 173-183, 1983.
- [47] J. Hoigne, «Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide,» *Environ. Sci. Technol.*, pp. 676-681, 1982.
- [48] M. Tarr, «Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications,» 2003.
- [49] S. Hammami, «Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology,» *J. Electroanal. Chem*, vol. 610, pp. 75-84, 2007.
- [50] D. Mallakin, «Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation,» *Chemosphere*, pp. 1435-1441, 2000.
- [51] N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté,» Mémoire Magister, Université Ibn Zohr Aghadir, Maroc, 2008.
- [52] H.Cromer D.T., «The Structures of Anatase and Rutile,» *Journal of the American*

Chemical Society, pp. 4708-4709, 1955.

- [53] Z.IANNIDOULO, «Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review,» n°111, 2007.
- [54] O. Ferrandon, H. Bouabane et Z. Mazet, «Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif,» n° 18, 1995.
- [55] D. Kavitha et C. Namasivayam, «Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon,» n° 198, 2007.
- [56] B. Hameed, I. Tan et A. Ahmad, «Adsorption isotherm, kinetic modelling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, Chem,» n°1144, 2008.
- [57] Ö. Safa et A. Özcan, «Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite,» n°1280, 2004.
- [58] H. S. Nadjat, «Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe,» ,Thèse de doctorat, Université de Grenoble et Université Mentouri Costantine, 2012.

ANNEXES

V ANNEXES

ANNEXES I

Préparation des solutions des colorants de concentration déterminée

On prépare une solution mère de concentration 500mg du colorant dans un litre d'eau distillée

A partir de cette solution on prépare les solutions filles suivantes ($V_f=50\text{ml}$) :

Tableau V-1: volumes correspondent pour la préparation des solutions filles.

$C_f(\text{mg/L})$	5	25	50	75	100	150	200	250	300	400
$V_m(\text{mL})$	0.5	2.5	5	7.5	10	15	20	25	30	40

ANNEXE II

Résultats expérimentaux

Tableau V-2: effet de masse d'adsorbant (TiO₂) sur l'adsorption du BM (C=10mg/L ; pH=5.6 ; temps=1h)

m(TiO ₂)(mg)	abs	Ce (mg/L)	Qe(mg/g)
5	1,0384	8,51147541	14,8852459
10	1,0679	8,75327869	6,23360656
15	1,0359	8,49098361	5,03005464
20	1,0224	8,38032787	4,04918033
25	0,9996	8,19344262	3,61311475
50	0,8162	6,69016393	3,30983607
100	0,5074	4,15901639	2,9204918

Tableau V-3: effet de pH sur l'adsorption de BM sur TiO₂ ; C=10mg/L ; m=100mg ; temps=1h)

pH	Abs	Ce(mg/L)	Qe (mg/g)
0	0	10	0
2	1,0042	8,23114754	0,88442623
5	0,5211	4,27131148	2,86434426
7	0,4838	3,96557377	3,01721311
8	0,3643	2,98606557	3,50696721
10	0,1213	0,9942623	4,50286885

Tableau V-4: Les quantités adsorbées de BM sur TiO₂ à différents temps.

Temps (min)	Abs	Ce(mg/L)	Qe (mg/g)	ln(Qe-Qt)	t/Qt
10	0,4417	3,6504918	3,1897541	-1,4686074	3,1350379
15	0,4319	3,54016393	3,22991803	1,66029989	4,6440807
20	0,4327	3,54672131	3,22663934	1,64319815	6,19839959
30	0,42	3,44262295	3,27868852	1,95678878	9,15
60	0,4703	3,85491803	3,3017253	2,13474539	18,1723174
90	0,3836	3,1442623	3,42786885		26,2553802
120	0,4268	3,49836066	3,25081967	-1,7767901	36,913767

Tableau V-5: effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption par TiO₂ isotherme d'adsorption pH=10 ; m=100mg ; temps=30min).

