



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GPE/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Élimination d'un colorant par des procédés couplés.

Présenté par

- M^{lle} CHAA Amina

Soutenu le 13. / 07. / 2021 devant le jury composé de :

Président :	A. KHELIFFA	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M.C. TERKHI	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	A. DRIOUCH	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	N. HADDOU	MCB	Université de Mostaganem
Encadreur :	F. ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem

Année universitaire 2021 / 2021



Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de mémoire, Madame ABDELMALEK Fatiha professeur à l'université Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem et directrice du laboratoire STEVA, ou j'ai effectué ce stage. Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour le temps qu'elle a consacré, également pour son aide, son soutien moral et ses conseils.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame SLAMANI Samira ma Co-encadreur de ce mémoire, Merci pour votre disponibilité, votre écoute, votre compréhension. J'ai appris avec vous beaucoup de choses.

Je remercie très sincèrement Monsieur le professeur A. ADDOU pour l'aide et le soutien qu'il nous a apporté, je lui exprime mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent aussi au professeur M.R. GHEZZAR, pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury, le président Monsieur le professeur A.KHELIFA , et les examinateurs Mr M.C.TERKHI , Mme A.DRIOUCH et Mme N.HADDOU qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.

Merci encore à toute l'équipe du laboratoire STEVA, et spécialement à Melle Fatima, technicienne du laboratoire.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chères parents Mohammed et Cherifa qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études.

A Mes sœurs Meriem et Wafa, et mes meilleurs amies Lina, Oum-elkheir et Abir.

A mon amie HACHEMI Chaïma, qui a grandement contribué à ce travail.

A mon oncle CHAA Aoued qui a toujours été mon exemple, Paix à son âme.

Et enfin à tous mes camarades.

Résumé

Les rejets chargés en colorants déversés dans l'environnement par diverses industries nécessitent un traitement efficace. Ces colorants engendrent plusieurs effets tant sur la nature que sur la santé humaine. Les industries textiles libèrent une énorme quantité d'eaux usées contenant des colorants toxiques, cancérigènes. Face à cette problématique, nous proposons un traitement utilisant des nanoparticules. La dégradation du colorant Acide Vert (AG 25) qui a fait l'objet de cette étude a été menée sous plusieurs systèmes de traitement. En présence de nanoferrite d'aluminium avec et sans photocatalyseurs TiO₂-P25 et ZnO, avec et sans irradiation ultraviolette et également avec des couplages impliquant le plasma-Glidarc. Tous ces procédés de traitement appartiennent aux Procédés d'Oxydation Avancée (POA) : la photocatalyse et le traitement par plasma-Glidarc. Ces deux POA génèrent des espèces oxydantes très réactives dont les radicaux hydroxyles dotés d'un puissant pouvoir oxydant. Une étude comparative entre les différents procédés de traitement de l'AG25 a mis en évidence le système de traitement le plus performant.

Mots-clés : Acide Vert, AG25, dégradation photocatalytique, nanoferrite, adsorption, photocatalyse, semi-conducteurs, plasma-Glidarc.

تلخيص

تتطلب الإطلاقات المحملة بالصبغة التي يتم إطلاقها في البيئة من مختلف الصناعات معالجة فعالة. هذه الأصباغ لها تأثيرات عديدة على كل من الطبيعة وصحة الإنسان. تطلق صناعات النسيج كمية كبيرة من مياه الصرف التي تحتوي على أصباغ سامة ومسرطنة.

في مواجهة هذه المشكلة، نقترح علاجًا باستخدام الجسيمات النانوية. تم إجراء تحليل صبغة الأحماض التي كانت موضوع هذه الدراسة تحت عدة أنظمة معالجة. في وجود الفريت النانوي الألمنيوم مع (AG 25) الخضراء وبدونها، مع أو بدون الأشعة فوق البنفسجية وأيضًا مع ZnO و TiO₂-P25

تنتمي جميع عمليات المعالجة هذه إلى عمليات الأكسدة. plasma-Glidarc. أيضًا مع أدوات التوصيل التي تتضمن تولد هاتان العمليتان أنواعًا مؤكسدة شديدة التفاعل، بما في ذلك Glidarc-التحفيز الضوئي وعلاج البلازما (POA) المتقدمة المختلفة عن نظام AG25 كشفت دراسة مقارنة بين عمليات معالجة ذلك جذور الهيدروكسيل ذات القدرة المؤكسدة القوية المعالجة الأكثر كفاءة.

الكلمات المفتاحية: الأحماض الخضراء، التحلل الضوئي، النانو فريت، التحفيز الضوئي، أشباه الموصلات، البلازما

Table des matières

Remerciement.....	1
Dédicace	2
Résumé	3
Liste abréviations.....	6
Introduction générale.....	9
Chapitre I. Etude Bibliographique	1
I.1. Généralité sur les colorants.....	11
I.1.1. Définition	11
I.1.2. Classification chimique des colorants.....	12
I.1.2.1. Les colorants azoïques.....	12
I.1.2.2. Colorants anthraquinoniques	12
I.1.2.3. Les colorants indigoïdes	12
I.1.2.4. Les colorants xanthène	13
I.1.2.5. Les phtalocyanines	13
I.1.2.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	13
I.1.3. Les colorants et leurs impact environnementaux	14
I.2. Les Procèdes d'oxydation avancée (POA)	14
I.2.1. La photocatalyse.....	15
I.2.2. Procédés plasma	17
Types de plasmas	17
Composition chimique d'un plasma	17
I.3. Généralité sur les nano-ferrites.....	18
II.1.6.1. Définition	18
II.1.6.2. Ferrites spinelle	18
Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites	18
Conclusion	19

Chapitre II.	Partie expérimentale	20
	Introduction.....	21
	II.1.1. Colorant d'étude.....	21
	II.1.2. Photocatalyseurs.....	22
	II.1.3. Réacteur Glidarc.....	22
	II.1.4. Le réacteur photocatalytique UV.....	23
	II.1.5. Spectrophotométrie UV-Visible.....	23
	II.1.6. Méthodologie	25
	Résultats et discussion	27
	II.2. Traitement du AG25 par photolyse et photocatalyse.....	27
	II.3. Traitement plasmagène par Glidarc	36
	II.4. Etude comparative des différents traitements photocatalytiques de l'AG25	40
	Conclusion générale	42
	Références	43

Liste abréviations

AG25	Acide vert 25
GAD	Glidarc
Abs	Absorbance
UV	ultraviolet
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
STEVA	Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation
ppm	partie par million
pH _{pzc}	le pH de point de charge zéro
t*	temps de décharge
TPDR	Réactions de post-décharge temporelle

Liste des figures et tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau II.1 : les propriétés physico-chimiques du AG25

Tableau II. 2 : Etude comparative de toutes les expériences

Figure I.1 : Exemple de colorant Azoïque

Figure I.2 : Exemple de colorant Antraquinonique

Figure I.3 Exemple de colorant indigoïde

Figure I.4 Exemple de colorant xanthène

Figure I.5 Exemple de colorant phtalocyanines

Figure I.6 : Exemple de colorant nitré

Figure I.7 : Différents procédés d'oxydation avancée

Figure I.8 : Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Figure II.1. Structure chimique de l'AG 25

Figure II.2. Photographie d'un réacteur Glidarc

Figure II. 3. Schéma descriptif d'un réacteur Glidarc

Figure II.4. Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV

Figure II.5 : Photographie Spectrophotomètre UV-visible (OPTIZEN 2120 UV)

Figure II.6. Courbe d'étalonnage du AG25

Figure II.7. Traitement par photolyse de l'AG25

Figure II.11 Courbe d'équilibre d'adsorption

Figure II.12. Effets de la dose de TiO_2 sur l'adsorption du AG25

Figure II.13. Effet de pH sur la décoloration de l'AG25 par TiO_2/UV

Figure II.14. Cinétique de l'adsorption de l'AG25 par le traitement TiO_2/UV ($[\text{TiO}_2] = 3\text{g/L}$)

Figure II.15. Cinétique de l'adsorption de l'AG25 par le traitement ZnO/UV ($[\text{ZnO}] = 3\text{g/L}$)

Figure II.16. Evolution de l'adsorption en fonction de la concentration du catalyseurs par le traitement $\text{TiO}_2/\text{n-AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$ ($[\text{TiO}_2] + [\text{n-AlFe}_2\text{O}_4] = 3\text{g/L}$, $t_{\text{UV}} = 45\text{mn}$)

Figure II.17. Cinétique de l'adsorption du AG25 par le traitement $\text{TiO}_2/\text{n-AlFe}_2\text{O}_4/\text{UV}$ ($[\text{TiO}_2]:[\text{n-AlFe}_2\text{O}_4] = 50:50$ (3g/L))

Figure II. 20. Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par le couplage GAD/catalyseur sans UV en post décharge. ($t^* = 30\text{s}$)

Figure II. 21. Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par e couplage GAD/photocatalyseur/UV en post décharge. ($t^* = 30\text{s}$, $t_{\text{UV}} = 45\text{mn}$)

Figure II. 22. Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par couplage

Figure II. 23 : Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par couplage

Introduction générale

Les colorants sont largement utilisés à des fins industrielles, d'impression, alimentaires, cosmétiques et cliniques ainsi que pour la teinture textile en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur polyvalence. Leur stabilité est cependant source de pollution une fois que les colorants sont rejetés dans l'environnement dans les effluents. [1].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer les eaux usées contaminées. Ces méthodes comprennent essentiellement la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration sur membrane, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [2]. Le traitement classique des contaminants a atteint ses limites en raison des molécules réfractaires employés dans les différents procédés de fabrication des divers produits. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation d'où la nécessité de développer des stratégies de traitement efficaces. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) des espèces oxydantes très réactives capables de dégrader et minéraliser les molécules organiques. La photocatalyse est un POA qui a reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (colorants, solvants, pesticides, organochlorés, ...).

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude dont l'objectif est de montrer l'intérêt d'un procédé de traitement photocatalytique sur la dégradation d'un colorant anthraquinonique Acide vert 25 (AG25). Les photocatalyseurs utilisés sont des nanoparticules de type nano-ferittes (nano- AlFe_2O_4) et également des semi-conducteurs (TiO_2 et ZnO). Nous avons aussi étudié la possibilité de couplage entre le procédé photocatalytique et le procédé plasmagène.

L'utilisation des nanoparticules rentre dans le cadre des recherches menées dans le laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA) où s'est déroulé mon stage de fin d'études qui s'orientent vers l'élaboration de nanoferrites et leurs applications dans le traitement des eaux.

Ce mémoire est composé d'une introduction et de deux chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur les colorants, les nanoparticules, la photocatalyse et le plasma de type Glidarc.

- Le deuxième chapitre décrit dans une première partie le matériel et toutes les méthodes et procédures expérimentales utilisées. En deuxième partie, les résultats obtenus et leurs discussions sont présentés.

Une conclusion générale qui englobe l'ensemble des résultats et présentant des perspectives de cette étude termine ce mémoire.

Chapitre I. Etude Bibliographique

L'étude bibliographique qui débute ce chapitre fournit les notions de base utiles à la compréhension du choix des matériaux employés et des méthodes de traitement associées.

Des généralités sont présentées en rapport avec les colorants, leur classification et leur impact sur l'environnement, les POA dont la photocatalyse, la technique plasmagène et les nanoparticules.

I.1. Généralité sur les colorants

Les colorants sont la source la plus importante de pollution aquatique. L'élimination des colorants des effluents est une tâche difficile en raison de leur nature stable, qui doit être traitée avec les eaux usées avant d'être rejetées dans les plans d'eau. Différentes techniques dites « classiques » ou émergentes » sont en pratique pour réaliser la dépollution. Nous avons choisi pour notre étude un procédé d'oxydation avancée : la photocatalyse à l'aide de nanoparticules.

