



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : **Chimie Appliquée**

Dégradation d'un polluant organique par la photocatalyse hétérogène

Réalisé par :

M^{elle} BENDELLA Hadjira

M^{elle} DERKAOUI Yasmine

Dirigé par :

M^{me} BESSAHA H.

Devant le jury :

Président : Pr. BOURAADA M. FSEI –Université de Mostaganem

Examineur : Dr. BELHALFAOUI F. FSEI –Université de Mostaganem

Année Universitaire 2020-2021

Résumé

Dans ce travail, un photo-catalyseur de type hydroxydes doubles lamellaires à base de magnésium et du fer dopé par différentes teneurs de dioxyde de titane TiO_2 a été préparé par co-précipitation. L'efficacité photo-catalytique du matériau a été évaluée dans la dégradation d'un polluant organique, la rhodamine b (un colorant cationique) sous les rayons solaires.

Les résultats de l'étude de l'effet du dopage sur l'efficacité photo-catalytique montrent que le matériau $\text{MgFe/TiO}_2\text{-5\%}$ a le taux de décoloration le plus élevée où l'élimination de la rhodamine B est de 95,21% après 45 min d'exposition au rayon solaire. .

Le matériau $\text{MgFe/TiO}_2\text{-5\%}$ a montré une bonne stabilité photo catalytique testée dans la décoloration de la rhodamine b sous les rayons solaires après cinq (05) utilisations.

Mots Clés: Photo-catalyseur; $\text{MgFe/TiO}_2\text{-5\%}$; dopage; rayons solaires; Rhodamine B; photo-catalyse hétérogène.

Dédicace

Avec l'aide de dieu tout puissant, nous avons pu achever ce
modeste travail que je dédie :

A mes chères et aimables parents pour toute l'aide qu'ils m'ont
procuré, pour leur amour, leur patience et leur soutien durant des
années d'études.

A mon très cher grand père que j'aime profondément.

A mes chers frères et ma très chère sœur.

A toute ma famille, mes oncles et mes tantes.

A ma chère camarade Yasmine.

A tous mes professeurs.

A tous la promotion de chimie appliquée.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près.

Hadjira.

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier le fruit de mes années d'études à :

Mes très chers parents, ceux qui attendent ma réussite avec
impatience.

Toi Hadjira ma chère camarade.

Mes très chères sœurs Sabrina, Waffa et Asma.

Mes camarades depuis ma première année de l'université.

Mes professeurs de l'université qui doivent voir dans ce travail la
fierté d'un savoir bien acquis.

Yasmine.

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions Dieu qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'études.

Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein du laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM) de la faculté des sciences et de technologie de l'université de Mostaganem.

C'est pour nous un honneur et un privilège de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre encadreur madame **BESSAHA Hassiba**, maître de conférences et membre du laboratoire LVM à l'Université de Mostaganem, nous la remercions très sincèrement pour avoir dirigé ce mémoire, ce fut un grand plaisir de travailler avec elle. Nous la remercions de nous avoir fait confiance, pour son soutien ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes. Nous la remercions également pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements. Merci pour votre gentillesse et merci pour tout.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mr. BOURAADA** d'avoir accepté de présider le jury et à **Mr. BELHALFAOUI** d'être l'examineur de ce modeste travail.

Nos sincères remerciements et gratitude à tous les professeurs de l'université de Mostaganem qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nos vifs remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire LVM pour leur aide et sympathie.

Enfin nous remercions tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

Chapitre I : La pollution des eaux

I.1. Introduction :.....	3
I.2. Définition de la pollution de l'eau :.....	3
I.3. Classification de la pollution :.....	3
I.3.1. Classification selon le type de polluant :.....	3
I.3.1.1. La pollution chimique :.....	3
I.3.1.2. La pollution microbiologique :.....	4
I.3.1.3. La pollution organique :.....	4
I.3.1.4. La pollution physique :.....	4
I.3.2. Classification selon l'origine de la pollution :.....	4
I.3.2.1. La pollution urbaine :.....	4
I.3.2.2. La pollution agricole :.....	5
I.3.2.3. La pollution industrielle :.....	5
I.4. Les substrats polluants :.....	5
I.4.1. Selon le procédé de purification :.....	5
I.4.1.1. Matières décantables ou flottantes :.....	5
I.4.1.2. Matière fines en suspension :.....	5
I.4.1.3. Matières colloïdales :.....	5
I.4.1.4. Matières solubles :.....	6
I.4.2. Selon leurs biodégradabilités :.....	6
I.4.2.1. Matières biodégradables :.....	6
I.4.2.2. Matières non biodégradables:.....	6

