

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA
-ADRAR-



جامعة أحمد دراية- أدرار

Année / 2022

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master en

Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

La photodégradation d'un polluant organique

Présenté Par :

Mme. Zineb FOUKRA

et

Melle. Fatma Zohra HADOU

Devant le jury composé de:

Mr. Slimane KALLOUM

Président

Pr

Université Ahmed Draia-Adrar

Mr. Abdelaziz ARROUSSI

Examineur

MCB

Université Ahmed Draia -Adrar

Mme. Hafida GAFFOUR

Promoteur

MCB

Université Ahmed Draia -Adrar

Année Universitaire 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية - أدرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث بالبيوغرافي

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): قعفرور حفيظة.
المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـ :

La photodégradation d'un polluant organique

من إنجاز الطالب(ة): حادو فاطمة الزهراء

و الطالب(ة): فوقرة زينب

كلية : العلوم والتكنولوجيا

القسم : علوم المادة

التخصص : كيمياء المحيط

تاريخ تقييم / مناقشة: 07 جوان 2022

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين
النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
ويماكنهم إيداع النسخ الورقية (02) والأليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

Graff

ادرار في : 20.06.2022



Dédicaces

Je souhaite dédier ce mémoire à :

- ❖ A mes très chers parents Pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement.
- ❖ A mes frères et mes sœurs
- ❖ A tous les membres de ma famille
- ❖ A tous mes professeurs
- ❖ Mon binôme de ce mémoire : Zineb
- ❖ Tous ceux qui me sont chère.
- ❖ Tous ceux qui m'ont soutenu dans ce mémoire.

Hadou Fatma Zohra

Dédicaces

Je souhaite dédier ce mémoire à :

- ❖ Mon cher père, ma mère, que Dieu lui fasse miséricorde, lui pardonne et demeure dans son vaste paradis, Mon père , que Dieu le protège et sa vie ,était une mère et un père et le plus grand soutien de ma vie
- ❖ Mon mari qui m'a soutenue et encouragée a mener a bien ce travail
- ❖ A mes frères et mes sœurs
- ❖ A tous les membres de ma famille
- ❖ A tous mes professeurs
- ❖ Mon binôme de ce mémoire : Fatma Zohra
- ❖ Tous ceux qui me sont chère.
- ❖ Tous ceux qui m'ont soutenu dans ce mémoire.

Foukra Zineb

REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*J'adresse tout d'abord nos vifs remerciements à notre encadreur **M^{me} GAFFOUR Hafida**, maitre de conférence (B) à l'université d'Adrar de nous avoir fait profiter de ces grandes compétences et ces conseils judicieux durant l'année théorique, de nous avoir proposé le sujet de ce mémoire, et nous avoir dirigé avec efficacité et patience.*

*Nous vives reconnaissances s'adressent aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce travail ; monsieur **KALLOUME Slimane**, professeur à l'université d'Adrar et monsieur **ARROUSSI Abdelaziz**, maitre de conférence classe B dans le même établissement.*

Nous remercions aussi toute l'équipe du laboratoire pédagogique de l'université d'Adrar qui nous a accueilli et nous a offert l'aide pour accomplir nos manipulations.

*Nous remercions profondément Messieurs **HIRI Abdelrahmane** et **BOUKHETACHE Ishak** pour ses conseils précieux, ses encouragements prodigués et sa précieuse participation dans l'accomplissement de ce projet.*

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Liste des abréviations	III
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I-1- Introduction	4
I-2-Les colorants	4
I-2-1-Définition.....	4
I-2-2-Structure chimique	4
I-2-3-Classification des colorants.....	5
I-2-3-1-Classification chimique.....	5
I-2-3-1-1-Colorants azoïques.....	5
I-2-3-1-2-Les colorants nitrés et nitrosés.....	6
I-2-3-1-3- les colorants xanthéne.....	6
I-2-3-1-4-Les colorants anthraquinoniques.....	6
I-2-3-2- Classification tinctoriale	7
I-2-3-2-1- Les colorants acides ou anioniques.....	7
I-2-3-2-2- Les colorants basiques ou cationiques.....	7
I-2-3-2-3-Les colorants directs.....	7
I-2-3-2-4-Colorants réactifs	8
I-2-3-2-5-Les colorants de cuve.....	8
I-2-4-Jaune de tartrazine.....	8
I-2-4-1- Généralités.....	8
I-2-4-2-Domains utilisation.....	9
I-2-4-2-1-Colorant Alimentaire.....	9
I-2-4-2-2-Additif de beauté.....	9
I-2-4-2-3-Additif aux produits pharmaceutiques.....	9
I-2-4-3-Toxicité du jaune de la tartrazine.....	9
I-3-Procédés d'oxydation avancée	10

I-3-1-Introduction.....	10
I-3-2-Mécanisme de la dégradation.....	11
I-3-3-Génération des radicaux $\cdot\text{OH}$	11
I-3-4- Réactivité des radicaux hydroxyles.....	12
I-3-5- Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles.....	12
I-3-6-Quelques procédés d'oxydation avancée.....	13
I-3-6-1-Procédés d'ozonation.....	13
I-3-6-1-1-Généralités.....	13
I-3-6-1-2-Ozonation simple (O_3).....	13
I-3-6-1-3-Péroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$).....	13
I-3-6-2-Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$).....	14
I-3-6-3-Procédés photochimiques.....	15
I-3-6-3-1-Les procédés photochimiques homogènes.....	15
I-3-6-3-2-Photocatalyse homogène : procédés photo-Fenton.....	15
I-3-6-3-3-Photocatalyse hétérogène (TiO_2 / UV).....	16
I-3-6-3-3-1-Généralités.....	16
I-3-6-3-3-2- Principe de la photocatalyse hétérogène.....	16
I-3-6-3-3-3-La cinétique de dégradation des colorants azoïques par la photocatalyse hétérogène.....	17
I-3-6-3-3-4-Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	18
I-3- Conclusion	18
Chapitre II : Partie expérimentale.....	20
II-1 Introduction.....	20
II- 2-Matériels et Produits chimiques.....	20
II-2-1 Produits chimiques.....	20
II-2-2-Propriétés physico-chimiques de la tartazine.....	21
II-2-3- Matériels et Appareillage analytique.....	22
II-2-3-1 -La lampe.....	22
II-2-3-2- Spectrophotomètre UV-Visible	22
II-2-3-3- Mesure de pH.....	23

II- 3- Synthèse des photocatalyseurs	23
II-3-1-Synthèse de HBBG (Hématite de benisaf-Bentonite de Goulea).....	23
II-3-1-1-Purification de l'argile de Goulea.	23
II-3-1-2-Extraction de Fe ₂ O ₃ de minerai de Beni-Saf.....	23
II-3-1-3- Synthèse des nanoparticules HBBG.....	24
Chapitre III : Résultats et discussion	26
III-1-Introduction	26
III-2-Courbe d'étalonnage	26
III-3-Photodégradation de la tartrazine	28
III-3-1-Procédé UV seul.....	28
III-3-1-1-Effet de [tar].....	28
III-3-1-2-Effet de pH initial.....	29
III-3-2- Procédé UV/Fe ₂ O ₃ (l'hématite).....	30
III-3-2-1-Effet de [Fe ₂ O ₃].....	30
III-3-2-2-Effet de [Tart].....	31
III-3-2-3-Effet de pH.....	32
III-3-3-Procédé UV/ZnO.....	33
III-3-3-1-Effet de [ZnO].....	33
III-3-3-2-Effet de pH.....	34
III-3-3-3-Effet de [Tart].....	35
III-3-4-Procédé UV/HBBG.....	36
III-3-4-1-Effet de [HBBG].....	36
III-3-4-2-Effet de [Tart].....	37
III-3-4-3-Effet de pH.....	38
III-4-Conclusion	39
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	44

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique.

Figure I.1 : Structure chimique des colorants azoïques.....	5
Figure I.2 : Représentation chimique des colorants nitrosés.....	6
Figure I.3 : Structure chimique des colorants xantènes.....	6
Figure I.4 : Structure chimique des colorants anthraquinoniques.....	7
Figure I.5 : Structure chimique du jaune de la tartrazine.	8
Figure I.6 : Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée.....	11
Figure I.7 : Photo-excitation d'un semi-conducteur Photo excitation d'un semiconducteur.....	17

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.....	23
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : le balayage la solution aqueuse de la tartrazine (E102).....	26
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de la tartrazine.....	27
Figure III.3 : La photodissociation de la molécule en utilisant les irradiations UV...28	
Figure III.4 : la photodissociation de la tartrazine; pH du milieu (pH= 4,8), V=500mL.....	29
Figure III.5 : L'effet de pH sur la photodissociation de la tartrazine; [Tart]= 10mg/L, V= 500mL.....	30
Figure III.6 : L'effet [Fe ₂ O ₃] sur l'efficacité de la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ Fe ₂ O ₃ ; pH du milieu, [Tart]=10mg/L, V=500mL.....	31
Figure III.7 : L'effet [tart] sur l'efficacité e la degradation de la tartrazine par le procédé UV/ Fe ₂ O ₃ ; [Fe ₂ O ₃]= 0,5 g/L, pH=4,8, V=500mL.....	32
Figure III.8 : L'effet de pH sur la photodégradation de la tartrazine; [Tart]=10mg/L, [Fe ₂ O ₃]= 0,5 g/L, V=500mL.....	33
Figure III.9 : l'effet de [ZnO] sur procédé UV/ZnO; [Tart]= 10mg/L, pH du milieu, V= 500mL.....	34

Figure III.10: l'effet de pH sur la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ZnO; [Tart]= 10mg/L, [ZnO]=0,25 g/L, V= 500mL.....	35
Figure III.11: l'effet de [Tart] sur la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ZnO; pH du milieu, [ZnO]=0,25 g/L, V= 500mL.....	36
Figure III.12 : L'effet de la concentration du photocatalyseur synthétisé sur la dégradation de la tartrazine; [Tart]=10mg/L, pH du milieu.....	37
Figure III.13: L'effet de [Tart] sur la dégradation de la tartrazine; [HBBM]=0,5g/L, pH du milieu.....	38
Figure III.13: Effet de pH sur l'efficacité de la photodégradation de la tartrazine en présence de HBBM ; [Tart]= 10 mg/L, [HBBM]= 0,5g/L, V=500mL.....	39

Liste des photos

Photo II.1 : la lampe utilisée dans la photodégradation du jaune de la tartrazine...22

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....5

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.....20

Tableau II.2: propriétés physico-chimiques de la tartazine.....21

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Absorbance sans unité.

A_0 : Absorbance à l'instant $t = 0$.

C_0 : Concentration initiale du jaune de la tartrazine.

C: concentration du soluté à l'instant t (l'unité dépend de Celle du coefficient d'extinction molaire).

e^- : électrons.