I.1.1. Définition

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions.

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique, mais seuls les composés capables d'absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) auront une couleur.

[3] les colorants consistent un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzénique, anthracène, pérylène, ...)

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [4]

Groupes chromophores	Groupes 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-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.2. Classification chimique des colorants

La classification des colorants selon leur structure chimique est basée sur la nature du chromophore [5].

I.1.2.1. Les colorants azoïques

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

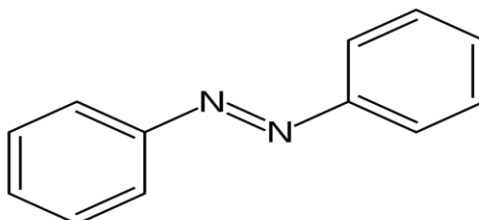


Figure I.1 : Exemple de colorant Azoïque

I.1.2.2. Colorants anthraquinoniques

Ils représentent le groupe de substances colorantes le plus important après les colorants azoïques. Leurs tons bleus et turquoises complètent les colorants azoïques jaunes et rouges.

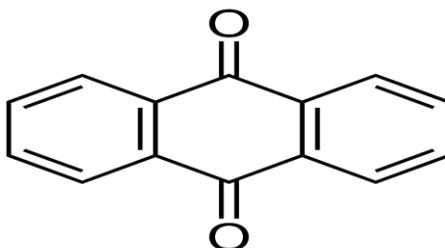


Figure I.2 : Exemple de colorant Antraquinonique

I.1.2.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

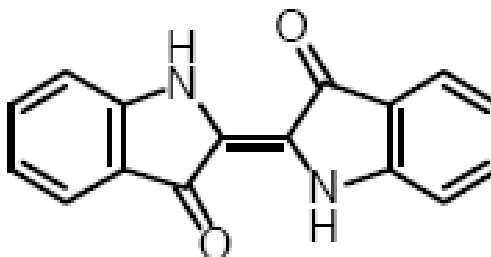


Figure I.3 Exemple de colorant indigoïde

I.1.2.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture.

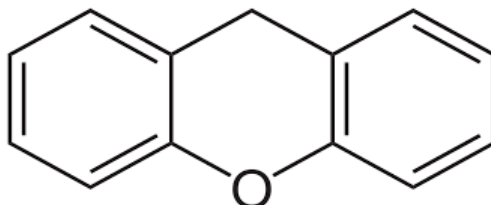


Figure I.4 Exemple de colorant xanthène

I.1.2.5. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.

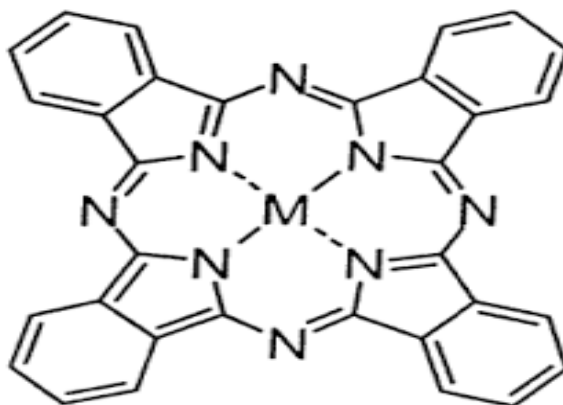


Figure I.5 Exemple de colorant phtalocyanines

I.1.2.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur.

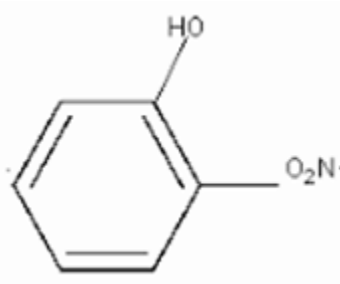


Figure I.6 : Exemple de colorant nitré

I.1.3. Les colorants et leurs impact environnementaux

Les colorants sont des composés difficiles à biodégrader par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour les humains et les animaux. Même à de très faibles concentrations ($<1 \text{ mgL}^{-1}$), de nombreux colorants sont visibles dans l'eau. Par conséquent, ils peuvent causer des problèmes de pollution liés à la production de grandes quantités d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ce type d'eaux usées dans l'écosystème est une source sérieuse de pollution biologique aquatique, d'eutrophisation et de perturbations non esthétiques, il existe donc un risque potentiel de bioaccumulation et le transport à travers la chaîne alimentaire peut affecter l'homme [6].

I.2. Les Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée ont eu beaucoup d'attention dans la recherche et le développement des traitements des eaux usées dans les dernières décennies. Ces procédés ont été appliqués avec succès pour l'élimination ou la dégradation des polluants toxiques.

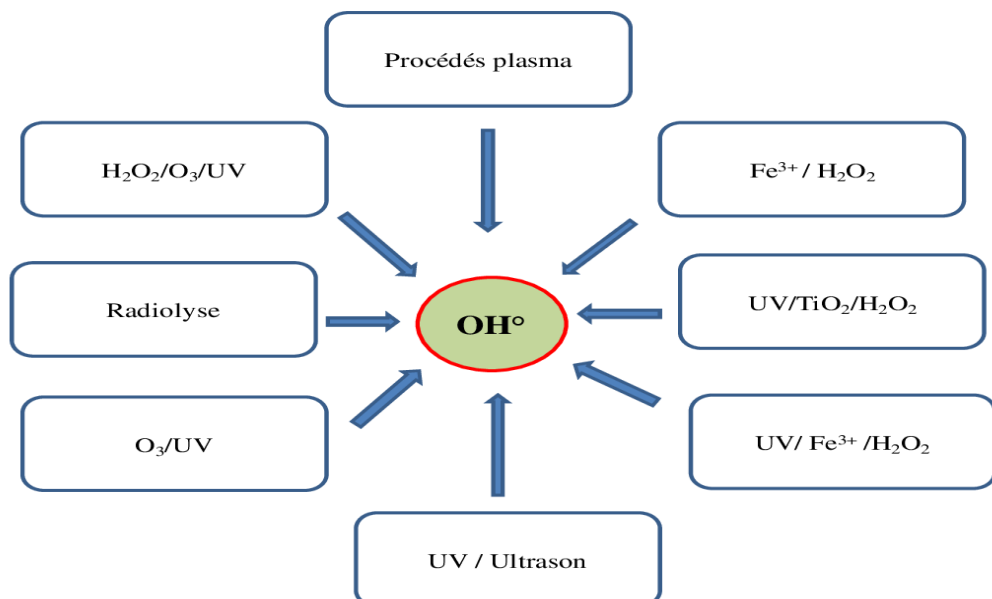


Figure I.7 : Différents procédés d'oxydation avancée

I.2.1. La photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation des semi-conducteurs par un rayonnement lumineux, et accélère la photoréaction en faisant intervenir la réaction entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Comme tout procédé catalytique hétérogène, le procédé photocatalytique hétérogène peut être décomposé en 5 étapes indépendantes [7] :

- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2- Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3- Réactions en phase adsorbée
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [8].

Parmi les caractéristiques du photocatalyseurs : il doit être photoactif, et il s'excite en présence de la lumière et des UV.

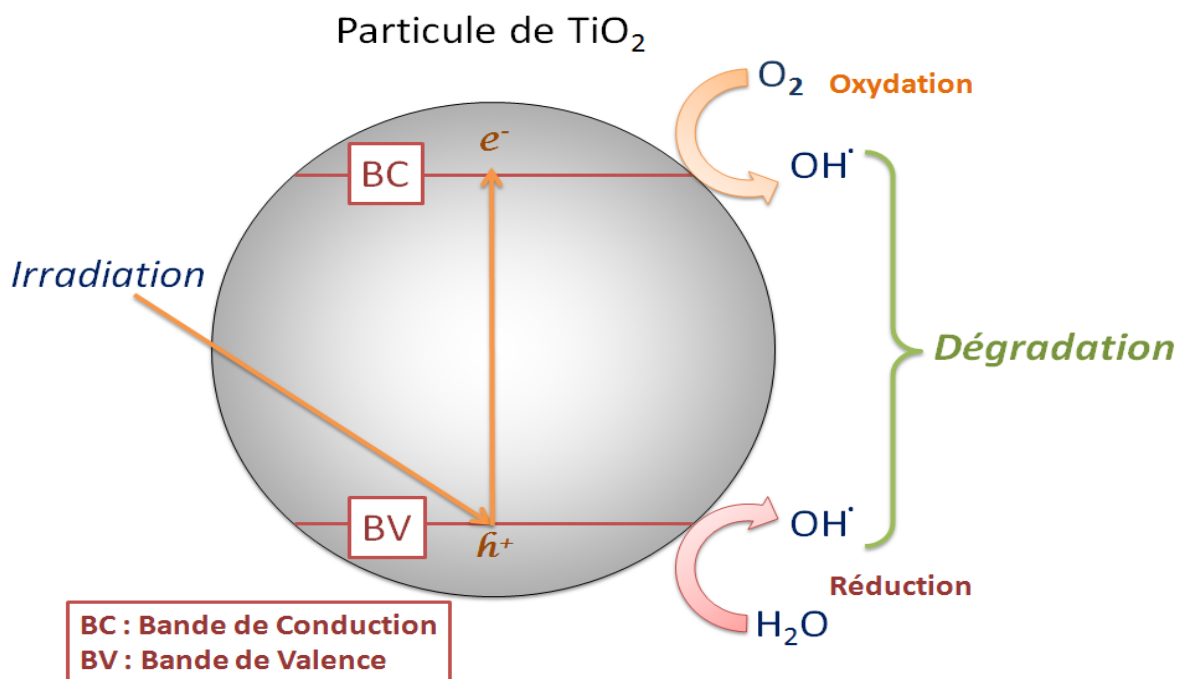
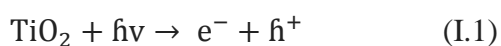
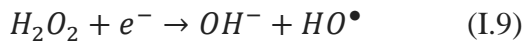
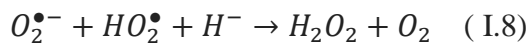
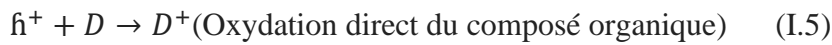
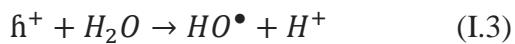


Figure I.8 : Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène.

Les équations décrivant le phénomène montrent la formation de radicaux hydroxyles, le point commun à tous les POA. : [9]





Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH · Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous ·
- La température

II.1. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

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

II.2. Les inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique. [10]

I.2.2. Procédés plasma

Plusieurs procédés d'oxydation avancée ont été utilisés pour dégrader les polluants organiques, en particulier les colorants textiles. Récemment, un nouveau procédé de décharge, également connu sous le nom de décharge à arc glissant "Glidarc", s'est avéré efficace pour dégrader efficacement les polluants organiques en solution et en phase gazeuse [11]. En fait, l'arc glissant est une décharge, qui provient d'un champ électrique de haute intensité formé entre deux ou trois électrodes divergentes et glisse sous l'action du gaz plasma. Cette décharge, appelée "plasma non thermique", provoque la formation d'ions positifs, d'ions négatifs, d'électrons et de toutes les autres substances chimiquement actives. Les substances présentes dans le plasma dépendent des propriétés du gaz plasma. Dans le cas de l'air humide, ces substances proviennent donc de N_2 , O_2 et H_2O . Des travaux de recherche [12] ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux NO^* , *OH , et HO_2^* . Ce procédé englobe ainsi plusieurs types de procédés d'oxydation avancée.