I.6. La pollution par les colorants :.....	6
I.6.1. La molécule d'un colorant :.....	7
I.6.2. Classification des colorants :.....	7
I.6.2.1. Selon la nature de son groupe auxochrome :.....	8
I.6.2.2. Selon la nature de son groupe chromophore :.....	8
I.6.3. Toxicités des colorants :.....	9

chapitre II : Méthodes de traitement des eaux

II.1. Introduction :.....	11
II.2. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux :.....	11
II.2.1. Procédés physiques :.....	11
II.2.1.1. Adsorption :.....	11
II.2.1.2. Les technologies membranaires :.....	11
II.2.1.3. Échanges d'ions :.....	12
II.2.2. Les procédés biologiques :.....	12
II.2.3. Les procédés physico-chimiques :.....	12
II.2.3.1. Les méthodes de récupération :.....	12
II.2.3.2. Les méthodes d'oxydation classique :.....	13
II.2.4. Comparaison des procédés classiques de traitement :.....	13
II.3. Les procédés d'oxydation avancés :.....	14
II.3.1. Les principaux POA non photochimiques :.....	15
II.3.1.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène :.....	15
II.3.1.2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique :.....	16
II.3.1.3. Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques :.....	16
II.3.2. Les principaux POA photochimique :.....	16
II.3.2.1. Photolyse directe (UV, Visible et Solaire) :.....	16
II.3.2.2. La photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂):.....	17
II.3.2.3. La photolyse de l'ozone (O ₃ /UV):.....	17
II.3.2.4. La photo-peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV) :.....	17
II.3.2.5. Réaction photo-fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) :.....	17
II.3.2.6. La sono-photocatalyse :.....	18
II.3.3. La photocatalyse hétérogène :.....	18

II.3.3.1. Définition :	18
II.3.3.2. Aspect cinétique :	18
II.3.3.3. Principe :	19
II.3.3.4. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène :	21
II.3.3.5. Modèle de Langmuir-Hinshelwood :	22
II.3.3.6. Applications de la photocatalyse hétérogène :	23
II.3.3.7. Les photocatalyseurs :	23
II.3.3.8. Amélioration et modification des photocatalyseurs :	24
II.3.4. Comparaison des procédés d'oxydation avancés :	26

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires HDLs

III.1. Introduction:	27
III.2. Historique :	27
III.3. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires :	27
III.4. Nature des cations MII et MIII :	28
III.5. Nature des anions interlamellaires :	29
III.6. Méthodes de synthèse des HDL :	30
III.6.1. Les voies directes :	30
III.6.1.1. Co-précipitation directe :	30
III.6.1.2. Méthode de Sel+Oxyde :	30
III.6.1.3. Méthode de Sol – Gel :	30
III.6.1.4. La méthode Urée :	31
III.6.2. Les voies indirectes :	31
III.6.2.1. Echange anionique :	31
III.6.2.2. Reconstruction :	31
III.6.2.3. Synthèse hydrothermale :	32
III.7. Propriétés des HDL calcinés :	32
III.8. Applications des HDL :	33
III.8.1. Applications des HDL en environnement et en agriculture :	33
III.8.2. Applications pharmaceutiques :	33
III.8.3. Applications en catalyse hétérogène :	33

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO₂

IV.1. Introduction :	35
IV.2. Synthèse du matériau MgFe-TiO ₂ /500°C :	35
IV.2.1. Produits utilisés :	35
IV.2.2. Synthèse:	35
IV.3. Le colorant étudié « Rhodamine B» :	37
IV.3.1. Définition:	37
IV.3.2. Utilisation:	37
IV.3.3. Toxicité:	38
IV.4. Détermination de la longueur d'onde maximal et établissement de la courbe d'étalonnage :	38
IV.5. La photolyse directe de la rhodamine B :	39
IV.6. Effet de la dose du dopage :	40
IV.7. L'adsorption de la rhodamine B à l'obscurité :	42
IV.8. Photo-décoloration et photo-dégradation de la rhodamine B par MgFe/TiO ₂ -5% :	43
IV.8.1. Optimisation de la dose du semi-conducteur :	43
IV.8.2. Effet de la concentration initiale du substrat Rh B :	45
IV.8.3. Modalisation de la cinétique de la photo-dégradation :	46
IV.8.4. Effet du volume de la solution :	49
IV.8.5. Etude de la dégradation de la rhodamine B :	50
IV.8.6. Effet de scavenger :	51
IV.8.7. Réutilisation :	52
CONCLUSION GENERALE	54

Liste des tableaux

Chapitre I

Les tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupement chromophores et auxochromes.	7
Tableau I.2	Les principaux colorants classés selon leurs groupements chromophores.	8

Chapitre II

Les tableaux	Titre	Page
Tableau II.1	Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux.	14
Tableau II.2	Différents procédés d'oxydation.	15
Tableau II.3	Comparaison des procédés d'oxydation.	26

Chapitre III

Les tableaux	Titre	Page
Tableau III.1	Rayons ioniques de cation utilisés pour l'élaboration de matériaux de type HDL.	29