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

Fe^{2+} : Fer ferreux.

Fe^3 : Fer ferrique.

H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène I_0 : Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté).

h^+ : Trou positif.

HBBG : hématite de Benisaf/Bentonite de Goulea.

HCl : Acide chlorhydrique.

I : Intensité lumineuse transmise.

mL: Milli litre.

mn : Minute.

nm : Nanomètre.

$OH\cdot$: Radicaux hydroxyles.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

pH: Potentiel d'hydrogène.

$R\cdot$: Radical organique.

t : Temps de dégradation exprimé en mn.

Tart : tartrazine.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

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

Introduction générale

Introduction générale

En cherchant la beauté, et comme l'œil humaine aime de voir la coloration dans les habits en portant, les biens en consommant et même dans les repas en préparant, les teintures et les pigments ont été synthétisés et développées pour bien répondre à ces soucis. [1]

Les colorants sont des substances chimiques capables de changer la couleur d'une pièce ou d'un matériau sur le quel ils se fixent. Ils sont divers et très abondant ; on les trouve souvent dans la majorité des produits qu'on les consomme afin de leur donner un bon aspect visuel attirant l'utilisateur. Ils sont utilisés selon leur mode d'application, leur solubilité et leur affinité aux surfaces qu'on veut les colorer.

Parmi eux, on trouve un colorant modèle, très abondant et connu à l'échelle mondiale c'est la tartrazine, en particulier le jaune de la tartrazine qui rentre comme additif alimentaire en portant le code E102, comme un produit de beauté dans ceux d'esthétiques tel que le maquillage, etc...

Cette substance organique peut être utilisée d'une manière hiérarchique sans respectant la dose maximale permise, et par conséquent les résultats attendus sont graves :

*A l'échelle sanitaire, il peut causer l'asthme, la migraine, la nausée, troubles de compréhension chez les enfants, etc... Donc, il est très important de respecter la dose journalière permise sinon de réduire le maximum son utilisation.

*L'environnement peut être aussi affecté par ce polluant causant le phénomène de l'eutrophisation, déficit d'oxygène et la vie maritime devient de plus en plus difficile pour l'ensemble des êtres aquatiques ce qui nécessite sa destruction quand-t-il est soluble dans les eaux.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des techniques d'oxydation récentes et peuvent répondre à ce problème. Ils sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques qui se produisent in-situ du milieu aqueux, telles que les radicaux hydroxyles représentant les oxydants les plus puissants. [2]

La photodégradation un des types des POA qui peut être homogène en présence des catalyseurs homogènes inséparables du milieu étudié, ou hétérogène en ajoutant un photocatalyseur facile à récupérer à la fin du traitement.

Notre étude sera menée sur l'oxydation du jaune de la tartrazine, car ce colorant a été choisi pour son utilisation fréquente dans l'industrie textile, avec son utilisation fréquente dans la préparation de certains aliments. Ce travail a été présenté en trois chapitres :

* Le premier a été consacré à l'étude des colorants en général et de la tartrazine en particulier et d'un aperçu général sur quelques procédés d'oxydation avancée.

* Dans le deuxième chapitre, les produits et le matériel utilisés ont été indiqués, les méthodes d'analyses sont décrites et le mode de synthèse d'un nouveau photocatalyseur a été donnée

* Les résultats trouvés ont été présentés graphiquement, et accompagnés par des explications claires, dans un troisième chapitre.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

I-1- Introduction

L'homme était intéressé aux couleurs depuis l'Antiquité, car il les considérait comme des matières de base dans le domaine de l'art et de l'artisanat. Histoire des teintures et pigments remonte à l'ère paléolithique, vers 15000 avant J.-C. où les gens avaient connu et utilisé: le safran, la vallisnerie et la garance. [3]

Depuis sa découverte jusqu'aux années 1850, toutes les teintures utilisées ont été des pigments naturels d'origine minérale ou végétale tels que : chlorophylle rouge, noir de charbon.

C'était à 1856 que le chimiste anglais William Perkin a synthétisé le mauve pour être appliqué aux textiles, c'était le premier point de départ de l'utilisation des teintures artificielles dans l'industrie de la lingerie et des tanneries. [4]

I-2-Les colorants**I-2-1-Définition**

Les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) qui leur donne cette caractéristique (la coloration), et des groupements auxochromes pour assurer leur solubilité dans l'eau, ou construire des liaisons avec les groupements chimiques du support à colorer.

Le terme colorant est un terme général qui englobe deux autres sous-noms qu'on doit les distinguer ou de faire la différence entre eux :

Teinture : veut dire un colorant qui est complètement soluble dans le milieu qu'il colore.

Pigment : qui signifie une substance colorante insoluble et se disperse seulement dans la matière à colorer. Il est finement broyé pour qu'il se mette en contact avec le fluide liant entre les particules de ce colorant (ex : encre, peinture, etc...) et la pièce qu'on veut la colorer. [5]

I-2-2-Structure chimique

La structure chimique joue un rôle important dans la caractérisation des composés organiques à titre d'exemple la majorité des colorants organiques possèdent des insaturations dans leur chaîne développée ou se présentent sous forme de cycles aromatiques.

En général, une substance dite colorante comporte un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant dans sa chaîne chimique. [6]

Le tableau suivant présente quelques exemples des groupes chromophores et auxochromes qui sont classés par un ordre décroissant.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH_2)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire (-NR_2)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO_2)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Chloro (-Cl)

I-2-3-Classification des colorants

La classification des colorants peut s'effectuer en fonction de la composition chimique autrement dit selon leur structure (colorants azoïques, sulfuriques, etc...) ou de leurs modes d'application dépendant de la nature du substrat à teinter tels que : le tissu ; le papier, le cuir et le plastique.

I-2-3-1-Classification chimique

Selon leur structure chimique, les colorants peuvent être classés en colorants azoïques, nitrosés, xanthéne, anthraquinoniques.

I-2-3-1-1-Colorants azoïques

Ce type de colorants est le plus répandu actuellement car il fait 50% de l'utilisation mondiale des teintures à cause leur caractère basique et leur solubilité dans l'eau ; Sa structure chimique est caractérisée par la présence de deux cycles benzéniques liés entre eux par un groupe azo (-N=N-).

[7]

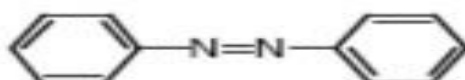


Figure I.1 : Structure chimique des colorants azoïques.

I-2-3-1-2-Les colorants nitrés et nitrosés

Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) tel que le ortho-nitro-phénol. [8]

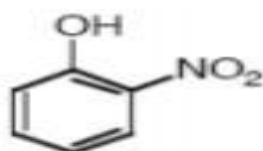


Figure I.2 : Représentation chimique des colorants nitrosés.

I-2-3-1-3- les colorants xanthéne

Ce type de colorants est caractérisé par une intense fluorescence, et à cause de cette caractéristique, ces colorants ont été utilisés dans le domaine esthétique (faire à paupière) comme ils font partie de la coloration des gilets des gents de la sécurité (gendarmes, policiers, douaniers) et de la protection civile ; bien sur les produits fluorescents ont la capacité d'être visuel même pendant la nuit (exemple d'application : panneaux routières). [9]

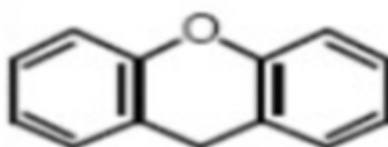


Figure I.3 : Structure chimique des colorants xantènes.

I-2-3-1-4-Les colorants anthraquinoniques

Ce sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. [10]

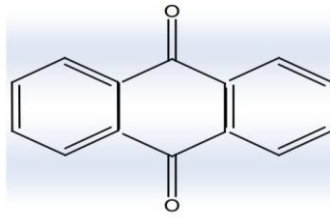


Figure I.4: Structure chimique des colorants anthraquinoniques.

I-2-3-2- Classification tinctoriale

En se basant cette fois-ci sur l'objectif du consommateur puisque on sache bien qu'un teinturier préfère le classement par domaines d'application; c'est selon le matériau qu'on veut colorer. Il s'intéresse aussi à la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et à la nature de la fixation des particules et teintures sur les fibres ou la surface de la pièce destinée à être teintée. Par conséquent, On distingue différentes catégories tinctoriales. [11]

I-2-3-2-1- Les colorants acides ou anioniques

Ces composés contiennent une ou plusieurs molécules de fonctions acides, ce qui les rend solubles dans l'eau, et ont une grande affinité avec les fibres textiles, ils sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine et soie).

I-2-3-2-2- Les colorants basiques ou cationiques

C'est une classe de colorants qui portent une charge positive dans leur structure chimique en possédant une grande solubilité dans l'eau et une affinité directe avec la laine et la soie et peut être appliqué pour la coloration du coton.

I-2-3-2-3- Les colorants directs

Ils sont solubles dans l'eau, capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité aux fibres cellulosiques sans application de mordant. [1]

I-2-3-2-4-Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente des colorants, caractérisés par un groupement chromophore dans leur structure chimique. Ces groupements triaziniques et vinylsulfones forment des liaisons covalentes avec les fibres de coton, de laine et des polyamides.

[12]

I-2-3-2-5-Les colorants de cuve

Ils sont insolubles dans les fluides et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. En revanche, ces colorants sont très réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou daim. [13]

I-2-4-Jaune de tartrazine

I-2-4-1- Généralités

Le jaune de la tartrazine était classée dans la liste des additifs alimentaires, elle est utilisée comme un colorant alimentaire portant le code E102. Elle se trouve dans de nombreux produits alimentaires et cosmétiques. Ce colorant synthétisé appartient à la famille des colorants azoïques les plus utilisés dans l'industrie alimentaire. Il possède une coloration jaune très claire, une bonne solubilité dans l'eau et une réponse détectable à la spectrophotométrie visible.

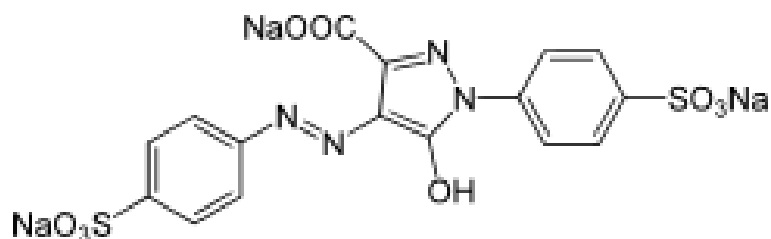


Figure I.5: Structure chimique du jaune de la tartrazine.