Types de plasmas

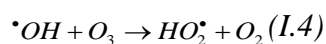
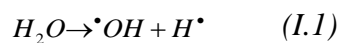
Il existe deux types de plasmas :

- Les plasma thermique (chauds)
- Les plasmas hors équilibre thermique

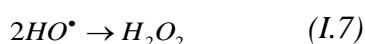
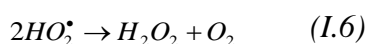
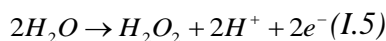
Composition chimique d'un plasma

Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, la décharge dans N_2 , O_2 et de H_2O conduit à la production des espèces telles que les radicaux *OH , HO_2^* , NO^* , et O_3 , NO [12]. Plusieurs réactions (collision, transformation, addition...) peuvent survenir.

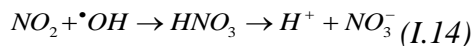
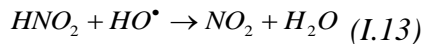
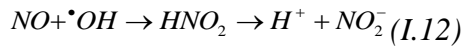
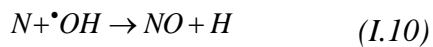
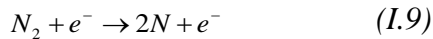
- **Formation de radical *OH et HO_2^***



- **Formation de H_2O_2**



- **Formation des acides nitrés et NO_x**



I.3. Généralité sur les nano-ferrites

II.1.6.1. Définition

Nanoparticules de ferrite, MFe₂O₄ où M est n'importe quel divalent des ions métalliques tels que Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, etc, trouver une large application dans plusieurs domaines [14]. Selon les différents domaines d'application, les nano-ferrite doivent avoir des caractéristiques différentes. Par exemple, convenir comme adsorbant pour purifier les eaux usées ou comme photocatalyseur, et surtout, avoir une valeur raisonnable de M, qui est critique pour la récupération magnétique de l'adsorbant à partir de la solution aqueuse [14]. Le choix de la méthode de synthèse doit également être envisagée pour orienter le mécanisme réactionnel et doté les nanoferrites de propriétés de ferrite ciblées

Les propriétés magnétiques des ferrites résultent de l'interaction entre les ions métalliques occupant des positions particulières par rapport aux ions oxygène dans la structure cristalline des oxydes de fer [15].

II.1.6.2. Ferrites spinelle

Les ferrites sont de formule chimique MFe₂O₄ avec une structure cristalline spinelle, Ici, M représente un ion métallique divalent présent (tel que Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) avec un rayon ionique de dimension déterminée Dans les oxydes de structure spinelle, les anions O₂⁻ de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrants dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques.

Principales méthodes de synthèse des nano-ferrites

- Méthode de Coprécipitation
- Méthode d'auto combustion
- Méthode sol/gel

- Méthode microémulsion

La coprécipitation

La Coprécipitation utilisée dans notre travail est une des méthodes de synthèse les plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché puis calciné pour obtenir les oxydes mixtes [16].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les colorants synthétiques : en décrivant leur composition chimique, leur classification et leur danger sur l'environnement.

En outre, nous avons présenté les procédés d'oxydation avancée tel que la photocatalyse et les procédés plasmagènes. À la fin du chapitre, nous avons ajouté quelques notions sur les nano-ferrites.

Dans le cadre de notre mémoire, nous avons choisi de faire des couplages entre les photocatalyseurs et les nano-ferrites et aussi entre les procédés d'oxydation avancée pour le POA et plasma-Glidarc avec et sans nanoparticules. Le traitement a ciblé un colorants synthétique anthraquinonique.

Chapitre II. Partie expérimentale

Introduction

L'objectif de notre travail est de traiter des solutions de colorant avec des nanoparticules. Une série de nanoferrites a été élaborée et se trouve en cours d'investigations dans le laboratoire STEVA pour des applications dans le traitement des eaux. Notre étude consiste dans une première étape à tester des nanoferrites de type nano- AlFe_2O_3 sur des solutions de colorant anthraquinonique, l'acide vert 25 (Acid Green 25 ; AG25). La deuxième étape consiste à optimiser le procédé photocatalytique.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie "Matériel et Méthodes" présente les polluants, les réactifs, les dispositifs expérimentaux utilisés pour les traitements, les techniques analytiques utilisées et les modes opératoires. La deuxième partie est consacrée aux résultats et leur interprétation.

II.1. Matériel et méthodes

II.1.1. Colorant d'étude

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'**ACIDE VERT 25 (GREEN ACID 25)**. Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II.1 : les propriétés physico-chimiques du AG25

Nom	Acid green 25
La famille	Colorants anthraquinoniques
Couleur	Vert
Formule brute	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$
Masse molaire (g/mol)	622.6
Solubilité dans l'eau (g/L)	28
Longueur d'onde maximale (nm)	643

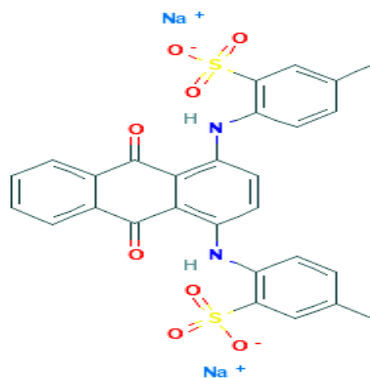


Figure II.1. Structure chimique de l'AG 25

II.1.2. Photocatalyseurs

- Le photocatalyseur est le dioxyde de titane, TiO_2 -Degussa P25 (80 % anatase, 20% rutile, $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, diamètre moyen des particules 20 nm, non poreux, son point de Zéro Charge, $\text{pHZPC}=6,6$). Le TiO_2 P25 est le plus utilisé en photocatalyse expérimentale.
- L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI, qui possède des propriétés remarquables son point de zéro charge serait compris entre 8,7 et 9,7.

II.1.3. Réacteur Glidarc

Nous avons utilisé un réacteur plasmagène dont les paramètres géométriques et mécaniques ont été fixés après optimisation et maintenus constants durant tout le travail.

Suivants :

- ✓ Le diamètre de la buse d'admission du gaz, $\Phi = 1 \text{ mm}$
- ✓ La distance inter-électrode, $e = 3 \text{ mm}$
- ✓ La nature du gaz plasma, air
- ✓ La distance entre les électrodes et la surface de la solution à traiter, $d = 3 \text{ cm}$
- ✓ Le débit de gaz, $Q = 700 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$

Les échantillons sont placés 30 mn à l'obscurité avant d'être exposés au plasma-Glidarc.



Figure II.2. Photographie d'un réacteur Glidarc

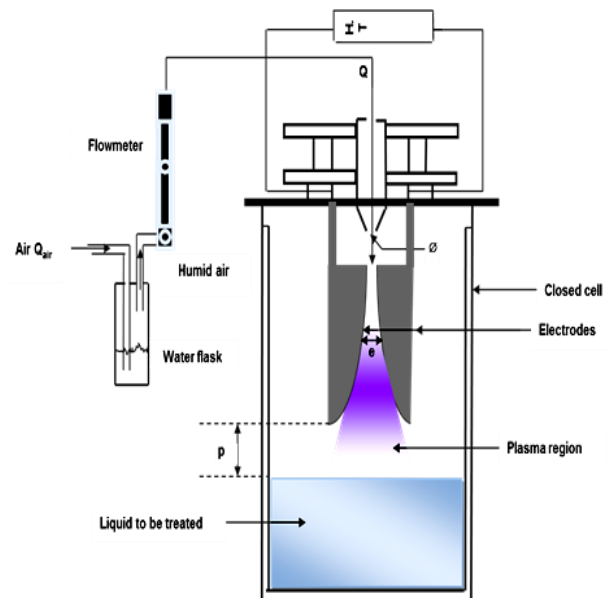


Figure II. 3. Schéma descriptif d'un réacteur Glidarc

II.1.4. Le réacteur photocatalytique UV

Le photoréacteur utilisé est un cylindre. Ce photoréacteur est irradié par sa face inférieure. La source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur. Un système de circulation d'eau est installé autour de cette lampe permettant l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel. Cette lampe a une durée de vie de 9000 heures.

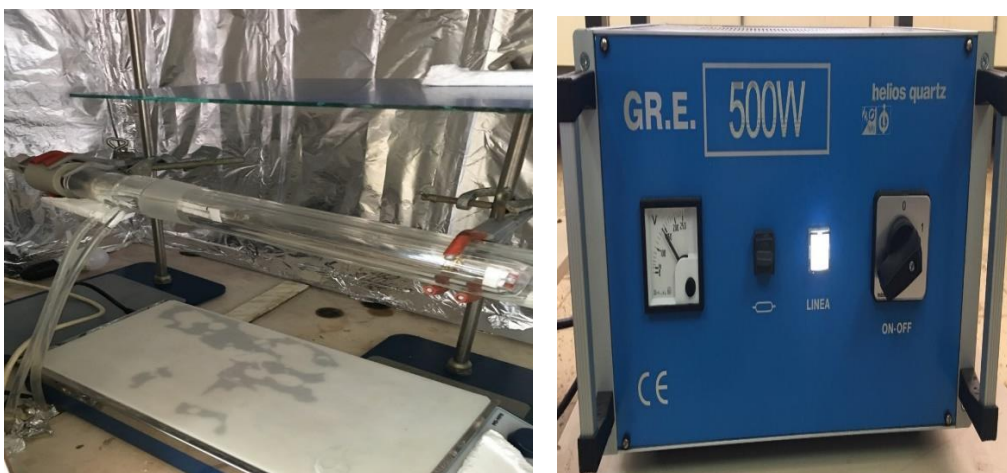


Figure II.4. Le réacteur photocatalytique doté de sa lampe UV

II.1.5. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique spectroscopique quantitative basée sur la mesure de l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique contenue dans une solution, OPTIZEN 2120UV (Figure II.5) est adapté pour l'analyse des composants qui exigent plusieurs longueurs d'ondes. Avec une gamme de 190 nm à 1100 nm, une grande capacité de stockage des données par rapport aux autres, analyse rapide d'une large gamme d'échantillons.



Figure II.5 : Photographie Spectrophotomètre UV-visible (OPTIZEN 2120 UV)

Plus une espèce est concentrée plus elle absorbe de la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncés par la loi de Beer-Lambert.

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

Avec :

$A(\lambda)$: Absorbance.

$\epsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$].

l : épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

La décoloration ainsi que la concentration résiduelle sont suivies par l'évolution de l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde maximale.

➤ Courbe d'étalonnage

La concentration en acide vert 25 est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec des solutions de concentrations connues en AG25.

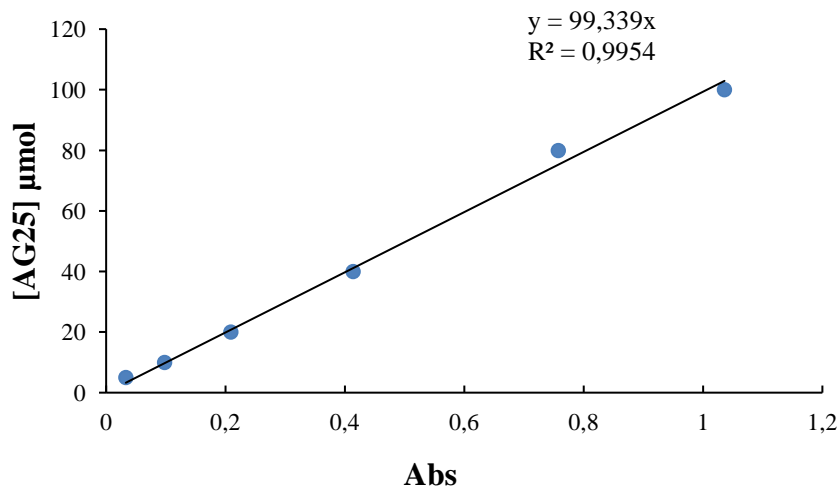


Figure II.6. Courbe d'étalonnage du AG25

➤ **Calcul du taux d'élimination du AG25**

Le pourcentage de décoloration des polluants AG25 est donné par la relation suivante :

$$\text{Taux de décoloration} = [(Abs_i - Abs_f)/Abs_i] \times 100$$

Où Abs_i et Abs_f sont respectivement les valeurs d'absorbance du AG25 avant et après le traitement.