Chapitre IV

Les tableaux	Titre	Page
Tableau IV.1	Caractéristiques physico-chimiques de la rhodamine B.	37
Tableau IV.2	Les valeurs d'absorbances des solutions étalons de la Rh B.	38
Tableau IV.3	La variation du taux de décoloration du colorant Rh B en fonction de la masse du photo-catalyseur.	44
Tableau IV.4	Les paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre.	47

Liste des figures

Chapitre II

Les figures	Titre	Page
Figure II.1	Schéma présentant le principe de la photo-catalyse hétérogène.	19

Chapitre III

Les figures	Titre	Page
Figure III.1	Structure des HDLs.	28
Figure III.2	Principe de la reconstruction (effet de mémoire).	32

Chapitre IV

Les figures	Titre	Page
Figure IV.1	Organigramme de synthèse du matériau MgFe-TiO ₂ /500°C.	36
Figure IV.2	La droite d'étalonnage de la rhodamine B.	39
Figure IV.3	Cinétique de décoloration de la rhodamine B par la photolyse directe.	40
Figure IV.4	Taux décoloration en fonction du pourcentage de dopage.	41
Figure IV.5	La cinétique de l'absorption de colorant Rh B sur le photo-catalyseur MgFe/TiO ₂ -5% à l'ombre.	42
Figure IV.6	Évolution de la décoloration de la rhodamine B en fonction de la dose (g/l) du matériau MgFe/TiO ₂ -5%.	44
Figure IV.7	Cinétique de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B à différentes concentrations initiales par MgFe/TiO ₂ -5%.	45
Figure IV.8	Modèle cinétique du pseudo premier ordre de la photo-dégradation de la Rh B.	47
Figure IV.9	Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la	48

	photo-décoloration de la rhodamine B par le matériau MgFe/TiO ₂ -5%.	
Figure IV.10	Taux décoloration de la rhodamine B à trois temps différents en fonction de la hauteur de la solution.	49
Figure IV.11	Evolution spectrale d' UV -Visible de la rhodamine B à 10 mg/l traité par le système MgFe/TiO ₂ -5% / rayon de solaire.	50
Figure IV.12	L'effet des scavengers sur la dégradation photocatalytique du Rh B en présence de MgFe/TiO ₂ -5%.	51
Figure IV.13	Étude de la stabilité photocatalytique de MgFe-TiO ₂ 5% pour cinq utilisations.	52

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les rejets domestiques et industriels sont souvent chargés en polluants peu ou non biodégradable. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une réglementation de plus en plus stricte s'est progressivement mise en place au fil des années. Pour remédier aux effets nuisibles des contaminants, d'importants efforts ont été portés vers le traitement et la dépollution des effluents par la mise en place des techniques convenables et adaptées avant de les rejeter dans le milieu naturel.

Par exemple, les eaux issues de l'industrie de textile sont chargées en colorants synthétiques appartenant aux différentes classes. Une estimation récente indique qu'environ 20 % des matières colorantes utilisées sont perdues pendant les opérations de productions et de teintures dans les rejets industriels [1]. Cette énorme quantité de colorant s'est retrouvée sans doute dans l'atmosphère et principalement dans le milieu aqueux à cause de leur forte solubilité dans les eaux. Ils sont caractérisés par leurs effets toxiques et carcinogènes même à des faibles doses. De plus, leurs molécules résistent à la dégradation par les procédés classiques, tel que le traitement biologique, en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence d'un ou plusieurs cycles aromatiques.

De nouvelles technologies, appelées les procédés d'oxydation avancés (POA), sont apparues afin de dégrader les polluants réfractaires. Elles sont basées sur la production in situ des espèces radicalaires dotées d'un pouvoir oxydant élevé. Ces espèces sont très réactives et non sélectives comme le radical hydroxyle, capables d'oxyder voir minéraliser les contaminants organiques récalcitrants.

La photo-catalyse hétérogène est une technique parmi les POA et qui a déjà démontré sa capacité et son efficacité à traiter un grand nombre de composés toxiques, comme les colorants, dans l'eau de façon économique et propre. Elle utilise une source d'énergie renouvelable (rayon solaire) et des matériaux type semi-conducteurs à coût limité.

Notre travail, une modeste contribution à la recherche, porte sur la préparation d'un photo-catalyseur de type hydroxydes doubles lamellaires à base de magnésium et du fer (appelé MgFe) dopé par différents teneurs de dioxyde de titane « TiO₂ » commercial P25. L'efficacité

Introduction générale

photo-catalytique sous les rayons solaires du matériau synthétisé a été testée dans l'oxydation d'un colorant cationique qui est la rhodamine B sous un flux photonique gratuit (soleil).