I-2-4-2-Domains utilisation

Le jaune de la tartrazine a de nombreuses utilisations, notamment :

I-2-4-2-1-Colorant Alimentaire

Le jaune de la tartrazine fait partie des ingrédients contenus dans les boissons gazeuses comme matière colorante, ajouté à la pâte de chewing-gum, et aux gelées, etc... Comme il rentre dans la composition de nombreux autres aliments.

I-2-4-2-2-Additif de beauté

Il est également utilisé dans le domaine d'esthétique en portant le code CI 19140. Selon la nomenclature CTFA, il est indiqué comme 5, autorisé dans tous les types de produits cosmétiques (présents à l'annexe IV des nouvelles règles). En maquillage, le CI 19140 est ajouté à la composition de ces produits de beauté, pour donner une couleur particulière à la partie de la face sur laquelle ils sont appliqués (ex : paupière, cil, lèvres). [14]

I-2-4-2-3-Additif aux produits pharmaceutiques

Différents types de médicaments (ex : vitamines, antiacides, produits de soin) contiennent le jaune de la tartrazine dans leur composition chimique, dont l'objectif est organoleptique; il sert à caractériser et identifier le produit pharmaceutique.

I-2-4-3-Toxicité du jaune de la tartrazine

Le jaune de la tartrazine comme on a vu est très connu, très utilisé dans le monde cependant ses domaines d'application ont été réduits et même sa consommation était limitée vu les études effectuées dans cette dizaine d'années.

L'utilisation extensive de ce colorant peut causer la migraine, l'œdème, détérioration de tissu humain et des maladies respiratoires. En outre le E102 peut créer l'hyperactivité chez les enfants, la perte de concentration et de faire attention.

Ce sont des conséquences indésirables qui touchent la santé humaine en cas de l'utilisation incontrôlable de ce produit chimique. Donc, il est très important de respecter la norme qui dit que la concentration d' E 102 (Food yellow 4) dans les aliments ne doit pas dépasser 500mg/Kg.

[15, 16]

En ajoutant à ces effets néfastes d'autres qui sont étendus et qui atteignent la vie aquatique en polluant les eaux souterraines et de surface et par conséquent le problème d'eutrophisation et du manque d'oxygène dans la vie maritime, vu que ces produits contiennent dans leur structure chimique de l'azote. Ces produits colorants endommagent les surfaces et détériorent le paysage donc, leur élimination devient une nécessité.

Donc, à cause de ces conséquences graves et de la résistance de ce produit devant les techniques classiques de dépollution on va utiliser une technique récente pour l'éliminer ; il s'agit de la photodégradation qui fait partie des procédés d'oxydation avancée.

I-3-Procédés d'oxydation avancée

I-3-1-Introduction

L'histoire de leur apparition remonte à 1987, quand Glaze définit les procédés d'oxydation avancée (POA) comme étant des techniques de traitement d'eau, fonctionnant à température et pression avec une particularité de produire des agents oxydants (beaucoup plus sont les radicaux hydroxyles) très puissants in-situ du milieu réactionnel. Ils sont capables de dépolluer des milieux aquatiques qui contiennent des produits récalcitrants et résistants aux modes de traitement classiques.[9]

L'industrialisation intensive représente la principale source d'émergence des polluants récalcitrants dans l'environnement. Ils sont toxiques et peuvent entraîner plusieurs perturbations à l'écosystème ce qui rend leur élimination nécessaire. Afin de répondre à cette exigence, des stratégies de traitement ont été développées, notamment les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces techniques d'analyse sont classées en quatre catégories (voir la figure.....):

- 1) Procédés chimiques d'oxydation en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$).
- 2) Procédés de photo-oxydation en phases homogènes ou hétérogènes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{+2} et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
- 3) Procédés d'oxydation sonochimique.
- 4) Procédés d'oxydation électrochimique.

Les procédés ont pour but de produire des radicaux plus puissants in situ de la solution traitée. Les radicaux hydroxyles générés dans le milieu réactionnel traité sont des espèces très actives capables de réagir avec la totalité des molécules organiques. Ce mode d'oxydation a été appliqué aux eaux usées ou agricoles, souterraines ou de surface, dont l'objectif est de les désodoriser, décolorer sinon pour éliminer les composés organiques dissous in situ. [17]

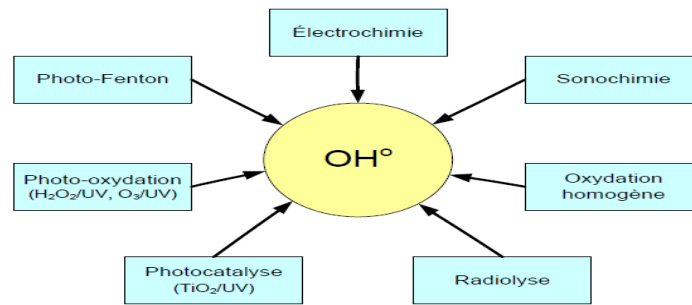
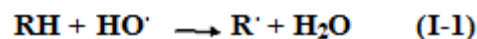


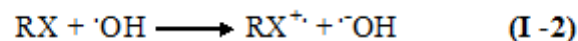
Figure I.6: Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée. [17]

I-3-2-Mécanisme de la dégradation

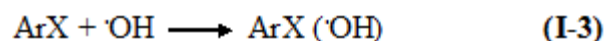
L'objectif estimé de l'application des procédés d'oxydation avancés est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en CO_2 , en eau et en ions inorganiques Réactifs électrolytiques, non sélectifs, qui réagissent sur le substrat selon trois types d'abstraction d'un atome d'hydrogène. [18]



Transfert électronique:



Addition électrophile:

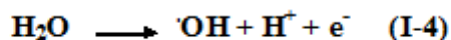


I-3-3-Génération des radicaux OH^\bullet

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives qui peuvent attaquer la plupart des molécules organiques. Ils sont des oxydants très puissants se produisent in situ de la solution aqueuse, en y exposant aux sources extérieures telles que : l'irradiation ultraviolette ou sonochimique. L'exposition du milieu traité à titre d'exemple aux UV provoque la photodissociation de la molécule organique sous l'action des HO^\bullet Proviennent de la photolyse de la molécule d'eau.

En outre, le couplage des procédés d'oxydations les plus connus avec des agents oxydants ou avec d'autres techniques de traitement sert à multiplier les prévenances des ces oxydants et par conséquence leur quantité.

En ajoutant aussi que les HO[•] peuvent se former en présence d'un couple approprié qui se compose d'un autre agent moins puissant que les HO[•] et d'un catalyseur homogène c'est le cas du procédé Fenton.



I-3-4- Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles en possèdent une durée de vie très courte, atteignant moins de 70 ans dans l'eau. Ils réagissent sur le substrat selon les équations citées préalablement sous une vitesse très importantes à titre d'exemple : la constante de vitesse des réactions additives est $10^{10} \text{ S}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

En ajoutant que, ces radicaux puissants agissent sur une molécule organique selon trois modes d'action (réaction) :

a- élimination des atomes d'hydrogène

b-addition sur la double liaison éthylène ou aromatique

c-transfert des électrons. [2]

I-3-5- Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles

Des études cinétiques, sur les réactions radicalaires, ont montré que les radicaux hydroxyles interagissent plus rapidement avec les composés monosubstitués qu'aux composés multi-substitués et les matières aromatiques qui portent des groupes actifs mieux que celles en portent des groupes inactifs. [17]

Cette conséquence est logique puisque ; on voit clairement que l'attaque sera facile et plus rapide sur une molécule qu'a une grande affinité à être substituée ou elle possède une structure simple et facile à casser.

I-3-6-Quelques procédés d'oxydation avancée

I-3-6-1-Procédés d'ozonation

I-3-6-1-1-Généralités

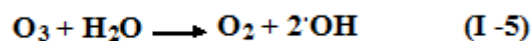
L'ozone est un oxydant puissant capable de réagir avec la matière organique en y détruisant pour former ses sous produits.

Le principe de l'ozonation se base sur deux voies d'action distinctes : Une voie directe ; où le polluant est attaqué directement par les HO[•] et une autre dite indirecte, Cette fois-ci, on parle d'un processus complexe qui se compose d'une chaîne des réactions élémentaires dont la première réaction: l'ozone réagit avec des molécules d'eau pour former du peroxyde d'hydrogène qui se décompose par la suite en radicaux hydroxyles qui vont attaquer les molécules du polluant.

Le procédé d'ozonation est influencé par plusieurs facteurs parmi lesquels, on trouve : le pH initial du milieu étudié ; lorsque la solution est acide ou très acide, l'ozone moléculaire est prépondérant dans la solution et par conséquent c'est la voie directe qui est favorable dans ce cas. En revanche, l'autre voie dite indirecte aura lieu dans un milieu alcalin.[1]

I-3-6-1-2-Ozonation simple (O₃)

L'ozone est un gaz instable dans l'air qui se décompose en oxygène moléculaire. L'ozone moléculaire est un oxydant très puissant. En contact avec de l'eau l'ozone forme le dioxygène et les radicaux hydroxyles.



L'ozonation a une grande affinité aux molécules en possédant des doubles liaisons dans leur chaîne. Par conséquent, ce procédé est très efficace pour la dégradation des colorants, il agit sur ses molécules par une attaque électrophile en produisant des sous produits avec une masse moléculaire moins importante que celle de la substance mère. [19]

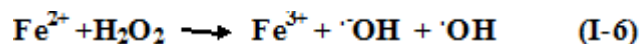
I-3-6-1-3-Péroxonation (O₃ / H₂O₂)

Ce procédé est le résultat du couplage de deux oxydants forts qui sont l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dont l'objectif est d'améliorer l'efficacité de la dégradation de tel polluant en favorisant la génération importante des radicaux hydroxyles.

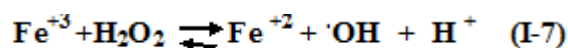
Bien sûr, la péroxonation est affecté par les mêmes paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé d'ozone tels que : pH_i du milieu réactionnel, la température ainsi que la quantité de la matière à dégrader. [13]

I-3-6-2-Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

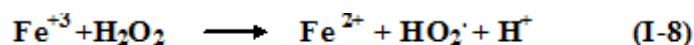
C'était à 1894 dont Fenton montra que le couplage entre des ions de fer avec de peroxyde d'hydrogène permettait d'oxyder l'acide maléique. Ce mélange ($Fe^{+2} + H_2O_2$) appelé aussi réactif de Fenton (son inventeur), a prouvé par la suite sa grande efficacité à dégrader d'autres substances organiques. C'est à cause de son pouvoir à produire des radicaux hydroxyles proviennent d'une réaction d'oxydo-réduction dont les ions Fe^{+2} sont oxydés par le H_2O_2 en produisant des ions ferriques (voir l'équation ci-dessous) que la matière organique se dégrade par une action radicalaire:



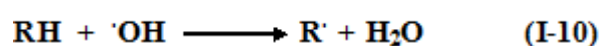
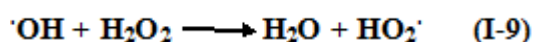
Hors la formation de ces oxydants puissants dans un milieu acide (c'est une nécessité pour que la réaction de Fenton se manifeste), d'autres entités peuvent se former au cours de l'évolution étudié, elles peuvent de même participer au processus d'attaque radicalaire mais avec une puissance moins importante que l'oxydant principal tels que : $H_2O\cdot$, $O_2\cdot$, $HO_2\cdot$:



Les ions ferreux peuvent être régénérés selon l'équation ci dessous:



Propagation:



L'étape finale de ce processus réactionnel consiste à former des produits moléculaires en associant l'ensemble des radicaux et des ions pour bien avoir un équilibre de charge dans le milieu étudié ainsi que la disparition des produits intermédiaires qui ont été apparait au cours de la dégradation.