Ci (mg/L)	Abs	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Ce/Qe	lnCe	ln Qe
5	0,2242	12	14	0,85714286		
25	1,6336	26,3540984	24,3229508	1,08350745		
50	2,7692	85	32,5	2,61538462	2,48490665	2,63905733
75	3,2152	82	34,016393	2,41060244	3,2716238	3,19142038
100	3,3117	82	34,01	2,41105557	4,44265126	3,48124009
150	10,37	85	34,01	2,49926492	4,40671925	3,52684256
200	10,98	90	34,01	2,64628051	4,40671925	3,5266546
250	24,4	200	34,01	5,88062335	4,44265126	3,5266546
300	18,3	150	34,01	4,41046751	4,49980967	3,5266546

Tableau V-6: effet de temps sur la dégradation en absence de catalyseur TiO₂ (C=10 mg/L).

t(min)	abs	C _e	R%	C _t /C ₀
10	1,22	10	0	1
15	1,2072	9,89508197	1,04918033	0,9895082
60	1,1502	9,42786885	5,72131148	0,94278689
90	1,1069	9,07295082	9,2704918	0,90729508
120	1,0876	8,9147541	10,852459	0,89147541
300	1,0811	8,86147541	11,3852459	0,88614754

Tableau V-7: effet de temps sur la dégradation en présence de catalyseurTiO₂ (C=5mg/L).

t(min)	Abs	Ce (mg/L)	Ct/C ₀ C=5mg/L	ln Ct/C ₀ =5mg/L
0	0	5	1	0
10	0,4409	3,61393443	0,72278689	-0,32464086
15	0,3349	2,74508197	0,54901639	-0,59962698
30	0,0883	0,72377049	0,1447541	-1.12545632
45	0,0746	0,61147541	0,12229508	-1,65781243
60	0,0751	0,61557377	0,12311475	-2,0946384
90	0,0541	0,44344262	0,08868852	-2,42262477
120	0,0537	0,44016393	0,08803279	-2,58471923

Tableau V-8:effet de temps sur la dégradation en présence de catalyseurTiO₂ (C=10 mg/L).

t(min)	Abs	Ce(mg/L)	Ct/C ₀ C=10mg/L	Ln Ct/C ₀ =10mg/L
0	0	10	1	0
10	0,9051	7,41885246	0,74188525	-0,2985607
15	0,7512	6,15737705	0,6157377	-0,48493421
30	0,3056	2,50491803	0,2504918	-0,62147369
45	0,0724	0,59344262	0,05934426	-0,9772433
60	0,0771	0,63196721	0,06319672	-1.9544713
90	0,0674	0,55245902	0,0552459	-2,89596112
120	0,0581	0,47622951	0,04762295	-2,9947101

Tableau V-9: effet de temps sur la dégradation en présence de catalyseur TiO₂ (C=15 mg/L).

t(min)	Abs	Ce	$\frac{C_t}{C_0}$ C ₀ =15mg/L	LnC _t /C ₀ =15mg/L
0	0	15	1	0
10	1,6217	13,292623	0,88617486	-0,12084099
15	1,2981	10,6401639	0,70934426	-0,34341431
30	0,6359	5,21229508	0,34748634	-0,45781204
45	0,2287	1,87459016	0,12497268	-1,01478548
60	0,1245	1,0204918	0,06803279	-1,8712462
90	0,1288	1,0557377	0,07038251	-2,65381043
120	0,1087	0,89098361	0,05939891	-2,9814022

Tableau V-10: Application de modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de BM en présence TiO₂ sous l'irradiation visible (pH=5.6 ; lampe visible P=30W).

C ₀ (mg/L)	V ₀ (mg. L ⁻¹ . min ⁻¹)	1/C ₀ (L/mg)	1/V ₀ (L.min/mg)
5	0,145	0,2	6,89655172
10	0,32	0,1	3,125
15	0,435	0,06666667	2,29885057