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Le premier chapitre aborde la pollution des eaux, le deuxième chapitre traite les généralités sur les différentes méthodes de traitement des eaux (conventionnelles et les procédés d'oxydation avancée), le troisième présente un aperçu bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), le quatrième chapitre porte sur la synthèse et les résultats de l'application du matériau à la photo-dégradation de la rhodamine B et en fin une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I

Chapitre I : La pollution des eaux

I.1. Introduction :

L'eau est un élément précieux qui assure tous les processus physiologiques chez les animaux, les végétaux et l'être humain. Son abondance presque gratuite et sa propriété remarquable de dissoudre une large gamme de produits chimiques, la rend de plus en plus utilisable par les différents secteurs industriels. Par conséquent, d'énormes effluents sont générés et chargés de plusieurs contaminants, ce qui a provoqué la dégradation de la qualité des eaux naturelles ainsi la perturbation de l'écosystème aquatique en particulier.

I.2. Définition de la pollution de l'eau :

La pollution de l'eau est une dégradation de sa qualité par diverses formes physique, chimique et biologique, elle est provoquée par l'homme et ses activités (pollution domestique, urbaine, industrielle et agricole). Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune. La pollution concerne aussi bien les eaux superficielles (fleuves, rivières, lacs, réservoirs, mers) que les eaux souterraines [2].

I.3. Classification de la pollution :

La classification de la pollution dépend de plusieurs critères tel que : l'origine et la nature des polluants.

I.3.1. Classification selon le type de polluant :

On peut classer la pollution selon le type de polluant en quatre catégories : la pollution chimique, la pollution microbiologique, la pollution organique et la pollution physique.

I.3.1.1. La pollution chimique :

Cette pollution est due à la présence des substances acides, radioactives, des sels indésirables (nitrates) et des substances toxiques (pesticides, insecticides, les désherbants, métaux,...). Les pesticides sont des contaminants chimiques typiques à cause de leurs résistances envers la dégradation biologique ainsi de leur potentiel de s'accumuler dans les différents organes et les tissus graisseux provoquant une toxication aigue. Ce type des polluants se trouvent dans les eaux de surface (cours d'eau, lacs,...) et les eaux souterraines [3,4].

I.3.1.2. La pollution microbiologique :

La pollution microbiologique provient essentiellement des eaux usées domestiques, des eaux de ruissellement, des installations d'élevage et des eaux usées des battoirs. Ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires [5].

I.3.1.3. La pollution organique :

Cette forme de pollution constitue la fraction la plus importante. En effet, elle résulte de l'introduction dans le milieu de substances de nature organique issues de diverses activités industrielles (pétrochimiques), agricoles et domestiques. Certaines substances organiques sont facilement biodégradables mais leur présence en fortes teneurs provoque un déficit en oxygène dissous empêchant sa décomposition naturelle [6].

I.3.1.4. La pollution physique :

On parle de ce type de pollution quand le milieu est modifié dans sa structure physique par divers facteurs (température, la turbidité, la conductivité, les matières en suspension). Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (eaux de refroidissement dans les centrales thermiques nucléaires) [7].

I.3.2. Classification selon l'origine de la pollution :

Selon l'origine de la pollution, cette classification peut être divisée en trois catégories : la pollution domestique (urbaine), la pollution agricole et la pollution industrielle.

I.3.2.1. La pollution urbaine :

Les rejets urbains proviennent des différents usages domestiques de l'eau :

- ✓ Les eaux ménagères provenant des salles de bains, des cuisines, des eaux de lavages sont chargées de détergents, de graisses, de solvant et de débris organiques;
- ✓ Les eaux «vannes» provenant des sanitaires sont chargées de matières organique azotées et de germes fécaux.

A ceux - ci s'ajoutent :

- ✓ Les rejets industriels, commerciaux et artisanaux ;
- ✓ Les eaux pluviales qui lessivent les toits et les bitume sont chargées en produits minéraux et organiques [2,8].

I.3.2.2. La pollution agricole :

L'usage excessif d'engrais chimiques et des pesticides à des fortes doses peuvent agir sur le milieu récepteur soit par une pollution directe (leur nocivité), soit indirectement par l'apport des sels nutritifs qui favorisent la prolifération des algues créant le phénomène d'eutrophisation [2].

En effet, cette pollution agricole est causée principalement par :

- ✓ Les engrais ;
- ✓ Les produits phytosanitaires : herbicides et pesticides ;
- ✓ Les déjections animales qui accompagnent les élevages intensifs ;
- ✓ Les accumulations de métaux (Cu, Zn) provenant des compléments alimentaires des animaux d'élevage et des résidus d'antibiotiques utilisés contre les infections animales ou pour favoriser leur croissance.

I.3.2.3. La pollution industrielle :

Au fil des années, plusieurs milliers de sites industriels ont été installés dans le but de produire des nouveaux produits pour satisfaire les besoins de l'être humain. Malheureusement, une nouvelle pollution est générée suite aux rejets industriels dont la composition en contaminants est très variée et complexe [9].