I-3-6-3-Procédés photochimiques

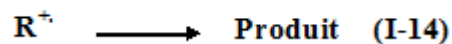
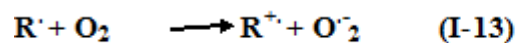
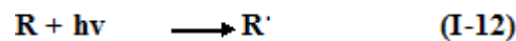
I-3-6-3-1-Les procédés photochimiques homogènes

Ils sont caractérisés par la présence des irradiations ultraviolettes, qui peuvent être d'origine naturel ou artificiel. La présence des UV dans ce type de traitement est très important pour :

1-L'hydrolyse de l'eau, et par conséquent la formation des radicaux hydroxyles.

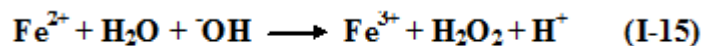
2-La photodissociation directe de la matière organique.

3-L'excitation des semi-conducteurs, afin de jouer le rôle du photocatalyseur, et par conséquent, la formation des radicaux hydroxyles et la dégradation du polluant.



I-3-6-3-2-Photocatalyse homogène : procédés photo-Fenton

Ce processus se produit par la réaction de Fenton entre H_2O_2 (un agent oxydant) et les ions Fe^{+2} (un catalyseur) en présence de rayonnement ultraviolet. L'objectif de ce couplage est de bien créer un effet synergétique, autrement dit c'est d'améliorer le mode de la provenance des radicaux hydroxyles, hors le réactif de Fenton, en créant plus de source es HO^{\cdot} .



En outre, hors le rôle partagé avec les ions ferreux dans un réactif de Fenton, le peroxyde d'hydrogène peut subir une réaction radicalaire tout seul, sous l'effet de l'irradiation ultraviolette, pour devenir une nouvelle source des radicaux hydroxyles selon un autre mode :



Toutes les études menées sur ce procédé montrent son efficacité de traitement des eaux polluées mais il est influencé, comme les autres techniques, par quelques paramètres, notamment la valeur du pH du milieu qui doit être acide (domaine d'efficacité du réactif de Fenton), les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse de la source d'irradiation. [20]

I-3-6-3-3-Photocatalyse hétérogène (TiO_2 / UV)

I-3-6-3-3-1-Généralités

Les recherches relatives au domaine de la photocatalyse ont été débutées au début des années 1970, Carey et al. suggèra une nouvelle technique de l'amélioration de photodissociation directe ; c'est l'ajout d'un photocatalyseur hétérogène (TiO_2 -UV) pour déchlorer les polychlorobiphényles.

Après toute une histoire plaine des applications de la photocatalyse entant qu'un processus d'élimination des matières organiques (insaturés, aromatiques, etc...), ce procédé a prouvé son efficacité dans les domaines d'épuration et de dépollution des eaux et de l'air. [21]

I-1-6-3-3-2- Principe de la photocatalyse hétérogène

Le processus catalytique s'effectue par excitation des photons de toutes longueurs d'onde $\lambda < 380$ nm. C'est évidemment, cette activation sera suivie par un processus de décomposition qui se manifeste en cinq étapes indépendantes.

- 1- Migration diffuse des réactifs vers la surface du photocatalyseur,
- 2- Le mélange d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur,
- 3-Réaction de la phase adsorbant
- 4-Absorption des produits,
- 5-La migration diffuse des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide selon les équations suivantes : [22]



Le schéma le plus commun qui explique clairement le phénomène de la photo catalyse hétérogène est le suivant :

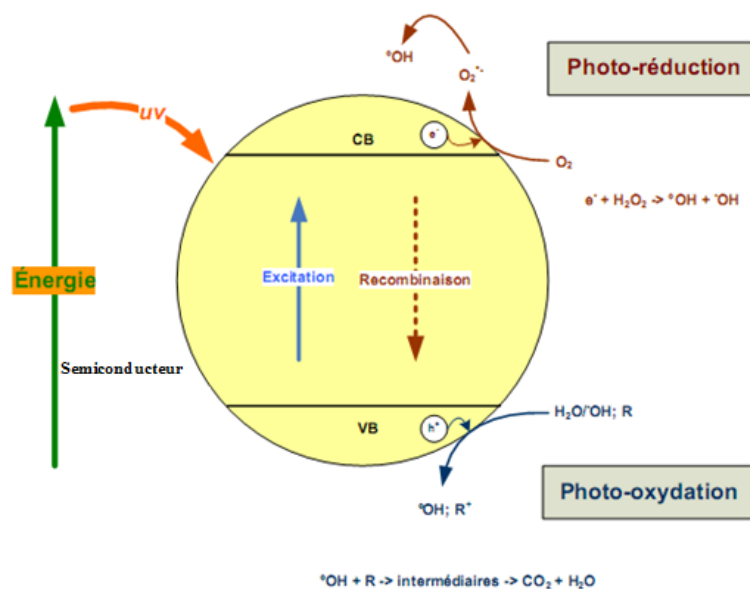


Figure I.7: Photo-excitation d'un semi-conducteur Photo excitation d'un semiconducteur. [17]

I-1-6-3-3-3-La cinétique de dégradation des colorants azoïques par la photocatalyse hétérogène

Les colorants mono-azoïques dissouts dans un milieu aqueux et exposés aux UV en présence d'un photocatalyseur hétérogène se dégradent, par action des radicaux hydroxyles qui ne peuvent réagir qu'avec ceux qui sont séparés. Bien sûr cet attaque radicalaire est liée à la polarité du milieu et de la nature du polluant.[23]

I-1-6-3-3-4-Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Plusieurs facteurs peuvent affecter l'efficacité de la photocatalyse tels que la concentration du polluant, la quantité du photocatalyseur ajoutée au milieu étudié et le pH initial qui est un paramètre très important dans les POA et principalement dans le procédé Fenton car il influence directement sur la vitesse de dégradation du polluant vu qu'il y a une relation directe entre l'acidité du milieu et la spéciation du fer ou même avec la surface spécifique du photocatalyseur (avec la valeur de PZC). [18]

I-3- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, la tartrazine. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ce chapitre montre que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant qui est très élevé.

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1 Introduction

Ce chapitre fait la deuxième partie de ce manuscrit, où, on présente l'ensemble des produits et du matériel utilisés, comme on donne une description générale des modes d'analyse effectuées.

II- 2-Matériels et Produits chimiques**II-2-1 Produits chimiques**

L'ensemble des produits chimiques utilisé au cours de notre étude se compose principalement d'un colorant (jaune de la tartrazine), des semi-conducteurs et des solutions acide ou basique utilisées pour l'ajustement de pH. Ils sont cités dans le tableau ci-dessous.

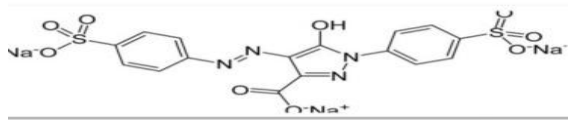
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.

Produit	Qualité
ZnO	99,5%
-N, N-dimethylformamide	99,8%
NaOH	99%
HCl	37 %
NH ₄ OH	25 %

II-2-2-Propriétés physico-chimiques de la tartazine

Le colorant modèle, étudié dans ce travail, était le jaune de la tartrazine dont ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: propriétés physico-chimiques de la tartazine.

Formule chimique	$C_{16}H_9Na_3O_9S_2$
Nom ou le code commercial	Tartrazine E102, etc.... (OMAR, 2010)
Solubilité	Très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol
Masse molaire	534,36g/mol
Nom chimique	Trisodique 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophénol)-4-[(4-sulfophénole) azo]1 Hpyrazole-3-carboxylate
Structure chimique	
La Description	Poudre ou granulés orange clair
Utilisation fonctionnelles	Pigment, coloration des aliments, des produits cosmétiques
Spectrophotometrie	Longueur d'onde maximale $\lambda = 425\text{nm}$ dans une solution aqueuse sous une température ambiante.
pKa	9,43

II-2-3- Matériels et Appareillage analytique

II-2-3-1 -La lampe

C'est une lampe germicide (UVc, MSX) avec une puissance de 12W et une longueur de tube de 296nm approximativement. Cette source d'irradiation ultraviolette émet de l'irradiation artificielle à une longueur d'onde de 254 nm.



Photo II.1 : la lampe utilisée dans la photodégradation du jaune de la tartrazine.

II-2-3-2- Spectrophotomètre UV-Visible

L'étude cinétique de ce travail était effectuée en utilisant la méthode spectrophotométrique qui consiste à suivre la variation de son absorbance au cours du temps. La loi de Beer-Lamber ($A = \epsilon l C$) montre clairement qu'il existe une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'échantillon étudié, en se basant sur ce théorème, pour réaliser l'étude cinétique de la photo-élimination de la tartrazine.

$$A = \epsilon l C = \log(I_0/I) \quad (\text{II-1})$$

Avec :

A: absorbance, adimensionnelle.

ϵ : coefficient d'extinction molaire (qui dépend de longueur d'onde du substrat analysé)

C: concentration de l'entité étudiée, exprimée en mol/L.

l : longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré.

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

I : intensité lumineuse transmise.



Figure II.1 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

II-2-3-3- Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre (*HANNA pH 301*) muni d'une électrode en verre combinée (*HANNA Hi 8521*). L'étalonnage de l'appareil était effectuée avec des solutions tampons standards de pH= 4, 7 et 10.

Pour ajuster le pH des solutions étudiées, on a utilisé:

*Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) ou.

*Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1N).

II- 3- Synthèse des photocatalyseurs

II-3-1-Synthèse de HBBG (Hématite de benisaf-Bentonite de Goulea)

Le procédé de synthèse de ce photo-catalyseur doit être précédé par la préparation des matières premières à savoir: la purification de la Bentonite, extraction des nano-cristaux de Fe_2O_3 .