➤ **La méthode de la quantité adsorbée**

La quantité "q" adsorbée du colorant AG25 est donnée par cette relation :

$$q = [C_0 - C_t] * \frac{V}{m}$$

Où :

- C_0 : la concentration initiale de la solution d'AG25,
- C_t : la concentration à un instant t,
- V : volume de la solution,
- m : la masse d'adsorbant.

II.1.6. Méthodologie

Dans cette étude, le traitement de AG25 a été fait en plusieurs étapes. En premier lieu, nous avons procédé au traitement photolyse et photocatalyse en présence des différents nanocatalyseurs (nano- $AlFe_2O_4$, TiO_2 et ZnO). Tous les échantillons ont été centrifugés et analysés par spectrophotométrie à 643 nm. Nous avons repris les mêmes conditions opératoires mais en système couplé nano- $AlFe_2O_4$ / TiO_2 et nano- $AlFe_2O_4$ / ZnO avec et sans UV.

En second lieu, nous avons opté pour un traitement plasmagène par Glidarc (GAD) seul et nous avons tenté d'optimiser le traitement par couplage de procédés : photocatalyseur/UV/plasma-Glidarc.

II.1.6.1 Photolyse et photocatalyse

Les expériences de photolyse directe ont été réalisées avec une solution de AG25 de concentration 75 μ M. Cette solution est transvasée dans les mini-réacteurs. Ces mini-réacteurs sont ensuite placés sous la lampe UV à différents temps.

Les expériences de photocatalyse ont été effectuées dans les mêmes conditions que la photolyse en ajoutant à la solution séparément et en mélanges, (i) les nano- $AlFe_2O_4$ le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO). Avant l'irradiation, la suspension a été agitée pendant 30 mn à l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre la molécule et la surface du

catalyseur. Les solutions ont été exposées aux radiations UV sans dépasser 45 mn. Les échantillons prélevés sont centrifugés avant leur analyse spectrophotométrique à 643 nm.

L'influence des paramètres tels que la concentration en catalyseur, le pH de la solution de l'AG25 a été mis en évidence sur la photocatalyse. Le pH a été ajusté en utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) concentrés.

II.1.6.2 Décharge directe

Nous avons traité une solution de 75 μM de l'AG25 par plasma Glidarc à un temps de traitement t^* égale à 30 secondes, ce que nous considérons comme une sensibilisation des molécules. Une fois le traitement par Glidarc terminé, comprenant également les réactions de post-décharge (TPDR), les échantillons sont centrifugés et analysés par spectrophotométrie.

II.1.6.3 Etude du phénomène Post décharge

Le phénomène post-décharge est l'auto-évolution de la solution traitée préalablement par effluage électrique (plasma-Glidarc). La solution subit l'effet des espèces plasmagènes ayant diffusé au cours du traitement, alors que la décharge est arrêtée. Il est important de signaler qu'aucune énergie ou irradiation ou même un réactif ne sont ajoutés au cours de la post-décharge.

Le processus expérimental que nous avons adopté est comme suit : nous avons traité la solution de colorant AG25 par plasma Glidarc dans les mêmes conditions opératoires précédentes et à seulement 30 secondes, l'évolution de la post décharge hors plasma est étudiée à différents temps de post décharge (TPDR) allant de 1 heure, 2H,3H,4H,5H, 24H et 48 H. A la fin de chaque traitement, nous avons suivi la décoloration.

II.1.6.4 Eau activée par plasma (PAW)

Une technique originale impliquant le traitement de l'eau par plasma froid a récemment été proposée par un groupe multidisciplinaire rassemblant des microbiologistes, des électrochimistes et d'autres scientifiques.

Le principe repose sur le traitement plasmagène d'une eau distillée, elle se charge ainsi des espèces réactives grâce au phénomène de diffusion « du panache vers la cible aqueuse ». L'eau activée par plasma et qu'on appellera PAW (son nom anglais plasma activated water) est mise en contact avec la solution contenant le polluant.

Nous allons appliquer cette eau activée pour le traitement de colorant AG25.

II.1.6.5 Couplage photocatalyseur/ plasma GAD

Pour évaluer l'efficacité des traitement de l'AG25, nous avons procédé à un traitement plasmacatalytique entre les photocatalyseurs TiO_2 , ZnO et $\text{nano-AlFe}_2\text{O}_4$ avec et sans UV et le plasma-Glidarc.

Résultats et discussion

II.2. Traitement du AG25 par photolyse et photocatalyse

II.2.1.1 Étude de la décoloration du AG25 par photolyse

Il est possible d'appliquer la photolyse directe au traitement des eaux et des effluents, sans addition de réactif chimique. Nous remarquons que l'irradiation UV n'a aucun effet sur les solutions de AG25.

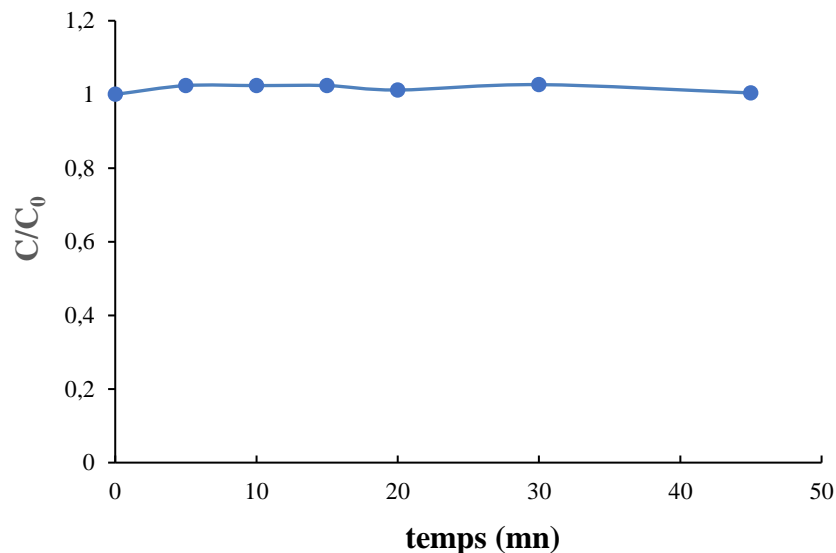


Figure II.7. Traitement par photolyse de l'AG25

II.2.1.2 Etude de la décoloration de l'AG25 par photocatalyse

II.2.1.2.1 Photocatalyse : nano- AlFe_2O_4 /UV

➤ Etude de l'équilibre de l'adsorption

L'une des principales étapes du traitement photocatalytique est l'adsorption des différentes espèces à la surface du photocatalyseur ($\text{nano-AlFe}_2\text{O}_4$). Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après une période d'équilibre de 5, 15, 20, 30 et 45 mn à pH naturel (5.5) et à la température ambiante. La même quantité d'adsorbant $\text{nano-AlFe}_2\text{O}_4$ ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$) a été ajoutée à 30 mL de différentes solutions aqueuses de AG25, avant d'être agitées

magnétiquement à température ambiante. Pour chaque échantillon l'absorbance est mesurée à 643 nm, permettant d'en déduire le temps d'équilibre d'adsorption.

La figure II.8 montre que le temps d'équilibre est atteint en 30 mn, ce temps a été supposé suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations.

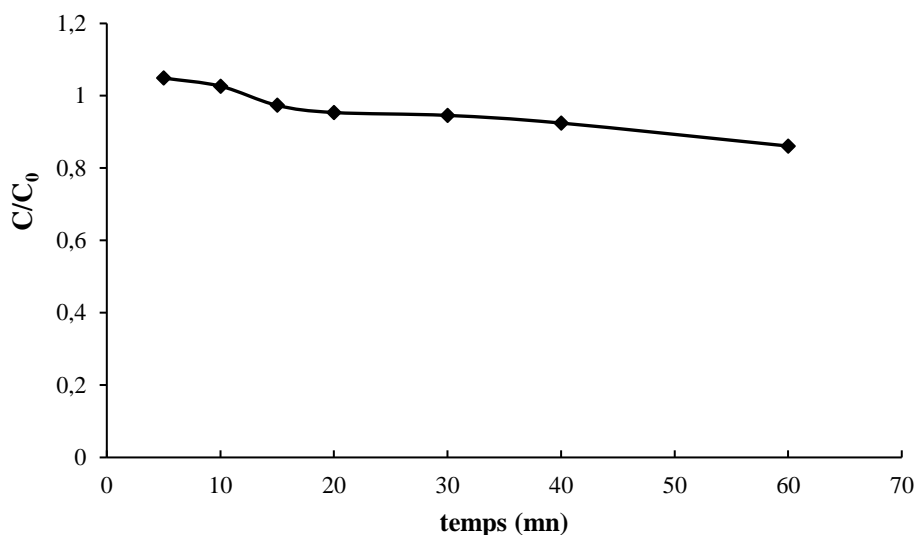


Figure II.8. Courbe de l'équilibre d'adsorption

➤ Étude de l'adsorption en fonction de la dose et du pH

L'influence de l'effet de la dose des nano- AlFe_2O_4 sur le l'adsorption du colorant AG25 a été testée ensuite à différents pH, Les deux opérations ont été faites aussi bien sous irradiation UV que dans l'obscurité.

Ces tests ont été réalisés à des différents pH car ce dernier joue un rôle important dans la photocatalyse et dans plusieurs processus de dépollution. Beaucoup d'études ont montré que c'est un facteur important pour l'élimination des composés organiques cationiques et anioniques.

L'optimisation pour trouver le pH adéquat qui donne le meilleur taux de décoloration a été faite comme suit pour les différents tests :

- Dans une série de béchers, on met 30 ml de solution mère AG25 à 75 μmol puis on ajoute différentes masses de nano- AlFe_2O_4 de (0.2 ; 0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2 et 3 g.L^{-1}). Les expériences ont été effectuées dans une gamme de pH de 2 jusqu'au 10. Le pH a été ajusté par addition d'une solution aqueuse de (HCl) ou de (NaOH) à l'aide d'un pH-mètre HANNA 211.

- Les solutions obtenues sont agitées magnétiquement dans le noir pendant 30 mn et sous les rayons UV pendant un temps déterminé (30 mn), puis on les passe dans la centrifugeuse à 6000 RPM pendant 5 mn et on analyse par spectrophotométrie (643 nm).