I.4. Les substrats polluants :

Les polluants peuvent être classés en deux catégories principales, selon leurs caractéristiques et le type de procédé efficace pour leur purification, et selon leurs biodégradabilités.

I.4.1. Selon le procédé de purification :

I.4.1.1. Matières décantables ou flottantes :

Elles représentent la fraction des composés grossiers (galets, graisse,...). Ces substances sont soumises à des prétraitements et/ou à un traitement primaire [10].

I.4.1.2. Matière fines en suspension :

Elles sont formées de particules visibles à l'œil nu (de 0,1 à 1mm) qui contribuent à la turbidité de l'eau. Leur traitement s'effectue par des techniques de sédimentation ou de coagulation-floculation [11].

I.4.1.3. Matières colloïdales :

Dissoutes dans l'eau, elles sont constituées de particules d'un diamètre de 0,01 à 100 µm.

A la limite entre les phases solide et soluble, ces éléments sont éliminés par dégradation biologique ou par coagulation-floculation suivi d'une décantation [12].

I.4.1.4. Matières solubles :

Leur taille est inférieure à 0,01 μm . Ces substances sont directement consommées par les populations biologiques au cours du traitement secondaire. La partie biodégradable peut se retrouver dans l'effluent de sortie, si leur quantité est importante un traitement tertiaire s'impose [13].

I.4.2. Selon leurs biodégradabilités :

I.4.2.1. Matières biodégradables :

Elles sont dégradées par les micro-organismes présents naturellement dans les cours d'eau. Certaines substances solubles sont facilement et directement assimilées par les bactéries [14]. Par contre, d'autres types de substrat formés par un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles devront être soumis à des processus intermédiaires avant d'être assimilés par voie biologique.

I.4.2.2. Matières non biodégradables :

Ces polluants sont des substances de nature organique (pesticides, hydrocarbures, colorants, ... etc.) ou inorganique (principalement les métaux lourds) qui présentent une résistance et/ou une toxicité vis-à-vis de la faune et la flore aquatique ce qui rendent le traitement biologique inefficace [15].

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à la pollution par les matières colorantes. Elle constitue une grande classe de la pollution non biodégradable à cause de la stabilité et la complexité de sa structure.

I.6. La pollution par les colorants :

Actuellement, les colorants sont largement utilisés dans le monde afin de teindre un nombre indéfini de nos objets (l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de fabrication des pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries) [16, 17, 18, 19, 20]. Avant 1956, ces matières étaient essentiellement d'origine naturelle. Avec l'industrialisation et le développement, de nombreux colorants synthétiques sont apparus sur le marché, et ont complètement remplacé ceux d'origine naturelle [16].

I.6.1. La molécule d'un colorant :

Un colorant est un composé chimique capable de teindre l'objet désiré d'une manière durable. Sa molécule est composée par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes (intensification de la couleur) et des structures aromatiques conjuguées (un ou plusieurs noyaux benzéniques). Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent au moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont les responsables de la coloration de la molécule. Tandis que les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance. Le tableau suivant présente une liste des principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [21].

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes [21].

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitrozo (-NO= ou N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donateurs d'électrons

I.6.2. Classification des colorants :

D'une manière générale et de point de vue atomique et moléculaire, les groupements chromophores et auxochromes sont responsables de la coloration des objets. Il en résulte deux types de classement des colorants [16] :

- ✓ Selon la nature de son groupe auxochrome ;
- ✓ Selon la nature de son groupe chromophore ;

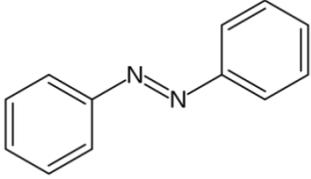
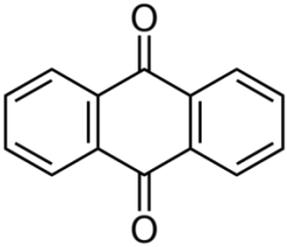
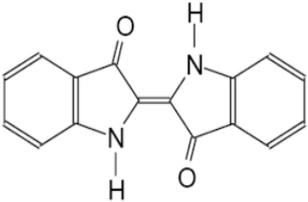
I.6.2.1. Selon la nature de son groupe auxochrome :

Cette classification est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Il est plus apprécié par l'utilisateur car les informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de sa fixation sont connues. On retrouve dans cette catégorie de colorant: les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants à mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés [22].

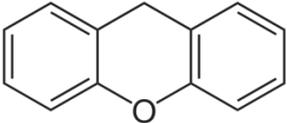
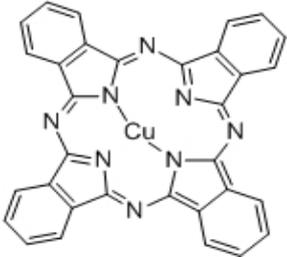
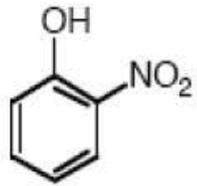
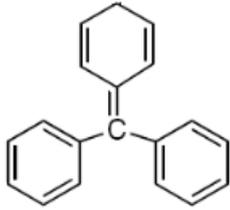
I.6.2.2. Selon la nature de son groupe chromophore :

Cette catégorie de classement est basée sur la structure chimique des colorants, dont les principaux types sont répertoriés dans le tableau I.2 [23,24].