II-3-1-1-Purification de l'argile de Goulea

Pour la purification de l'argile, 10g de la bentonite sont dispersés dans 1L d'eau distillée contenue dans un bécher de 2L, et soumise à une agitation contenue pendant 2h. La fraction de l'argile dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu m$ est recueillie par sédimentation au bout de huit heures. La bentonite sodique obtenue est séchée à $60^\circ C$ à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour un usage ultérieur. [24]

II-3-1-2-Extraction de Fe_2O_3 de minerai de Beni-Saf

IL s'agit du même protocole à suivre que celui qu'était utilisé par madame Gaffour Hafida et de la source originale du mode d'extraction de ce type d'extractant. Une quantité du minerai de Beni-Saf est broyée puis tamisée. 30g de cette matière brute est dissoute dans 100mL d'une

solution acide d'HCl, chauffée à une température de 80°C pendant 30mn et soumise à une agitation continue. Après filtration de la solution, le résidu insoluble est lavé plusieurs fois à l'eau pour être séché à 80°C pendant 24h, puis calciné à 700°C (1h). La neutralisation de la solution filtrée avec 100mL d'ammoniaque (0,1M) conduit à la formation d'un précipité marron de l'hydroxyde du fer ferrique qui doit être à son tour lavé, séché et calciné à 700 °C pendant 1h. [2]

II-3-1-3- Synthèse des nanoparticules HBBG

Une solution contenant 2g de dioxyde d'anatase dissout dans 250mL de N, N-diméthylformamide est ajouté à un mélange de (10/10) g de la bentonite purifié et d'hématite de Beni-Saf. Il est homogénéisé par sonolyse pendant 3h. 100mL d'une solution de NaOH (0,1M) est ajouté au mélange précédant et soumise à une agitation continue (1h). Les nanoparticules sont formées après une dispersion dans l'alcool puis une décantation. Le solide obtenu est séché à 75°C pendant 3 nuitées puis calciné pendant 3 h à 200°C. [25]

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1-Introduction

Ce travail a été consacré à l'étude de la photodégradation d'une solution aqueuse de la tartrazine, et comme ce chapitre fait partie de cette approche, dont le quel, on va montrer tous les résultats trouvés lors de l'application des procédés de : la photodissociation et de la photodégradation, en présence de l'hématite ou de l'oxyde de zinc.

Il s'agit beaucoup plus de déterminer les conditions optimales, pour bien arriver à dégrader le maximum du taux de la tartrazine sous sa forme aqueuse.

C'était la méthode spectrophotométrique qui était utilisée pour faire l'étude cinétique de l'élimination de ce polluant; en mesurant l'absorbance de chaque prise d'essai au cours du temps d'exposition de la solution traitée à l'irradiation ultraviolette. Bien sûr ces mesures sont effectuées à une valeur de la longueur d'onde maximale qui vaut 425nm pour la molécule de la tartrazine comme il est indiqué dans la figure suivante :

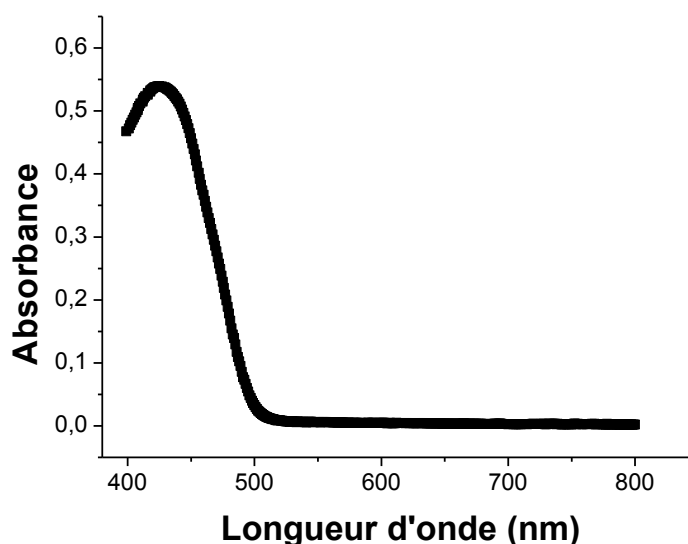


Figure III.1: le balayage la solution aqueuse de la tartrazine (E102).

III-2-Courbe d'étalonnage

Quelle est la relation entre l'étude cinétique et le suivi de la variation de l'absorbance de l'échantillon analysé ? Pour mieux répondre à cette question en faisant appelle à la loi de Beer- Lambert qui dit :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{II-1})$$

Avec :

A : absorbance de l'échantillon.

ϵ : coefficient d'atténuation molaire.

l : longueur du trajet parcouru par la lumière dans l'échantillon.

C : concentration de l'échantillon.

L'intérêt de l'utiliser, c'est de bien vérifier si c'est possible pour un intervalle de concentration de mesurer indirectement la variation de la quantité de la matière dégradée, pour cela, il suffit de calculer le rapport en deux absorbances : une à l'état initiale et l'autre à n'importe quel valeur de t pour trouver quelle est égale aux rapports de leurs concentrations comme il est montré ci-dessous :

$$\text{à } t=0, \quad A_0 = \epsilon.l.C_0 \quad (\text{III-1})$$

$$\text{au temps } t : \quad A = \epsilon.l.C \quad (\text{II-1})$$

En faisant le rapport (II.1)/(III.1) pour trouver que :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (\text{III.2})$$

Et par conséquent, pour déterminer le taux de la dégradation de la tartrazine, il suffit de calculer $1-C/C_0$.

Cette étude préliminaire a été effectuée en mesurant l'absorbance de la tartrazine pour différentes concentrations : 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/. L'objectif c'est de vérifier la linéarité de cette fonction $A = f(t)$ (voir la figure suivante) pour cette gamme de C et par conséquent, on peut dire que le suivi de la variation de A , dans notre étude, est fiable.

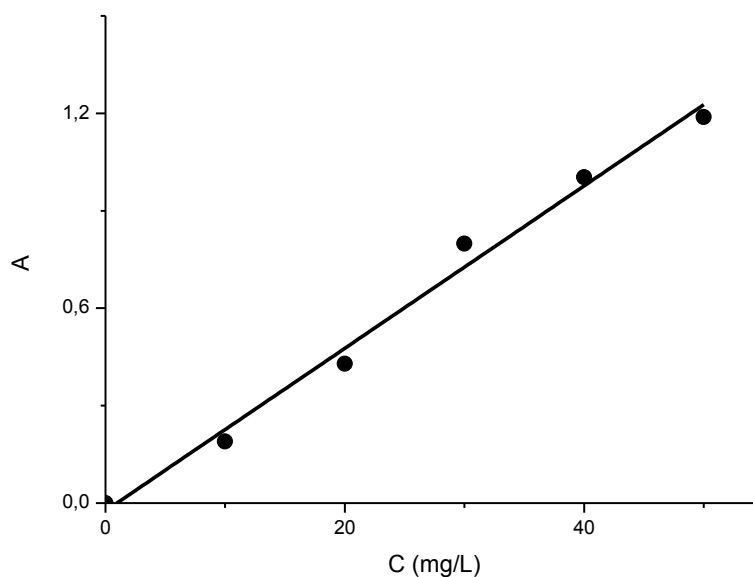


Figure III.2: Courbe d'étalonnage de la tartrazine.

III-3-Photodégradation de la tartrazine

III-3-1-Procédé UV seul

La photolyse directe ou la photodissociation veut dire l'exposition, de la matière destinée à être dégradée, à l'irradiation UV. Cette source d'excitation, de la molécule, va entraîner soit : --une rupture homolytique et par conséquent la formations des substances radicalaires,

-ou une rupture hétérolytique qui a pour la génération d'un anion et d'un cation,

-sinon une photoionisation qui conduit à la formation d'un ion et d'un électron.

L'absorption des radiations UV est due, principalement, à la présence des groupements chromophores dans la substance traitée à titre d'exemple la molécule de E102 qui a la capacité d'absorber les UVC à 425 nm, dont son coefficient d'extinction molaire est de $2,3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, peut répondre positivement (photodissociation) à l'irradiation $\text{UV}_{254\text{nm}}$.

La photolyse UV dépend également du rendement quantique ; qui traduit la capacité de la molécule d'être transformée en absorbant des photons $h\nu$.

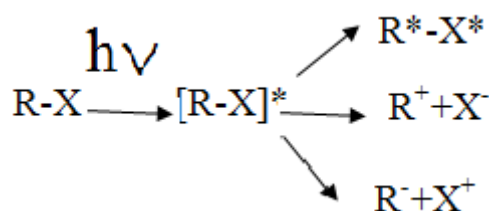


Figure III.3 : La photodissociation de la molécule en utilisant les irradiations UV.

III-3-1-1-Effet de la concentration du jaune de tartrazine

Afin d'étudier l'influence de la concentration de la tartrazine sur la dégradation du polluant, nous avons préparé des solutions de concentrations différentes (10, 20, 30, 40 mg/L) 500mL de la solution à traitée était mise dans un bécher de 1L, recouvert d'un couvercle en aluminium pour éviter les reflets lumineuses et la perte de l'énergie photonique provienne d'une lampe UVC qui était introduite dans le réacteur.

L'étude cinétique a été effectuée en mesurant l'absorbance de chaque prise d'essai pour un pas de 5 à 15mn, au cours du temps de l'exposition à l'irradiation UV qui fait 2heures au maximum. Les résultats trouvés sont présentés dans la figure suivante :

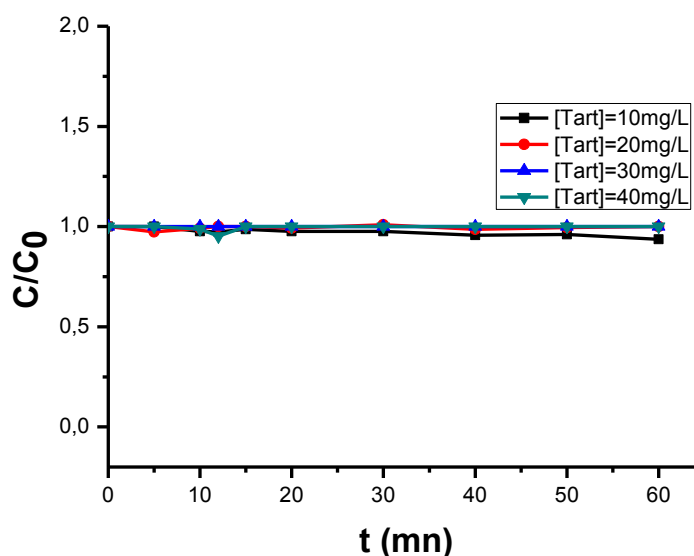


Figure III.4: la photodissociation de la tartrazine; pH du milieu (pH= 4,8), V= 500mL.