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

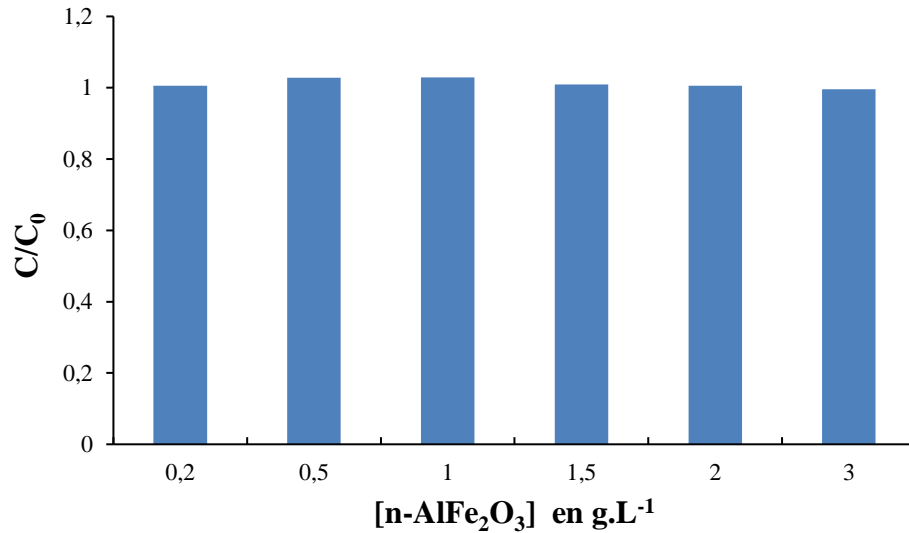


Figure II.9. Effets de la dose du nano-AlFe₂O₄ sur l'adsorption du AG25

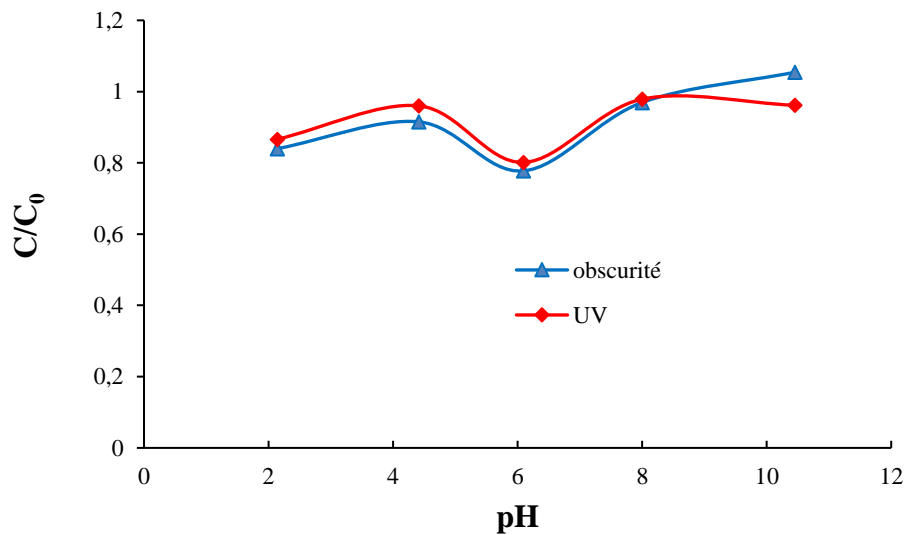


Figure II.10 : Effet de pH sur l'adsorption du AG25

On constate d'après les figures les remarques suivantes :

- L'effet de différentes masses de nano-AlFe₂O₄ sur la décoloration du colorant AG25 donne un taux de décoloration faible pour toutes les doses (atteint 17,6 % avec 2 g.L⁻¹ de nano-AlFe₂O₄).

- ☞ L'effet du pH sur le traitement de l'AG25 en présence des nano- AlFe_2O_4 sous irradiation ultraviolette donne des taux aussi faibles que les expériences sur l'adsorption (obscurité).

II.2.1.2.2 Photocatalyse : TiO_2/UV

➤ Etude de l'équilibre de l'adsorption

La figure II.11 montre que le temps d'équilibre est atteint en 30 mn, ce temps a été supposé suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations.

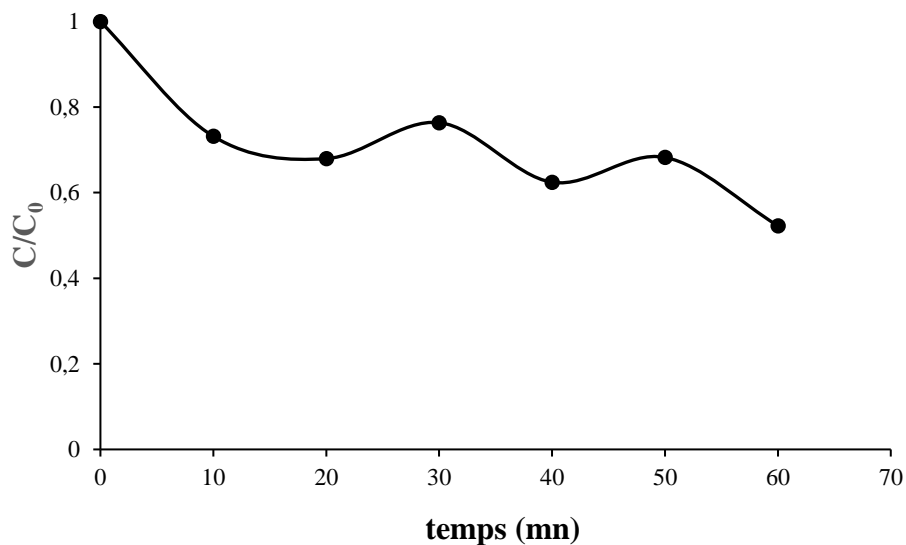


Figure II.11 Courbe d'équilibre d'adsorption

➤ Etude de l'adsorption en fonction de la dose du TiO_2

La dose du TiO_2 est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de dégradation. On prend 30 ml de solution de AG25 à concentration $75\mu\text{mol}$ pour chaque échantillon que nous plaçons sous agitation 30 mn à l'obscurité en présence de 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 et 3 g/L de TiO_2 , ils sont ensuite exposés à la lampe UV sous agitation également pendant 45 mn. Après centrifugation, les solutions sont analysées.

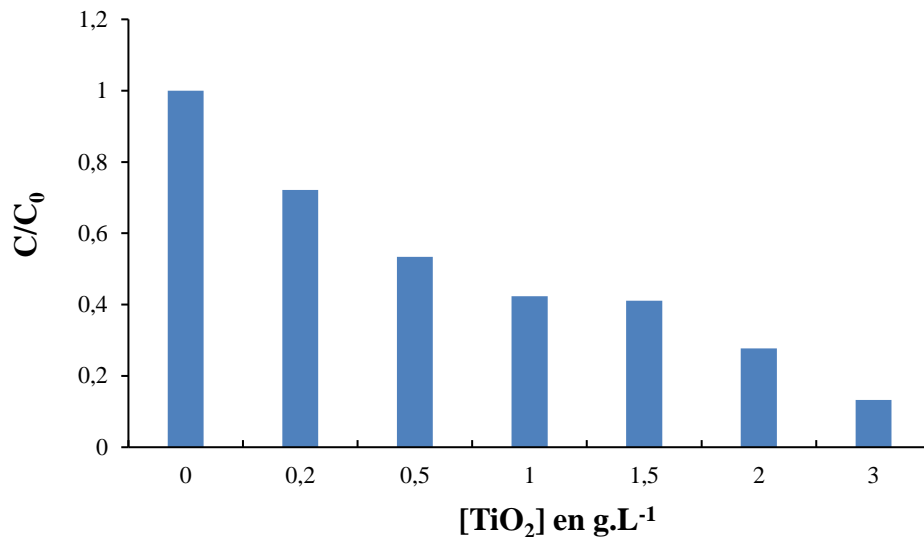


Figure II.12. Effets de la dose de TiO₂ sur l'adsorption du AG25

Les résultats dans la figure II.12, nous a permis de constater qu'au fur et à mesure que la concentration de TiO₂ augmente, l'absorbance diminue jusqu'à [TiO₂] = 3 g.L⁻¹, dépassée cette valeur, l'absorbance tend à réaugmenter. Il s'agit de l'effet écran dû à l'opacité de la solution causée par la suspension de TiO₂ dans la -solution de colorant. Le rayonnement UV ne peut pas pénétrer dans la solution, donc pas d'excitation de la surface du semi-conducteur et par conséquent pas de production de radicaux hydroxyles.

La concentration de 3 g.L⁻¹ en TiO₂ sera utilisée pour les expériences de photocatalyse.

➤ **Effet de pH sur l'adsorption de l'AG25 en présence de TiO₂**

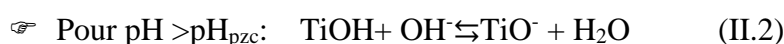
Le pH a une influence très importante sur la photocatalyse car il peut jouer sur différents paramètres dont les plus importants sont :

- Les charges de surface de TiO₂
- L'équilibre des réactions radicalaires
- La taille des agrégats

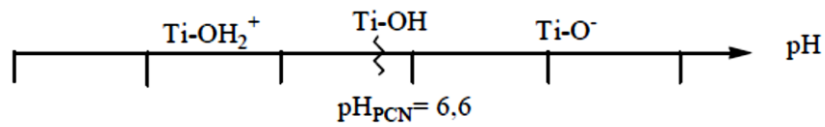
Le TiO₂ a un pH de point de charge zéro (pH_{pzc}) c.à.d. le pH auquel la charge de surface est nulle et qui est pH_{pzc}= 6,6 pour le Degussa P25. Alors que pour des valeurs inférieures ou supérieures à ce pH_{pzc}, sa surface peut capter ou libérer des protons selon les Eq. (II.1) et (II.2).



pH < pH_{pzc}, c'est la forme cationique TiOH₂⁺ qui domine sur les autres.



pH > pH_{pzc}, c'est la forme anionique TiO⁻ qui domine sur les autres,



A de faibles valeurs de pH, la surface sera donc chargée positivement et aura une affinité importante pour les espèces chargées négativement tandis qu'à des pH élevés elle sera chargée négativement, donc les espèces chargées positivement s'adsorberont plus facilement. En revanche, la dégradation des espèces neutres n'ayant pas d'interaction électrostatique avec la surface du TiO₂ est peu sensible aux variations du pH.

Afin d'évaluer l'influence du pH sur le traitement photocatalytique du AG25 par TiO₂, nous avons mené une série d'expériences aux pH 2 ; 4,5 ; 6 ; 8 et 10 en ajustant par HCl et NaOH.

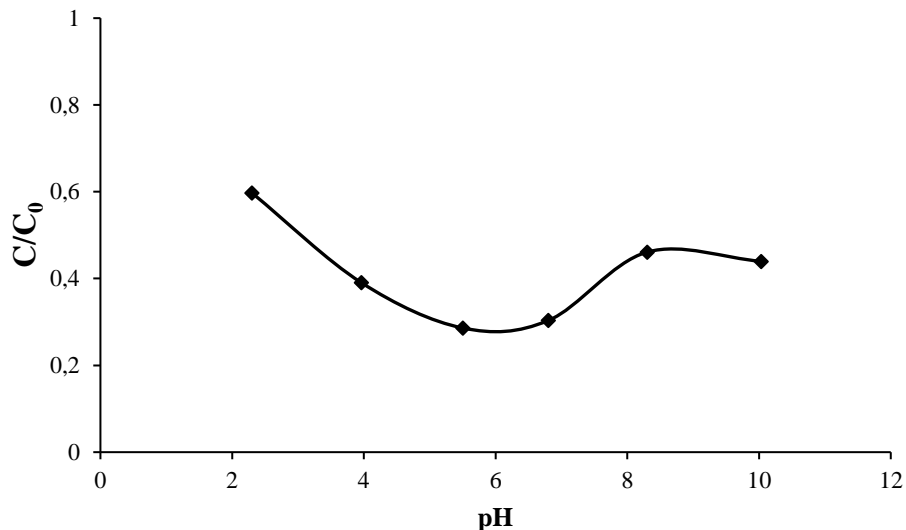


Figure II.13. Effet de pH sur la décoloration de l'AG25 par TiO₂/UV

La figure II.13 montre que le pH a un effet bénéfique sur le traitement du AG25 par TiO₂/UV, des taux d'élimination de 61,4, 70 et 71% ont été obtenus aux pH de 3, 6 et 5 respectivement. Hélas, nous ne pouvons interpréter ces résultats car les pH efficaces appartiennent à toute la gamme de pH. Il est à noter que l'effet du pH sur le processus de dégradation photocatalytique était très compliquée car trois mécanismes réactionnels pourraient se produire dans un processus de dégradation : l'attaque des radicaux hydroxyles, l'oxydation directe par les trous positifs et la réduction directe par les électrons au niveau de la bande de conduction [18].