Tableau I.2 : Les principaux colorants classés selon leurs groupements chromophores [24].

Les types de colorants	Utilisation	Structure
<p>1. Colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles.</p>	- teinture des fibres cellulosique.	
<p>2. Anthraquinonique : ils 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 quinone sur le quel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.</p>	-la coloration des fibres polyester, acétate et tri-acétate de cellulose.	
<p>3. Indigoïdes : la structure de ce type des colorants dérive de l'indigo qui est un pigment extrait d'une plante indigotier. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	-Colorants textiles, -Additifs en produits pharmaceutiques et en confiserie, - Dans les diagnostics médecine.	

Chapitre I : La pollution des eaux

<p>4. Xanthènes : ils sont des composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.</p>	<p>-Teinture de textile, alimentation, cosmétique, impression.</p>	
<p>5. Phtalocyanines : ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...etc).</p>	<p>-Pigments</p>	
<p>6. Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>-Coloration de papier.</p>	
<p>7. Triphénylméthanés : les colorants triphénylméthanés sont des hydrocarbures possédant trois cycles phényle liés à un carbone central.</p>	<p>-Les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton) -Le domaine médical.</p>	

I.6.3. Toxicités des colorants :

La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe contenant au moins un noyau benzénique. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

Les colorants azoïques sont considérés parmi les contaminants les plus toxiques. En effet, de nombreuses études ont démontré l'effet carcinogène pour l'homme à cause de la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [25, 26]. En 1895, une augmentation du cancer de la vessie a été observée chez les ouvriers de l'industrie de textile

Chapitre I : La pollution des eaux

due à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [26]. L'absorption de ces composés peut être par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Ces colorants sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites.

Les composés de la famille des triméthylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [27]. Ils entraînent également l'eczéma, des troubles gastriques et leur injection répétée peut provoquer même des effets carcinogènes [28, 29].

La consommation des colorants indigoïdes peuvent être fatals car ils peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigue [30]. De même, la toxicité des colorants xanthènes a été démontrée pour un large spectre d'insectes [31].

Chapitre II

Chapitre II : Méthodes de traitements des eaux

II.1. Introduction :

L'augmentation de la charge polluante des eaux sous ses différentes formes à provoquer plusieurs effets nocifs envers la faune et la flore ainsi que l'être humain. Par conséquent, les scientifiques se sont concentrés sur l'élaboration de plusieurs techniques pour réduire et/ou éliminer les polluants solubles dans l'eau. Ces méthodes peuvent être subdivisées en deux catégories :

- Les méthodes conventionnelles ;
- Procédés d'oxydation avancés.

II.2. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux :

Ces techniques de traitement peuvent être divisées en trois types : traitement physique (l'adsorption, la filtration sur membrane...etc.), traitements biologiques et traitements physico-chimiques (la coagulation-floculation).

II.2.1. Procédés physiques :

II.2.1.1. Adsorption :

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans ces effluents aussi bien liquide que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. L'efficacité de cette méthode est influencée par plusieurs facteurs principalement les propriétés des adsorbants comme zéolithes, argiles anioniques, le charbon actif ...etc. Ce dernier est considéré comme l'adsorbant le plus efficace. Cependant l'élimination des colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [22].

II.2.1.2. Les technologies membranaires :

Ces techniques consistent à faire traverser des membranes un liquide contenant la pollution afin d'en séparer les constituants (de particules, de molécules, d'ions) entre deux phases. Ce procédé regroupe plusieurs techniques comme : l'osmose inverse; microfiltration;

nano-filtration et ultrafiltration. Le problème principal de ces procédés c'est le risque de colmatage des membranes [32].

II.2.1.3. Échanges d'ions :

C'est un procédé d'élimination par remplacement des ions de certains charges (positives ou négatives) par des ions équivalents de la même charge émis par un échangeur d'ions tel que les métaux qui peuvent être récupérer et remplacer par des ions moins toxiques [32].

II.2.2. Les procédés biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines riches en matières organiques. Le traitement de ces types d'eaux est basé sur la dégradation des nutriments par le biais des micro-organismes capables d'assimiler et transformer les polluants en composés moins toxiques ou en dioxyde de carbone, eau et sels inorganique [33]. Ces procédés diffèrent en fonction de la présence (**aérobie**) ou l'absence (**anaérobie**) de l'oxygène. Le procédé le plus fiable est celui de la boue activée. Le rendement du traitement par voie biologique est très limité sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations en polluants caractérisés ayant toxicité et une très faible biodégradabilité [16].