La figure suivante montre clairement la nécessité de prolonger le temps d'exposition à l'irradiation ultraviolette, ce qui est apparait dans les résultats (de la figure III.4), montrant évidemment qu'il y a plus de dégradation pour des concentrations de la tartrazine qui dépassent 10 mg/L. Par conséquent cette valeur de [Tart] fait la concentration limite dans ce traitement.

III-3-1-2-Effet de pH initial

Le pH est l'un des facteurs les plus importants affectant la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée. Pour étudier son effet sur l'efficacité de la dégradation de la tartrazine par le procédé UV_{seul} et pour une même solution avec une concentration de 10mg/L, trois manipulations en étaient réalisées en changeant juste la valeur de pH de 3, 4,8 (pH du milieu) à 10. La figure suivante présente graphiquement les résultats de cette étude.

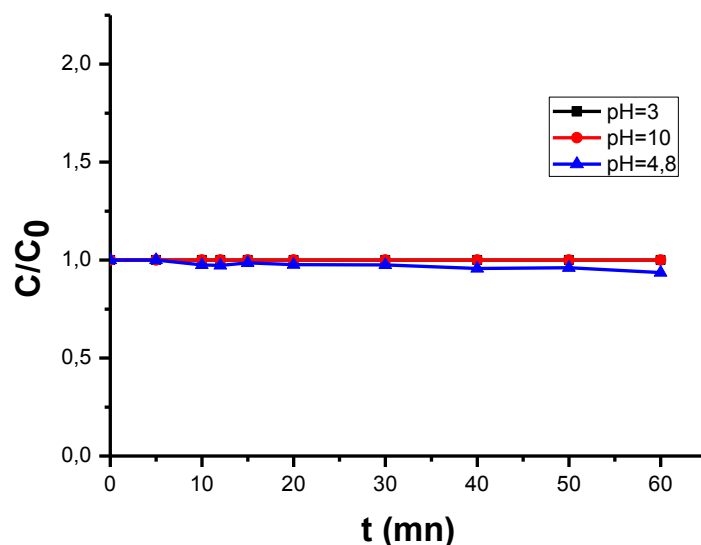


Figure III.5: L'effet de pH sur la photodissociation de la tartrazine; [Tart]= 10mg/L, V= 500mL.

Les résultats trouvés montrent que la valeur optimale de pH vaut 4,8 (pH du milieu) pour le quel un bon rendement de dégradation de la tartrazine, comparé aux autres cas (pH=3 et pH= 10) est obtenu. Effectivement c'est la valeur de pH qu'on cherche réellement (sans ajustement de pH de la solution traitée).

III-3-2- Procédé UV/Fe₂O₃ (l'hématite)

III-3-2-1-Effet de [Fe₂O₃]

La quantité du photocatalyseur utilisé dans un procédé photocatalytique a une grande influence sur le rendement de la destruction du polluant, destiné à être dégradé, de cette raison on a fait une étude sur son effet. Pour un même volume qui vaut 500mL, et une même concentration du colorant (E102) qui fait 10mg/L, trois expériences ont été faites en changeant la concentration de Fe₂O₃ : 0,25, 0,5 et 1 g/L.

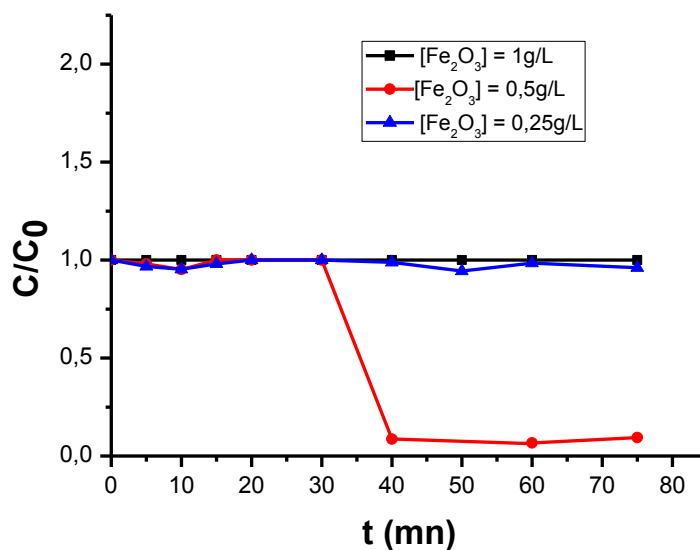


Figure III.6: L'effet $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ sur l'efficacité de la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ Fe_2O_3 ; pH du milieu, $[\text{Tart}]=10\text{mg/L}$, $V=500\text{mL}$.

Les résultats obtenus indiquent que la concentration optimale de l'hématite ajouté au milieu réactionnel est de 0,5 g/L pour la quelle un rendement de la dégradation de 94% est atteint.

En revanche, un excès de hématite est défavorable parce qu'il conduit à l'agglomération des particules de Fe_2O_3 et par conséquent, la réduction du taux des sites actifs de surface de ce semi-conducteur,

III-3-2-2-Effet de [tart]

Pour étudier l'effet de la concentration du colorant [tart], des solutions de différentes concentrations (10, 20, 30, 40) mg/L ont été préparées en y rajoutant 0,25g de Fe_2O_3 .

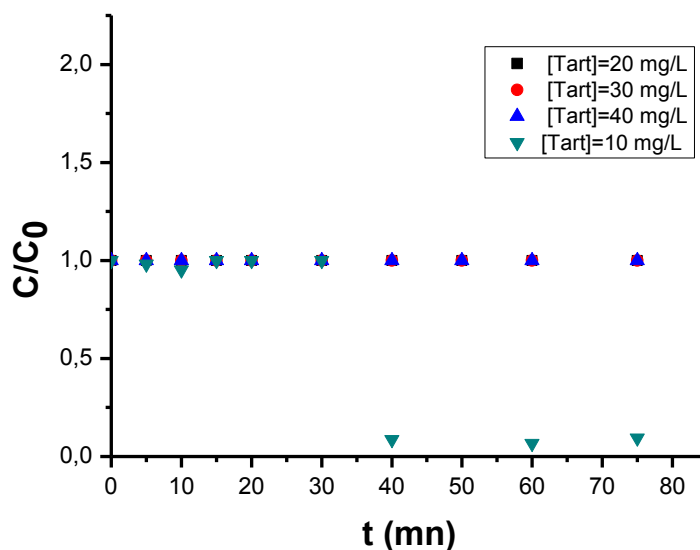


Figure III.7: L'effet [tart] sur l'efficacité e la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ Fe_2O_3 ; $[\text{Fe}_2\text{O}_3]= 0,5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=4,8$, $V=500\text{mL}$.

La figure ci-dessus montre qu'une augmentation de la concentration en colorant, provoque un abaissement du taux de la décoloration de la solution aqueuse de la tartazine, ce qui est due à la saturation des sites actifs du photocatalyseur en molécules de E102, autrement dit il s'agit d'une incompatibilité entre le nombre des particules à adsorber et le taux des sites actifs dans le Fe_2O_3 .

III-3-2-3-Effet de pH

On sache bien que le pH comme tous autres paramètres a une grande influence sur l'efficacité de l'abattement du taux de la tartrazine en utilisant les POA.

Pour bien prouver ce qu'on a dit ; 500mL d'une solution de la tartrazine avec 0,25g (0,5g/L) de l'hématite était exposée à l'irradiation UV. Bien sûr ce milieu réactionnel était étudié en variant le pH initial de 3 à 10.

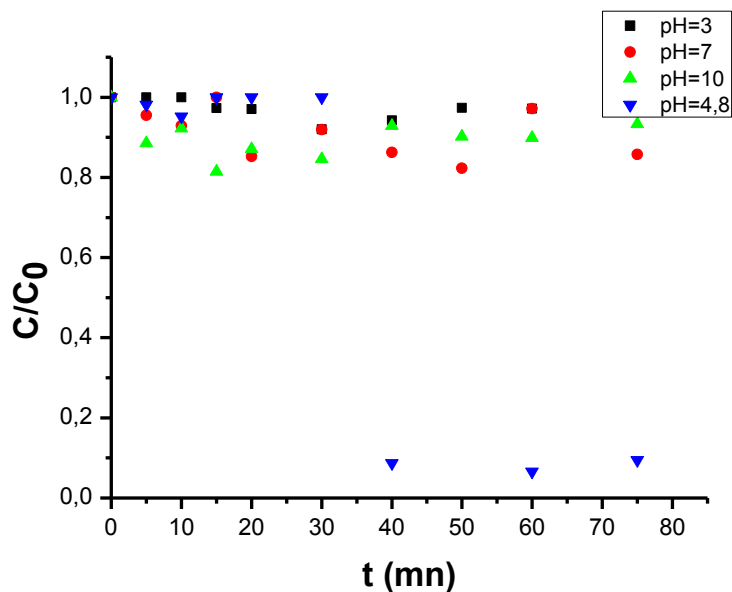


Figure III.8: L'effet de pH sur la photodégradation de la tartrazine; [Tart]=10mg/L, [Fe₂O₃]= 0,5 g/L, V=500mL.

Vu la figure suivante, on constate, que la bonne allure de la dégradation ainsi que le bon taux du traitement sont obtenus, en travaillant sous un pH du milieu, il s'agit d'un pH acide où peut-on parler de la prédominance des ions ferreux dans la solution aqueuse. On peut imaginer cette fois-ci qu'il existe plusieurs sources des HO[•] hors la photolyse d'eau et le rôle important du catalyseur et la formation des sites actifs et des trous positifs, qui sont les agents prédominants dans le procédé de la photodégradation catalytique, on trouve la formation des ions ferreux et le réactif de Fenton comme une autre voie des POA.

III-3-3-Procédé UV/ZnO

III-3-3-1-Effet de [ZnO]

Pour voir l'effet de la concentration du ZnO sur la dégradation du colorant de E102, on refaisons le travail précédant, mais en changeant l'hématite avec de l'oxyde de zinc.

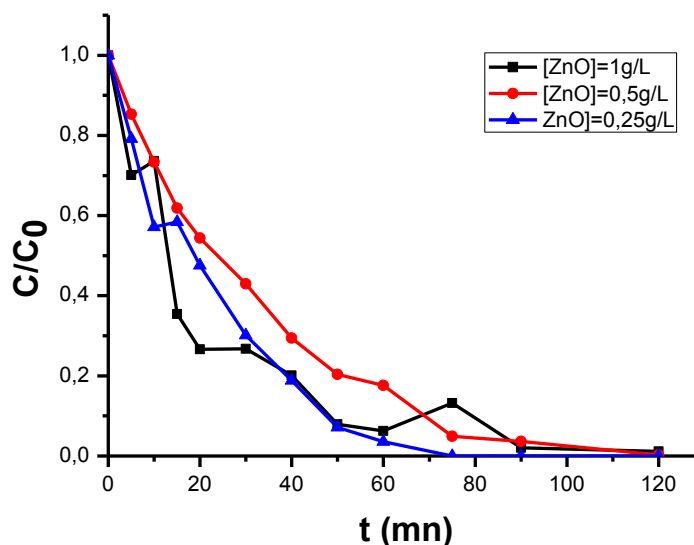


Figure III.9: l'effet de [ZnO] sur procédé UV/ZnO; [Tart]= 10mg/L, pH du milieu, V= 500mL.