➤ **Évolution de la concentration de l'AG25 en fonction de temps**

La figure II.14 représente l'évolution de la concentration de l'AG25 en fonction de temps par le traitement TiO₂/UV en présence de la concentration optimale de catalyseur

qui est égale à 3 g/L. Les résultats montrent une efficacité dans le traitement photocatalytique avec un taux de 85% pour 45 minutes de contact.

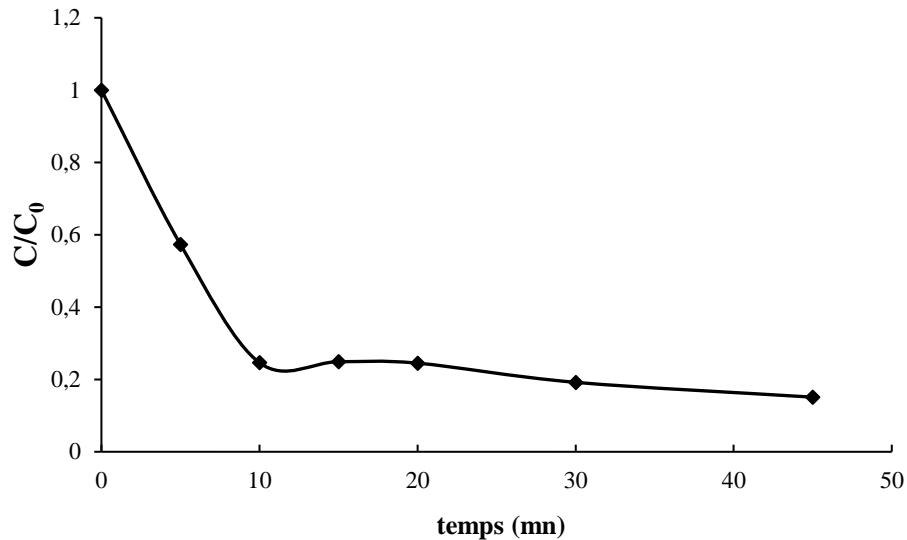
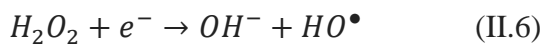
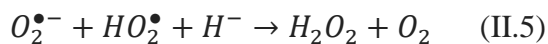
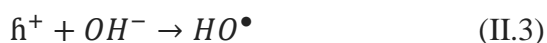
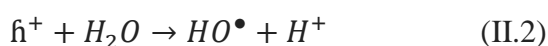
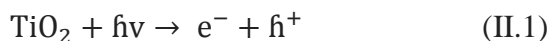


Figure II.14. Cinétique de l'adsorption de l'AG25 par le traitement TiO₂/UV ([TiO₂] = 3g/L)

Dans le système de photo-oxydation UV/TiO₂ deux voies de réactions sont prévues.

L'une concerne les réactions d'oxydation causées par les trous positifs conduisant à la formation de radicaux hydroxyles (II.1-II.3), l'autre concerne les réactions de réduction résultant du transfert d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction (II.4-II.6) [20]. À cela, s'ajoute, l'oxydation directe du polluant par les trous positifs et par les radicaux générés (II.7-II.8).



II.2.1.2.3 Photocatalyse : ZnO/UV

L'intérêt de ce travail est de tester l'effet d'un autre catalyseur ZnO sur l'adsorption du AG25 et dans les mêmes conditions opératoires précédentes que le nano-AlFe₂O₄ et TiO₂. Nous

avons suivi l'évolution de la concentration du AG25 en fonction de temps par le traitement ZnO/UV en présence de 3g/L de ZnO.

Les résultats de la figure II.15 montrent une bonne adsorption avec un taux de décoloration de 80% sous irradiation UV de 45 minutes.

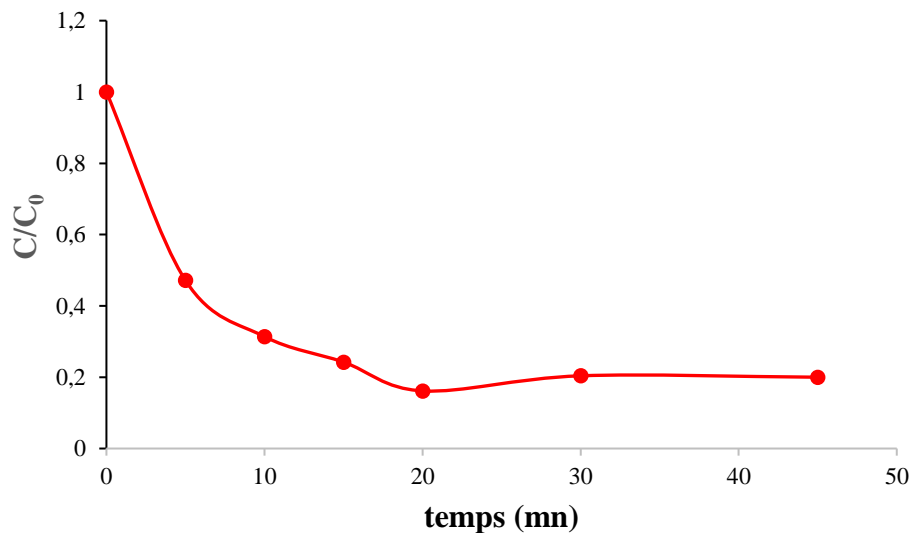


Figure II.15. Cinétique de l'adsorption de l'AG25 par le traitement ZnO/UV ([ZnO] = 3g/L)

Le ZnO présente une meilleure activité photocatalytique que le TiO₂ mais il présente l'inconvénient d'après la littérature d'être photocorrosif [19].

II.2.1.2.4 Mélange : semi-conducteurs-nano-ALFe₂O₄/UV

Les résultats obtenus après utilisation de nano-ALFe₂O₄/UV dans les conditions optimales ont donné moins de 20% de décoloration, nous avons donc décidé d'améliorer le traitement en utilisant un mélange de catalyseurs nano-ALFe₂O₄ avec TiO₂ ou bien ZnO.

A. Mélange : TiO₂/n-ALFe₂O₄/UV

Nous avons utilisé la concentration optimale du catalyseur (3g/L) en la partageant entre les matériaux (1,5 g/l/1,5 g/l) Nous gardons la concentration du mélange à 3g/L. La figure II.16 montre clairement une excellente évolution du traitement avec le le mélange 50% :50%, qui nous a donné un taux de décoloration de 97%.

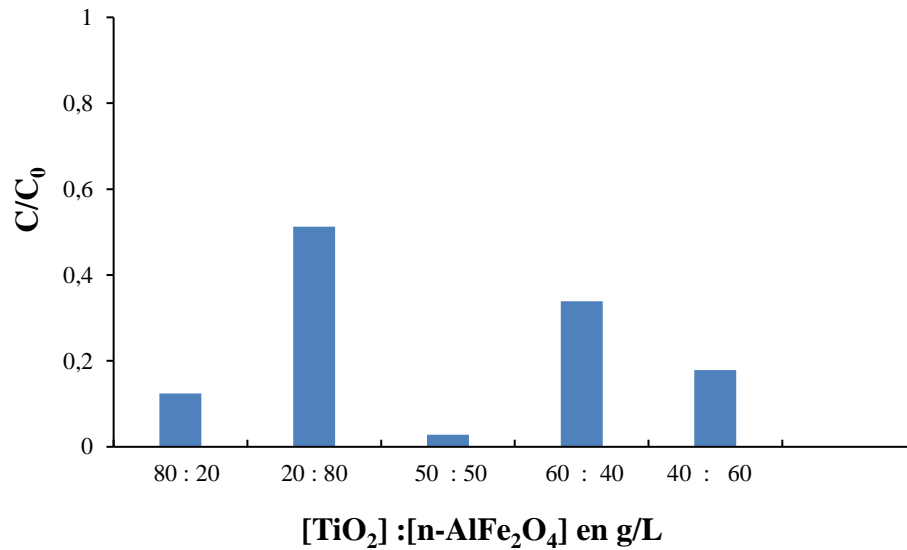


Figure II.16. Evolution de l'adsorption en fonction de la concentration du catalyseurs par le traitement TiO₂/n-AlFe₂O₄/UV ([TiO₂] + [n-AlFe₂O₄] = 3g/L, t_{UV} = 45mn)

Dans la figure II.17, nous avons présenté la cinétique de l'adsorption de l'AG25 par le traitement TiO₂/AlFe₂O₄/UV avec le meilleur pourcentage de catalyseur (50 : 50).

Nous remarquons que le taux de décoloration augmente progressivement avec le temps de traitement jusqu'à atteindre 97,4% en 45 minute.

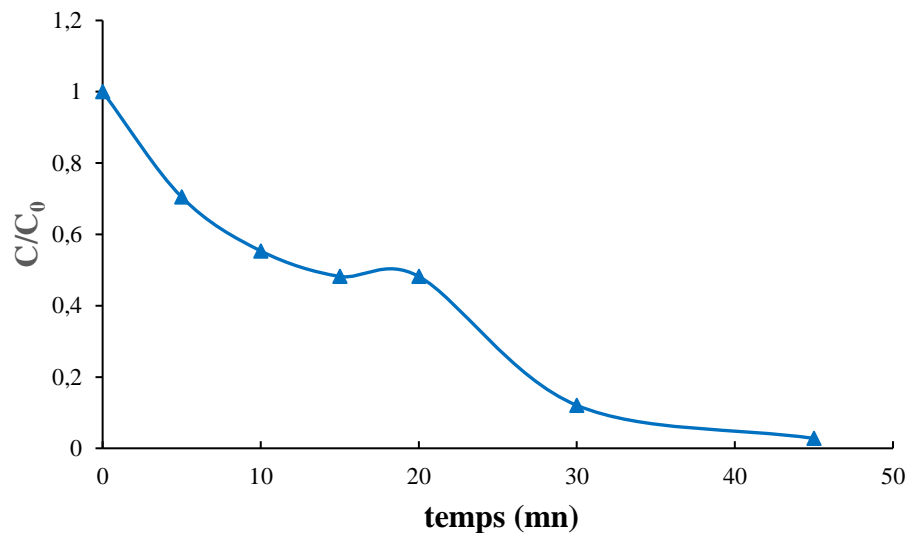


Figure II.17. Cinétique de l'adsorption du AG25 par le traitement TiO₂/n-AlFe₂O₄/UV ([TiO₂] : [n-AlFe₂O₄] = 50:50 (3g/L))

B. Mélange : ZnO/n-ALFe₂O₄/UV

A titre comparatif, nous avons testé le mélange ZnO/ nano-ALFe₂O₄/UV. Nous avons appliqué la même procédure que pour le premier mélange. Le mélange 60 :40 a donné des résultats probants jusqu'à 99%, après 45 min sous la lampe UV, ce taux était de 80,76% pour ZnO/UV seul. La décoloration est efficace pour plusieurs mélanges et quasiment totale pour le 50% :50%