II.2.3. Les procédés physico-chimiques :

Il existe plusieurs procédés physico-chimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées. Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories :

II.2.3.1. Les méthodes de récupération :

- ✓ **La clarification** : par «coagulation - floculation - décantation», elle permet l'élimination des matières en suspension. Ces matières sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium) en vue de la formation de floes qui peuvent être séparé par gravimétrie. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [34,35].
- ✓ **La précipitation** : par l'ajout d'un agent chimique (comme la chaux CaO, NaOH, Na₂CO₃) qui permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO₄³⁻) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium (III) [36]. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [37].

II.2.3.2. Les méthodes d'oxydation classique :

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation classique.

- ✓ **La chloration** : Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou l'hypochlorite de sodium (eau de javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques : l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO⁻) et l'ion chlorure (Cl⁻) [33].
- ✓ **L'ozonation** : Un oxydant très puissant qui est adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, où la destruction conduit à la formation de nouvelles substances de faible poids moléculaire. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables. L'ozone possède également la capacité de détruire les micro-organismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [38].

II.2.4. Comparaison des procédés classiques de traitement :

Le choix d'un procédé est lié à ses avantages et inconvénients, le tableau ci-dessous présente une comparaison générale entre certains procédés classiques utilisés dans le traitement des eaux contaminées [2].

Tableau II.1 : Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux.

Procédés	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologique	-Utilisation des cultures bactériennes	-Peu onéreux ; -éliminent NH_3 , NH_4^+ , le fer et la matière organique biodégradable.	-Production importante de boue ; -Inefficace en présence des polluants organiques non biodégradables.
Physique	-Fixation des polluants par coagulation et séparation des floes formées.	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales.	-Utilisation des produits chimiques ; -Formation des boues.
Physico-chimique	-Utilisation des oxydants (Cl_2 , ClO_2 , O_3 ,...)	-Oxydation chimique des polluants ; -Peu ou pas des déchets ; -Augmentation de la biodégradabilité.	-Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) ; -Gestion des oxydants.

II.3. Les procédés d'oxydation avancés :

Les POA sont des techniques émergentes qui consistent à dégrader les molécules de colorants jusqu'à leur minéralisation (CO_2 et H_2O). Ces méthodes consistent à produire des radicaux très oxydants et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet , superoxyde $\text{O}_2^{\bullet -}$, radical hydroperoxyde HO_2^\bullet , radical d'ozone $\text{O}_3^{\bullet -}$,...etc., au sein de la solution par différentes voies (photochimiques, électrochimiques,...). Ces techniques fonctionnent à température et pression ambiante et elles sont divisés en deux catégories : les procédés non photochimiques et les procédés photochimiques (tableau II.2) [33].

Tableau II.2 : Différents procédés d'oxydation avancés.

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
<ul style="list-style-type: none"> ● Peroxonation (O₃/H₂O₂) ; ● Procédés fenton (Fe²⁺/H₂O₂) ; ● Sono-chimie ; ● Radiolyse ; ● Électro-fenton ; ● Oxydation électrochimique. 	<ul style="list-style-type: none"> ● UV/H₂O₂ ; ● UV/H₂O₂/O₃ ; ● Photo-fenton ; ● Photocatalyse hétérogène ; ● Sono-photocatalyse ; ● Photolyse de l'eau.

II.3.1. Les principaux POA non photochimiques :

On distingue les catégories suivantes : les procédés d'oxydation en phase homogène, les procédés physiques et les procédés électrochimiques.

II.3.1.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène :

➤ La peroxonation (O₃/H₂O₂) :

Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq.II.1). Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation d'avantage des radicaux hydroxyles [33]. Les facteurs limitants de ce procédé est la faible solubilité de O₃ et la forte consommation énergétique [39].



➤ La réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) :

Les radicaux sont produit à partir de la décomposition de H₂O₂ catalysée par des sels ferreux (Fe²⁺) ou ferriques (Fe³⁺) selon la réaction de type Fenton (Eq.II.2) [33].



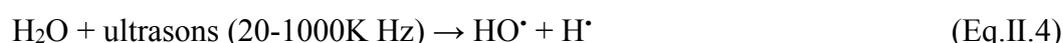
Le fer ferrique formé peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux (Eq.II.3).



II.3.1.2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique :

➤ La sono-chimie :

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20 \text{ K Hz}$) (Eq.II.4) [40].



➤ La radiolyse :

Les solutions à traiter sont irradiées par une source de rayonnement de forte énergie (rayon- γ) [41]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation [33].