A travers ces résultats, on peut dire qu'on peut dégrader la totalité de la tartrazine au bout de 75mn en ajoutant 0,125g (0,25g/L) de ZnO au milieu réactionnel. En revanche, l'utilisation d'une quantité plus grande à teneur maximale n'a aucune importance par contre elle prolonge le temps du traitement à cause de l'encombrement entre les particules (présentes dans le milieu réactionnel) qui devient de plus en plus important, et par conséquent un déficit de réception des photons proviennent de la lampe UV.

III-3-3-2-Effet de pH

Cette étude était effectuée en variant la valeur de pH d'une solution de la tartrazine, c'est à dire sous les mêmes conditions de travail déterminées préalablement, on expose le milieu traité à l'irradiation ultraviolette après un ajustement de la valeur de pH. Cet influence était réalisée pour des pH initiaux de : 3, 7, 10 et celle du milieu qui vaut 4,8.

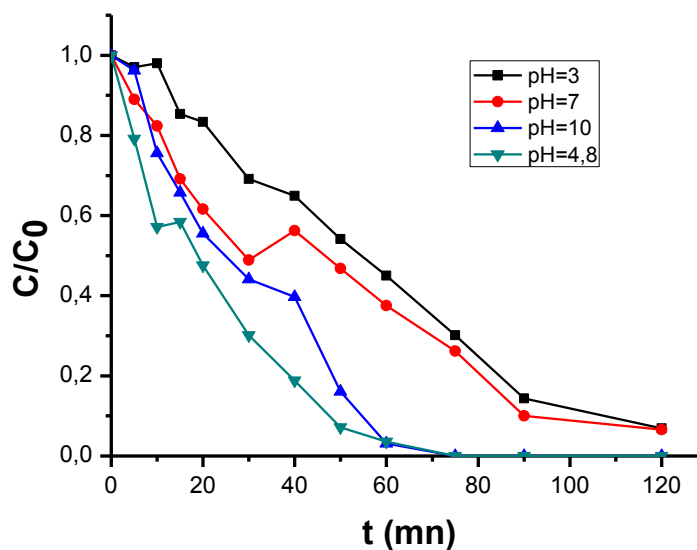


Figure III.10: l'effet de pH sur la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ZnO;
[Tart]= 10mg/L, [ZnO]=0,25 g/L, V= 500mL.

De ce qui apparait dans cette figure, on peut dire qu'il est préférable d'utiliser l'oxyde de zinc dans un milieu neutre ou alcalin mieux que l'ajouter à solution acide. Ceci se voit clairement dans les résultats trouvés indiquant la dégradation totale de la tartrazine en travaillant sous un pH= 7 ou 10. D'ailleurs le ZnO possède une valeur de pZC = 9,2, donc on est au alentour de cette valeur (pH de 7 à 10).

III-3-3-3-Effet de [Tart]

Comme tous les procédés d'oxydation avancée, La photodégradation catalytique est affectée par la quantité de la matière à oxyder. Un résultat très attendu, mais on va le vérifier en appliquant le procédé UV/ZnO pour dégrader un colorant modèle E102.

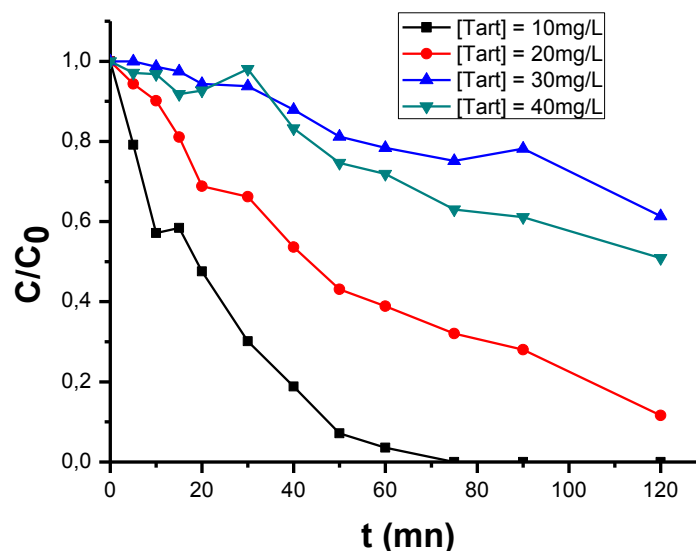


Figure III.11: l'effet de [Tart] sur la dégradation de la tartrazine par le procédé UV/ZnO; pH du milieu, [ZnO]=0,25 g/L, V= 500mL.

Il est clair que la concentration optimale dans ce traitement est de 10mg/L de la tartrazine et qu'une augmentation de la concentration de cette substance implique une diminution du rendement de la photodégradation.

Nos résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par monsieur Guenfoud Fouad qui a montré qu'une augmentation de la concentration du colorant, conduit à un abaissement de son taux de dégradation. [26]

III-3-4-Procédé UV/HBBG

Dont l'objectif de minimiser l'utilisation des photocatalyseurs d'une provenance artificielle, c'est dire ceux qui ont synthétisé en utilisant des produits chimiques (100%), et d'exploiter les ressources naturelles inépuisables, on a pensé de synthétiser un nouveau photocatalyseur qui se compose de l'hématite naturelle extraite du minerai de Beni-Saf et de la bentonite de Goulea.

III-3-4-1-Effet de [HBBG]

Cet effet a été étudié en variant la concentration du photocatalyseur synthétisé de 0,25g/L à 1 g/L et en gardant les autres paramètres constants; pH du milieu, V=500mL et [Tart]=10mg/L.

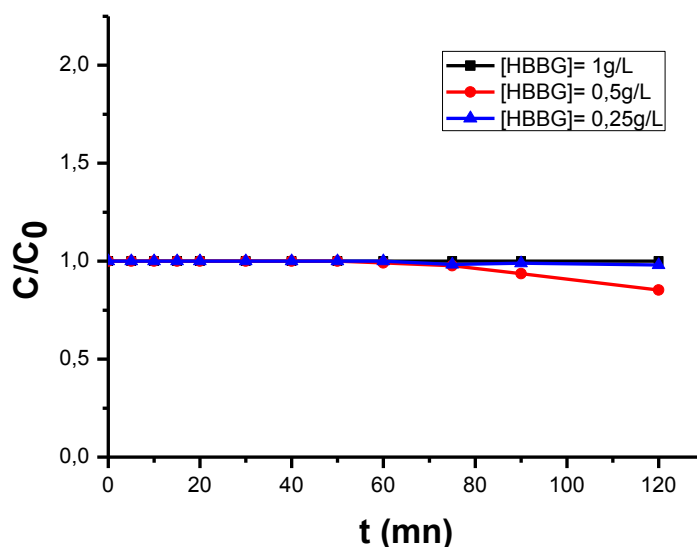


Figure III.12 : L'effet de la concentration du photocatalyseur synthétisé sur la dégradation de la tartrazine; [Tart]=10mg/L, pH du milieu.

Les résultats trouvés (figure III.12) montrent qu'il y a pas de dégradation de la tartrazine en rajoutant le semiconducteur avec des concentrations de 0,25 ou 1g/L, à l'exception, l'ajout de [HBBG]= 0,5 g/L sert à améliorer légèrement le rendement de la photodégradation (15%).

Ils sont en désaccord avec les résultats montrés par madame Gaffour Hafida, dans son projet de doctorat dont elle a prouvé qu'on peut dégrader 300 mL d'une solution du 4-nitrophénol (20mg/L) en utilisant des traces de photocatalyseur. [24]

Donc, On peut dire qu'il est strictement obligatoire de changer les conditions de travail.

III-3-4-2-Effet de [tar]

La concentration de la substance à éliminer a un effet sur l'efficacité de son élimination. Nous avons donc mené à une étude cinétique, pour cela en faisant varier la concentration de tartrazine entre 10mg/L-40mg/L en présence du photocatalyseur [HBBG]=0,5g /L et sous un pH du milieu. Les résultats obtenus étaient présentés dans la figure suivante :

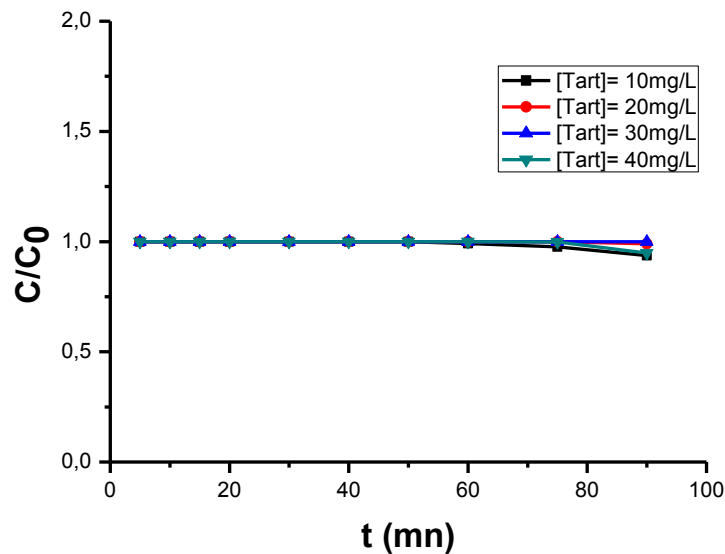


Figure III.13: L'effet de [Tart] sur la dégradation de la tartrazine; [HBBG]=0,5g/L, pH du milieu.

Les résultats ci-dessus affirment ce qu'on a dit préalablement et ce qu'on a trouvé comme valeurs optimales bien sûr dans ces conditions choisies précédemment.

Mais il faut toujours dire que la concentration la plus basse reste toujours la plus préférable pour la majorité des modes de traitement bien sûr cela veut pas dire qu'on peut plus avoir un bon résultat en travaillant avec des grandes concentrations mais la réponse à ce souci c'est de prolonger le temps du traitement puisque il faut savoir que la présence d'une quantité importante de tel ou tel produit provoque son accumulation et crée un déficit de recevoir le maximum des irradiation (cette fois-ci).

Bien sûr cette explication reste approximativement valable pour les POA qui sont applicables pour un certain intervalle de concentration et bien sûr si on le dépasse on doit faire appel aux autres techniques classiques.