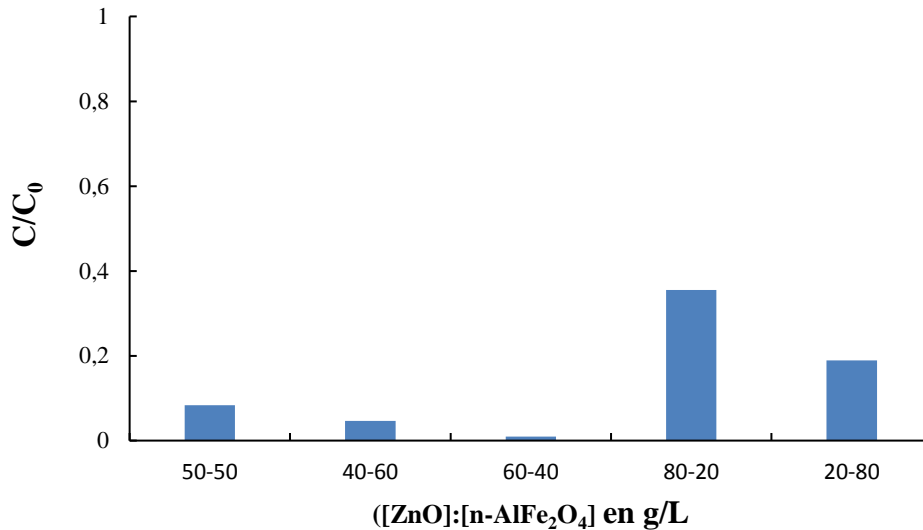


Figure II.18. Evolution de l'adsorption en fonction de la concentration du catalyseurs par le traitement ZnO/n-ALFe₂O₄/UV ([ZnO] +[n-ALFe₂O₄] = 3g/L, t_{UV} = 45mn)

Les résultats obtenus révèlent une efficacité avérée pour une concentration de [AG25] = 75 μM (48,8 g/l), pH_{naturel} = 5,5. Nous avons tenté d'optimiser le traitement par couplage de procédés photocatalyseur/UV/plasma-Glidarc. Nous avons réduit dans certains cas l'exposition à la lampe UV et dans d'autres la dose de photocatalyseur. Des investigations préliminaires ont permis de fixer les conditions opératoires.

II.3. Traitement plasmagène par Glidarc

Nous avons exprimé l'évolution du traitement plasmagène par la figure II.19, les résultats montrent que les solutions se décolorent dès le premier temps de décharge avec un abattement de la concentration de l'AG25 en fonction du temps post-décharge.

Après 30 secondes de décharge directe, les taux de décoloration obtenus sont :

- AG25/PAW : 23%
- AG25/GAD : 16,4%
- AG25/GAD/UV : 20,3%

Après 48 heures de post-décharge (TPDR) nous avons constaté les taux de décoloration suivants :

- AG25/PAW : 88,9%
- AG25/GAD : 89,7%
- AG25/GAD/UV : 86,8%

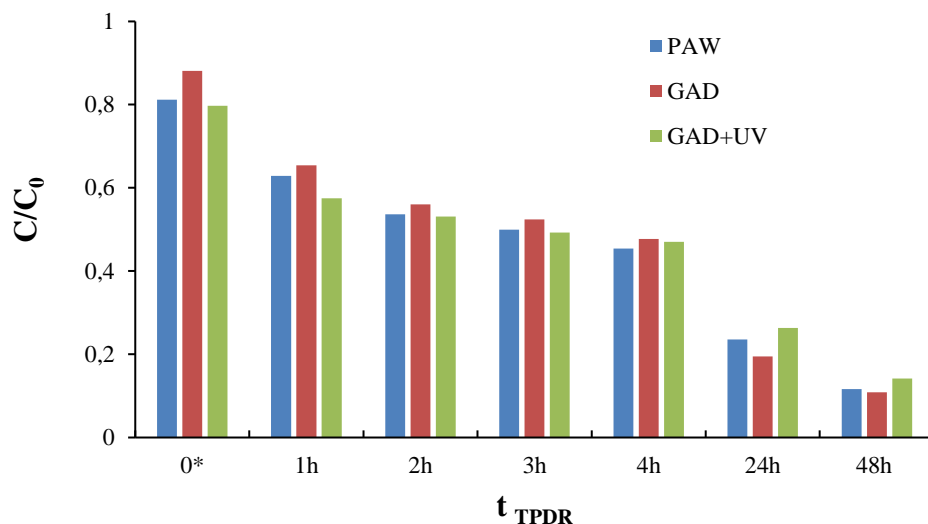
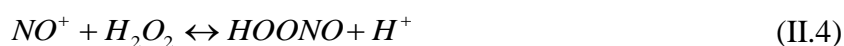


Figure II.19. Evolution de la décoloration de l'AG 25 traité par plasma en post décharge (t* = 30s, t_{UV} = 45mn).

Les résultats de décoloration montrent que le traitement plasmagène se poursuit malgré que la décharge soit éteinte, c'est le phénomène de post-décharge qui en est responsable grâce aux espèces oxydantes actives générées par la décharge ; certaines d'entre elles sont de durée de vie longue et sont responsables de réactions post-décharge temporelles (TPDR) qui se développent dans la phase liquide. Le peroxy-nitrite formé dans la décharge est désigné comme étant responsable des phénomènes de post-décharge au sein des solutions aqueuses. Cette espèce active présente de fortes propriétés oxydantes ($E^\circ(\text{ONO}_2\text{H}/\text{NO}_2) = 2,02 \text{ V/SHE}$). Le peroxy-nitrite pourrait se former selon les réactions suivantes [16] :



II.3.1 Traitement de l'AG25 par couplage plasma GAD/photocatalyse

Nous avons suivi l'évolution du traitement par couplage plasma GAD/photocatalyseur sans et avec l'UV. Les résultats sont illustrés dans les figures II.20, II.21, II.22 et II.23 en présence d'un seul catalyseur ou d'un mélange de deux catalyseurs. Nous avons maintenu les mêmes conditions opératoires.

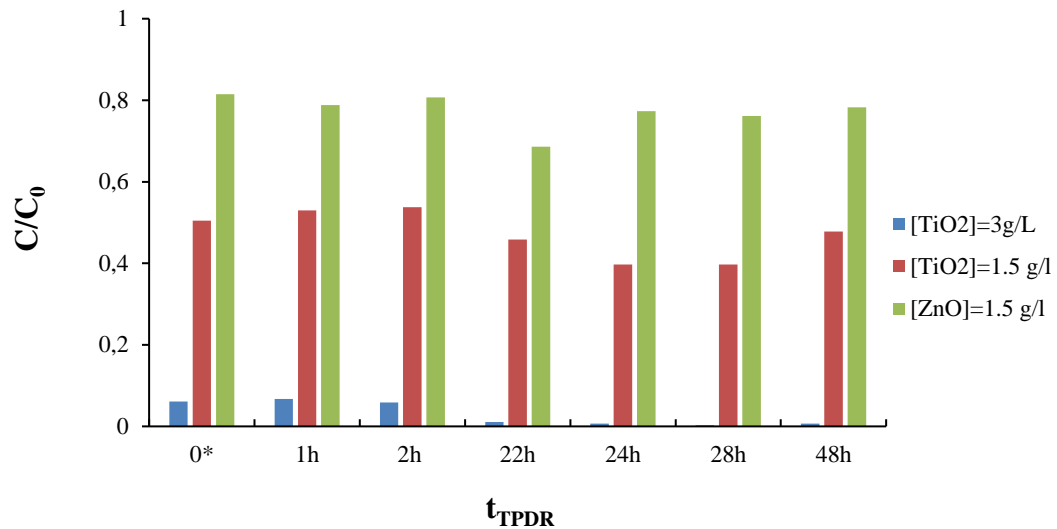


Figure II. 20. Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par le couplage GAD/catalyseur sans UV en post décharge. ($t^* = 30s$)

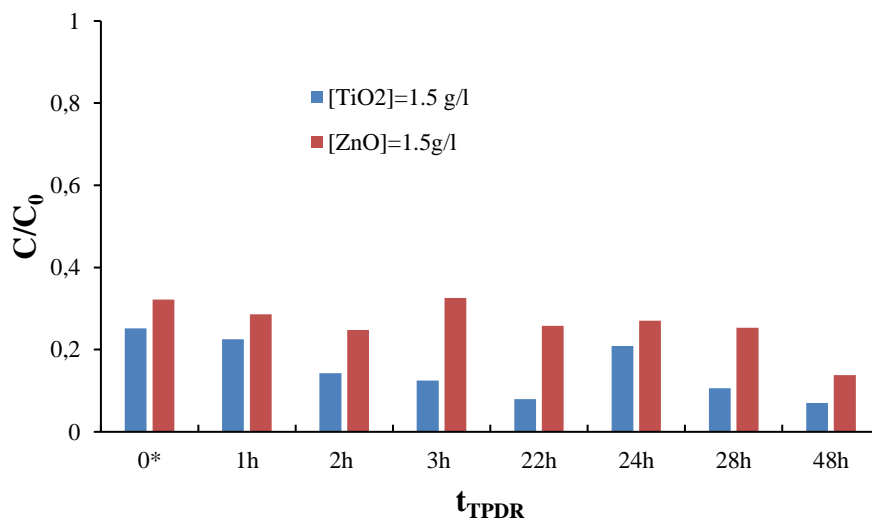


Figure II. 21. Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par e couplage GAD/photocatalyseur/UV en post décharge. ($t^* = 30s$, $t_{UV} = 45mn$)

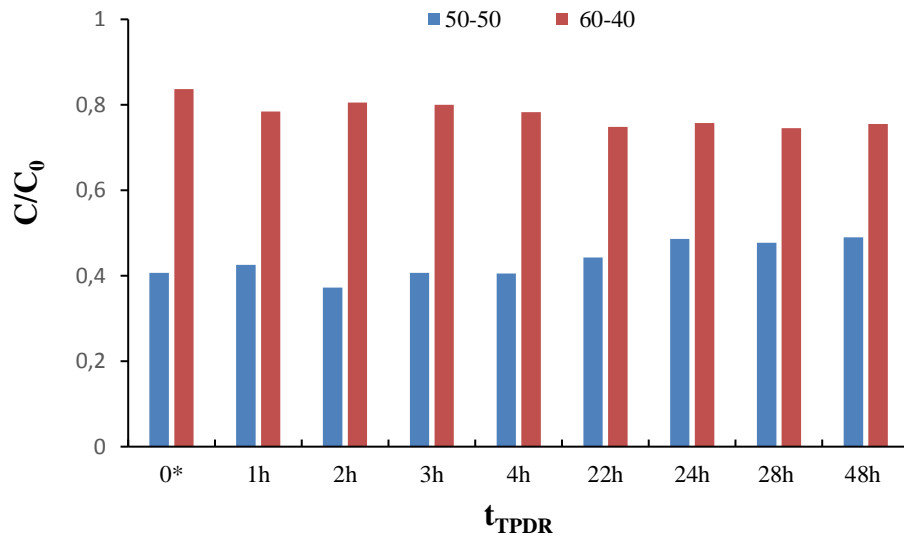


Figure II. 22. Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par e couplage
GAD/ catalyseur -nano-ALFe₂O₄ sans UV en post décharge
 ([TiO₂]:[n.ALFe₂O₄]=50:50 (3g/L), [ZnO]:[n.ALFe₂O₄]= 60:40 (1,5 g/L), t* =30s)

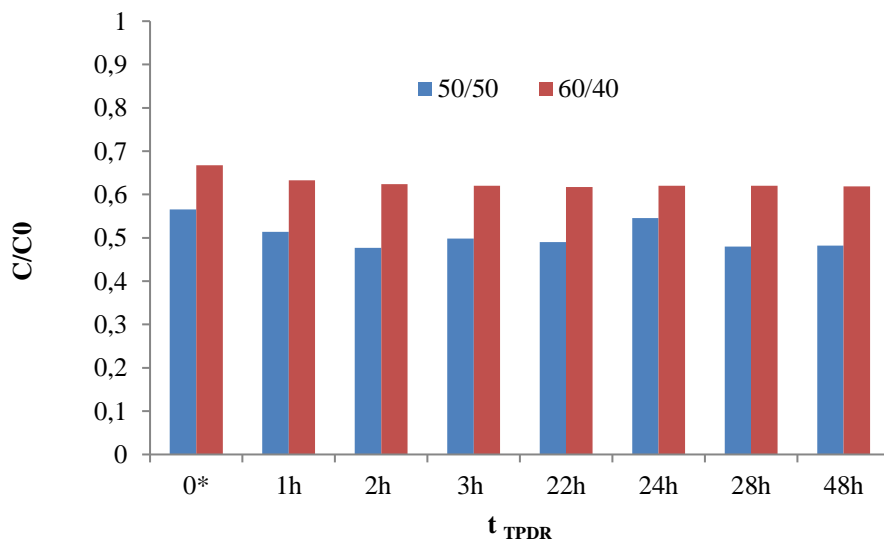


Figure II. 23 : Evolution de la décoloration de l'AG25 traité par le couplage
GAD/ catalyseur -nanoALFe₂O₄ /UV en post décharge.