III-3-4-3-Effet de pH

L'influence de pH initial du milieu a été étudié en travaillant dans les conditions suivantes de : [tar]=10mg/l et [HBBG]=0,5g/l, et en changeant le pH de 3 à 4,8 puis à 7 et encore à 10. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante :

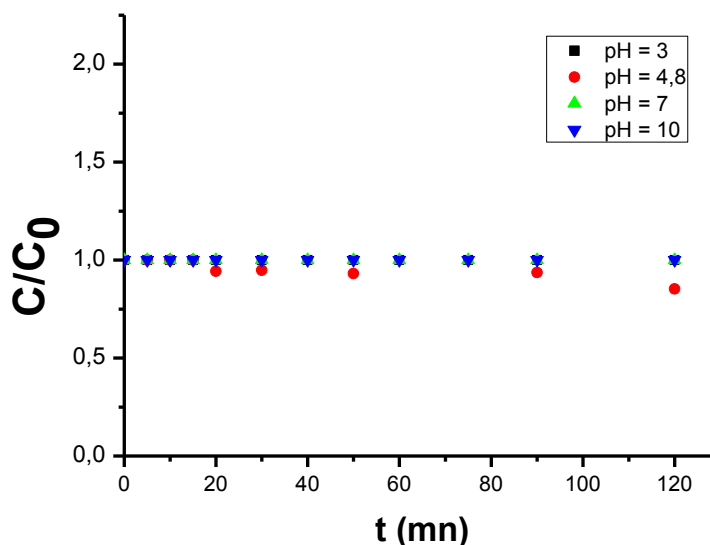


Figure III.13: Effet de pH sur l'efficacité de la photodégradation de la tartrazine en présence de HBBM ; [Tart]= 10 mg/L, [HBBG]= 0,5g/L, V=500mL.

Les résultats de ce travail montrent que le taux de décomposition du colorant alimentaire est faible. En revanche, le travail aux conditions standards (pH du milieu) reste toujours le bon choix.

Comme on a dit préalablement la réponse à ce problème est de changer les conditions de travail sinon d'aller travailler au plan d'expérience pour mieux arriver aux bonnes valeurs des paramètres déterminants l'efficacité de l'abattement de la matière organique.

III-4-Conclusion

Les résultats trouvés montrent l'efficacité de la photocatalyse à dégrader le jaune de la tartrazine avec des pourcentages différents selon le procédé utilisé.

En outre, On a réussi à dégrader la totalité du colorant en utilisant le procédé UV/ZnO, suivi par un bon rendement (94%) atteint en utilisant l'hématite artificielle.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail était consacré à l'étude de la photodégradation du jaune de la tartrazine par des procédés d'oxydation avancés à savoir : la photodissociation (UV seul), UV/Fe₂O₃ (artificielle), UV/ZnO, UV/HBBG (hématite de Beni-saf dopé sur l'argile de Goulea). Nous avons travaillé à une température ambiante et nous sommes parvenus à tirer quelques points essentiels de l'application des POA pour dégrader le colorant E102 tels que : l'efficacité du procédé et les paramètres en déterminent.

Le traitement de la tartrazine par la photodissociation directe a donné un faible rendement qui est dû principalement à l'insuffisance du temps de traitement c'est-à-dire qu'il nous faut prolonger le temps d'exposition du jaune 5 aliment (appellation américaine) aux UV_{254nm}.

L'élimination de E 102 par le procédé UV/Fe₂O₃ (artificielle) indique que sa dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration. Un excès de l'hématite peut se comporter comme un inhibiteur de la réaction de l'oxydation car il empêche l'exposition des nanoparticules de semiconducteur par les UV en formant des agrégats du photocatalyseur.

Les meilleurs conditions tirés au cours de l'application de ce procédé sur ce polluant sont : pH du milieu (pH=4,8), [Tart]=10mg/L, V= 500mL et [Fe₂O₃]= 0,5 g/L.

Un autre photocatalyseur était utilisé dans cette étude c'est l'oxyde de Zinc et qui a prouvé son efficacité en améliorant largement le rendement de la photodégradation en travaillant sous un pH neutre ou basique. Les résultats trouvés permettent de dire qu'un abatement totale du jaune de la tartrazine, au bout de la première heure, peut être atteint en travaillant avec [Tart]= 10mg/L, [ZnO]= 0,25g/L et V= 500mL.

* Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour l'élimination de la tartrazine.

La destruction de ce colorant est effectuée sous l'action des radicaux hydroxyles produits in-situ de la solution aqueuse, Ces radicaux sont capables à dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

*Le dernier procédé appliqué présente des résultats modestes mais qui peuvent être améliorés en changeant les conditions suivies au cours de ce travail.

* Nous concluons des résultats trouvés, que le meilleur procédé à utiliser pour éliminer l'E 102 est UV/ZnO puis UV/Hématite en attendant de purifier le trioxyde de fer ferrique naturel pour améliorer son efficacité catalytique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. HADJ SALAH 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, (2012).
- [2]. GAFFOUR Hafida, Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat, (2016).
- [3]. BOUCHOUL Abdelkader, CHETIOUI Souheyla, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse, thèse de doctorat, (2017).
- [4]. GOUARIR Borhane. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Mémoire de Magister, (2017).
- [5]. PAR'S Hayet, DJELAL Maïté, RIGAILL Luc, Les effluents industriels et leur traitement, journal of Management & Avenir, 20(6) (2008).
- [6]. BENAÏSSA Akila. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, thèse de Doctorat, (2011).
- [7]. LARBI Fatma, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, Mémoire de Magister, (2008).
- [8]. BERRAZOUM AbdelKader, Application des Biomasses à la récupération des polluants des Eaux Usées, thèse de doctorat, (2017).
- [9]. BAIG Sylvie, MOUCHET Pierre, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau—Ozone—Autres oxydants—Oxydation avancée —Réducteurs, (2010).
- [10]. BEN MANSOUR Hedi, BOUGHZALA Oualid, les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Journal of Water science, 24 (3) (2011) 209-238.
- [11]. KHELLOUL Nawel, Dégradation d'un mélange de colorants par plasma Glidare Etude de l'influence de différentes substances, mémoire de magister, (2012).
- [12]. FEDDAL Imène, Contribution à l'élimination d'un polluant organique en milieu Hydrique Bleu de méthylène (BM), Sur des Matériaux Argileux Modifiés, thèse de doctorat, (2016).
- [13]. BOUSNOUBRA. Ibtissem, Contribution à l'élimination de colorants (vert de méthyle et Bromoerésol pourpre) par procédés photochimique en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (vert de méthyle) sur ZnO, mémoire de Magister, (2017).

- [14]. AIT HAMLET Smina . BENSOLTANE Samira . BERREBBAH Houria, Effets aigus de l'exposition à la Tartrazine (E102) sur le comportement et l'histologie d'un modèle biologique l'escargot terrestre *Helix Aspersa*, journal de Nutrition & Santé, 9 (1) (2020) 18-27.
- [15]. SCOTTER Michael, CASTLE Laurence, Chemical interactions between additives in foodstuffs: a review, *Food Additives & Contaminants*, 21 (2) (2004) 1-31.
- [16]. MEHEDI HOUDJEDJ Nabila, Evaluation du risque toxicologique du colorant alimentaire tartrazine, à court terme chez la souris swiss, thèse de Doctorat, (2011).
- [17]. ZAVISKA Francois, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires *Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pol.*, *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science* (4) (2009) 535-564.
- [18]. GAFFOUR Hafida, Elimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée, mémoire de Magister, (2011).
- [19]. LAROUC Safa, Dégradation de colorants Azoïques par les procédés d'oxydation Avancée solution aqueuse, thèse de Doctorat, (2019).
- [20]. NAIDJA Lamri, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magister, (2010).
- [21]. TAFER Radia, Photodegradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque), mémoire de magister, (2007).
- [22]. CARRE Gaele, Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants, thèse de doctorat, (2013) .
- [23]. CHEN X, Preparation of ZnO photofatalyst for the Efficient and Rapid photofatalytic Degradation of ZnODys. *Nanoscale research letters*, 143(2017).
- [24]. GAFFOUR Hafida, MOKHTARI Malika, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Res Chem Intermed* 42 (2016) 6025-6038.
- [25]. SPONZA Delia Teresa, OZTEKIN Rukiye, Ciproxin removal from a raw wastewater by nano bentonite-ZnO: comparison of adsorption and photooxidation processes. *Recent Adv. Environ. Biol. Eng.* ISBN: 978-1-61804-259-0.

[26].GUENFOUD Fouad, Elimination du Vert Malachite par des procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat, ,2015.

Résumé

Le jaune de la tartrazine est largement utilisée comme additif ajouté aux aliments, aux produits pharmaceutiques (ex : la vitamine C) et d'esthétique (ex: le maquillage). Cette substance organique pénètre dans l'organisme humain et dans l'environnement directement ou par les eaux usées et domestiques ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires tels que: l'écotoxicité, la nausée, problèmes respiratoires, la carcinogenèse, etc....

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination du E102 par des procédés photocatalytiques.

La dégradation de ce polluant, a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis. L'utilisation de ces procédés d'oxydation avancée sert à éliminer 100% de ce colorant en utilisant le procédé UV/ZnO.

Mots clés: Tartrazine, photocatalyse, les procédés d'oxydation avancée, élimination du E 102.

Abstract

Tartrazine yellow is widely used as an additive added to foods, pharmaceuticals (eg vitamin C) and cosmetics (eg makeup). This organic substance enters the human body and the environment directly or through wastewater and domestic water, which leads to ecological and health problems such as: ecotoxicity, nausea, respiratory problems, carcinogenesis, etc....

This work consists of the elimination study of E102 by photocatalytic processes.

The degradation of this pollutant was monitored by UV/Vis spectrophotometry. Using these advanced oxidation processes serves to remove 100% of this dye using the UV/ZnO process.

Key words: Tartrazine, photocatalysis, advanced oxidation processes, elimination of E 102.

ملخص

الزعفران او اصفر التارترزين كثير الاستعمال كمادة مضافة الى الاطعمة، المواد الصيدلانية (الفيتلمين ج) ومواد التجميل (مساحيق التجميل) تدخل هذه المادة الى جسم الانسان و المحيط مباشرة او عن طريق مياه الصرف الصحي والزراعي الذي بدوره يولد مشاكل بيئية وصحية مثل: التسمم، الغثيان، مشاكل الجهاز التنفسي، السرطان.... إلخ
الغرض من هذا العمل هو دراسة تدهور E102 عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة وتتبع هذه العمليات بجهاز الماسح الضوئي.
هذه العمليات سمحت بتفكيك 100% من هذه المادة باستعمال UV/ZnO.

كلمات المفتاح: التارترزين، التحفيز الضوئي، عمليات الأكسدة المتقدمة، تفكك E102.