([TiO₂]: [n.ALFe₂O₄]=50:50 (3g/L), [ZnO]:[n.ALFe₂O₄]= 60:40 (3g/L), t* =30s, t_{UV} = 5mn)
 Après 48 heures de TPDR, nous avons obtenu les taux de décoloration suivants :

- GAD/ TiO₂ /UV([TiO₂]=1.5 g/L): 93%
- GAD/ ZnO/UV ([ZnO] (1,5g/L): 86,2%
- GAD/ TiO₂ -nanoALFe₂O₄ (([TiO₂]:[n.ALFe₂O₄]=50:50 (3g/L)): 51%
- GAD/ TiO₂ -nanoALFe₂O₄ /UV (([TiO₂]:[n.ALFe₂O₄]=50:50 (3g/L)): 51,8%

- GAD/ ZnO -nanoAlFe₂O₄ ([ZnO]:[n.ALFe₂O₄]= 60:40 (3g/L)): 24,5%
- GAD/ ZnO -nanoAlFe₂O₄ /UV ([ZnO]:[n.ALFe₂O₄]= 60:40 (3g/L)): 38,1%

Les résultats montrent une bonne décoloration après un traitement par le couplage GAD/photocatalyseur utilisant un seul catalyseur (TiO₂ ou bien ZnO) par contre dans le cas du mélange : catalyseur et nano-ALFe₂O₄ nous avons trouvé des taux de décoloration insuffisants. L'efficacité du traitement de l'AG25 augmente en fonction de temps post-décharge dans tous les cas.

II.4. Etude comparative des différents traitements photocatalytiques de l'AG25

L'objectif fixé pour ce travail de recherche consiste à évaluer les performances des nanoparticules (nano-ALFe₂O₄ élaborées au laboratoire STEVA, TiO₂ et ZnO commerciaux).

Tableau II. 2 : Etude comparative de toutes les expériences

POA seul ou combiné (dec% : décoloration%)	Effet de la concentration du catalyseur sur l'AG25 [0,2 - 3]g/l	Quantité _{opt} de solide/30 ml
Photocatalyse (dec% (4.55% ;7,50%) (Soleil)	nano-ALFe ₂ O ₄ /soleil	nano-ALFe ₂ O ₄ = 0.09g
dec% (8,2% ; 17,6%)	nano-ALFe ₂ O ₄ /UV	nano-ALFe ₂ O ₄ = 0.06g (2 g/l)
dec% (31,01% ; 87%)	TiO ₂ /UV 3 g/l	TiO ₂ =0.09 g (3 g/l)
dec% (60,%)	TiO ₂ /UV	Masse de TiO ₂ =0.045 g (1,5 g/l)
dec% (80%)	ZnO/UV	Masse de ZnO = 0,045 g (1,5 g/l)
dec% (51,2% ; 97,42 %)	[nano-ALFe₂O₄ + TiO₂]/UV	Mélange 50% :50% m _{TiO₂} =0.045 g m _{nano-Al} = 0.045 g
dec% (65.19% ; 99.09%)	[nano- ALFe₂O₄ + ZnO]/UV	Mélange 60% ZnO 40% nano-ALFe₂O₄ M _{ZnO} =0.027 g (0,9 g/l) m _{nano-Al} = 0.018 g (0,6 g/l)
Traitement plasmagène Avec et sans couplage Rdec% (23% ; 88,94%) PAW Rdec% (16,46% ; 89,94%) GAD	GAD [AG 25] = 75µM	PAW : 88,94% en 48h GAD : 89,70% en 48h GAD+UV : 86,84% en 48h

Chapitre II : Partie expérimentale

Rdec% (25,95% ; 86,84%) GAD+UV		
Rdec% (93,77% ; 99,76%) Sans UV	TiO₂/GAD (3g/L)	99,76% en 28h sans UV
Rdec% (50,43% ; 63,37%) sans UV Rdec% (76,63% ; 92,62%) avec UV	TiO₂/GAD (1,5 g/L)	57,75% sans UV en 26h 92,62% avec UV en 22h
Rdec% (24,91% ; 27,83%) sans UV Rdec% (69,74% ; 87,21%) avec UV	ZnO/GAD 1,5g/L	27,83% sans UV en 48h 87,21% avec UV en 48h
Rdec% (54,82% ; 65,69%) sans UV Rdec% (76,63% ; 93,48%) avec UV	Mélange TiO ₂ (50% :50%) sur le GAD sans et avec UV 3g/L	65,69% sans UV en 2h 93,48% avec UV en 48h
Rdec% (22,83% ; 31,26%) sans UV Rdec% (38,01% ; 42,68%) avec UV	Mélange nano-AlFe ₂ O ₄ /ZnO/GAD (40% :60) 1,5g/L	31,26% sans UV en 24h 42,26% avec UV en 22h

Les résultats récapitulés dans le tableau II.2 font ressortir les traitements les plus efficaces obtenus pour la décoloration des solutions de l'AG25. Il s'agit de :

- [nano-AlFe₂O₄ + TiO₂]/UV (Mélange, 50% :50%) : 97,5%
- [nano- AlFe₂O₄ + ZnO]/UV (Mélange, 60% ZnO 40%: nano-AlFe₂O₄): 99,1%
- TiO₂/GAD (3g/L) : 99,76% sans UV en 28h de TPDR // TiO₂/UV (3 g/l) : 87%
- TiO₂/GAD 1,5 g/L : 92,62% avec UV en 22h de TPDR // TiO₂/UV (1,5 g/l) : 60%

Un effet de synergie apparait pour le couplage des nano-ferrites d'aluminium et les semi-conducteurs, de même que pour le couplage plasma-Glidarc et dioxyde de titane (TiO₂) avec ou sans irradiation ultraviolette.

Conclusion générale

La problématique des rejets liquides contaminés est un sujet d'actualité au niveau national et international. L'utilisation de composés réfractaires comme les colorants à l'échelle domestique ou industriel représente une des principales causes. La photocatalyse hétérogène compte parmi les procédés de dépollution capables d'y remédier. Elle appartient aux POA (Procédés d'Oxydation Avancée). Le travail de ce mémoire a pour objectif d'optimiser le traitement photocatalytique par l'élaboration de catalyseurs en réduisant les coûts et en procédant à des couplages de procédés de traitement.

Le travail réalisé dans le cadre de mon stage de fin d'études au laboratoire STEVA contribue à prendre en charge l'application de nanoparticules pour le traitement d'un colorant anthraquinonique, l'acide vert (AG25). Pour cela, deux catalyseurs commerciaux ont été utilisés : TiO₂-P25 et ZnO, également un troisième catalyseur synthétique des nano-ferrites d'aluminium, nano-AlFe₂O₄. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de la photocatalyse dépend de paramètres physiques, tels que la nature et la dose du catalyseur, le pH de la solution, et la concentration initiale du colorant.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude ;

- [nano-AlFe₂O₄ + TiO₂]/UV (Mélange, 50% :50%) : 97,5%
- [nano- AlFe₂O₄ + ZnO]/UV (Mélange, 60% ZnO 40%: nano-AlFe₂O₄): 99,1%
- TiO₂/GAD (3g/L) : 99,76% sans UV en 28h de TPDR // TiO₂/UV (3 g/l) : 87%
- TiO₂/GAD 1,5 g/L : 92,62% avec UV en 22h de TPDR // TiO₂/UV (1,5 g/l) : 60%

Un effet de synergie apparaît pour le couplage des nano-ferrites d'aluminium et les semi-conducteurs, de même que pour le couplage plasma-Glidarc et dioxyde de titane (TiO₂) avec ou sans irradiation ultraviolette.

L'étude de la photodégradation des trois catalyseurs TiO₂, ZnO et nano-AlFe₂O₄ en systèmes combinés ont montré des performances photocatalytiques prometteuses.

Comme perspectives, nous proposons l'identification des sous-produits d'oxydation en utilisant une méthode chromatographique, ce qui permettrait d'établir des mécanismes de dégradation.

Il serait intéressant de concevoir une chaîne de traitement comprenant des POA et des méthodes dites « classiques » et d'utiliser en plus de la lampe UV, le rayonnement solaire, le choix dépendra du contexte expérimental.

Références

- [1] Ben Mensour.H, Boughzala.O, Dridi.D, Barillier.D, Chekir.L, Mosrati.R, les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, revue des sciences de l'eau, 24, 2018.
- [2] Bebamraoui.F, élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magistère, université Ferhat Abbas Sétif, 2014
- [3] Samiha Hammami. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Sciences de l'environnement. Université de Marnela Vallée, 2008.
- [4] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [5] Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement
- [6] Zollinger H., Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2ndEd, VCH,
- [7] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 (1999) 115-129.
- [8] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 81 (1994) 199-203.
- [9] Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar,C.A., Luna, R.A., Montalvo, C. Photocatalytic degradation of paracetamol : intermediate and total reaction mechanism. Université de San Luis Potosi,2012.
- [10] Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique etmodélisation., université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).
- [11] Abdelmalek F., Gharbia S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L., Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet RedNylosan F3 GL and industrial waste, Water Res. 38 (2004) 2339–2347.
- [12] Burlica R., Kirkpatrick M.J., Locke B.R., Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, J. Electros.64 (2006)

- [13] Abdelmalek, F. Plasma chimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques. Université de Mostaganem, 2003.
- [14] Kumar, M., Singh, J., Singh, S., Singh, H., Monir, K., & Singh, H. (2019). Review on magnetic nano ferrites and their composites as an alternative in Waste Water Treatment: Synthesis, modifications and applications. Environmental Science: Water Research & Technology.
- [15] E. C. Snelling, Soft Ferrites Properties and Applications, IliffeBook Ltd., London (1969).
- [16]. Mohapatra, M., &Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review. International Journal of Engineering, Science and Technology, 2(8).
- [17] Zouaghi, R., Zertal, A., David, B., Guittonneau S. Photocatalytic degradation monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solarirradiation. Journal of Water Science. 2007, 20(2), 163-172.
- [18] Ma, J., YANG, M., SUN, Y., LI, C., LI, Q., GAO, F, CHEN, J. (2014). Fabrication of Ag/TiO₂ nanotube array with enhanced photo-catalytic degradation of aqueous organic pollutant. Physica E : Low-dimensional systems and nanostructures, 58, 24-29.
- [19] NADJET HADJ SALAH. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de cotutelle entre l'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine (2006).