II.3.1.3. Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques :

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

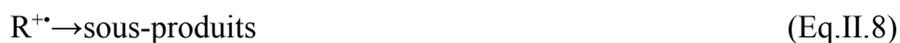
II.3.2. Les principaux POA photochimique :

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

II.3.2.1. Photolyse directe (UV, Visible et Solaire) :

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière (composé organique : R). Cette dernière peut être dissociée par excitation sous les rayons UV ($< 250 \text{ nm}$).





De même, l'eau à l'état liquide peut absorber le rayonnement UV avec des longueurs d'onde inférieure à 185 nm pour former le radical hydroxyle selon l'équation suivante [42] :



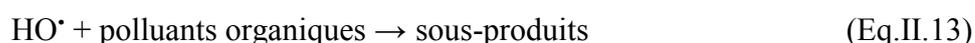
II.3.2.2. La photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂) :

L'absorption de photons à $\lambda < 330$ nm induit la photolyse de H₂O₂ qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles (Eq.II.10) [33].



II.3.2.3. La photolyse de l'ozone (O₃/UV) :

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieure à 300 nm, sa photolyse en solution aqueuse génère H₂O₂ (Eq.II.11), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs que O₃. Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO[•]. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquée [43].



II.3.2.4. La photo-peroxonation (O₃/H₂O₂/UV) :

Dans ce système O₃/H₂O₂/UV, l'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone O₃ en milieu aqueux, ce qui en résulte une augmentation de la formation des radicaux hydroxyles selon les équations Eq.II.10 et Eq.II.12 [39].

II.3.2.5. Réaction photo-fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) :

L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactifs et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe (II) et la photo réduction de Fe(III) [44, 45, 46].

II.3.2.6. La sono-photocatalyse :

C'est un exemple de POA qui implique la combinaison de plusieurs procédés. Dans ce cas, la photocatalyse et la sono-chimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [47].

Le dernier type des POA que nous allons décrire en détail est la photocatalyse hétérogène (procédés photochimiques hétérogène) dont notre étude expérimentale est basée sur l'application de ce procédé dans la décontamination des eaux colorées.

II.3.3. La photocatalyse hétérogène :

II.3.3.1. Définition :

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents d'oxydant capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photo-catalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré [48]. La photocatalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface de catalyseur solide. L'activation du photo-catalyseur se déroule en trois étapes :

- L'absorption des photons par le photo-catalyseur ;
- Création de paires électron/trou photo-induites dans le photo-catalyseur ;
- Migration des paires électron/trou vers la surface du photo-catalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface [6].

II.3.3.2. Aspect cinétique :

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus : l'un chimique (les réactions de dégradation proprement dite) et l'autre physique (la migration des contaminants vers l'interface du semi-conducteur où les réactions de transformation s'enchainent).

Les étapes décrivant la cinétique d'élimination des polluants par la photocatalyse hétérogène peuvent se résumer ainsi [49] :

- Adsorption à la surface du catalyseur ;
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées) ;

- Réduction des trous-électrons (réaction chimique) ;
- Désorption et diffusion vers le milieu liquide des nouveaux produits de la réaction de dégradation.

II.3.3.3. Principe :

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

- **Adsorption à l'obscurité :**

L'adsorption des réactifs à la surface de photo-catalyseur a pour but d'établir l'équilibre adsorption-désorption et de déterminer la quantité adsorbée. L'importance de cette étape est que le processus de dégradation se passe à la surface du semi-conducteur ce qui peut affecter l'absorbance des photons et/ou modifier les propriétés de surface du solide [48, 50].

- **Activation du semi-conducteur :**

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

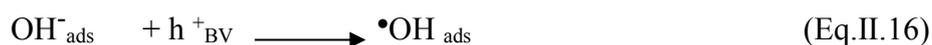
Lorsque le semi-conducteur est photo-excité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de l'orbitale occupée la plus haute énergie de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie de la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le matériau (Eq.II.15) [51].



- **Réactions d'oxydoréductions :**

Le trou d'oxydation donne au solide des propriétés oxydoréductrices, ce qui entraîne des réactions avec les polluants adsorbées sur la surface du photo-catalyseur. Ces espèces adsorbées subissent des réactions d'oxydoréduction avec production de divers radicaux [48].

Le trou h^+ peut réagir avec des molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur et produire des radicaux hydroxyles :





A leur tour l'électron présent dans la bande de conduction peut réagir avec le O_2 adsorbé sur la surface du photocatalyseur pour former le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) selon la réaction suivante [47] :



Cette réaction dépend de la concentration en oxygène dissous et empêche la recombinaison e^-/h^+ qui est un facteur limitant de la réaction photocatalytique [48].

En fin, le polluant « P » (molécules organiques) peut ainsi déclencher la dégradation oxydante, qui peut conduire à une minéralisation complète [52,53] :



Le facteur limitant l'efficacité du traitement par la photocatalyse hétérogène est la recombinaison électron / trou [53].

- **Désorption des sous-produits :**

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

Les étapes décrites ci-dessus peuvent être résumé dans la figure II.1.

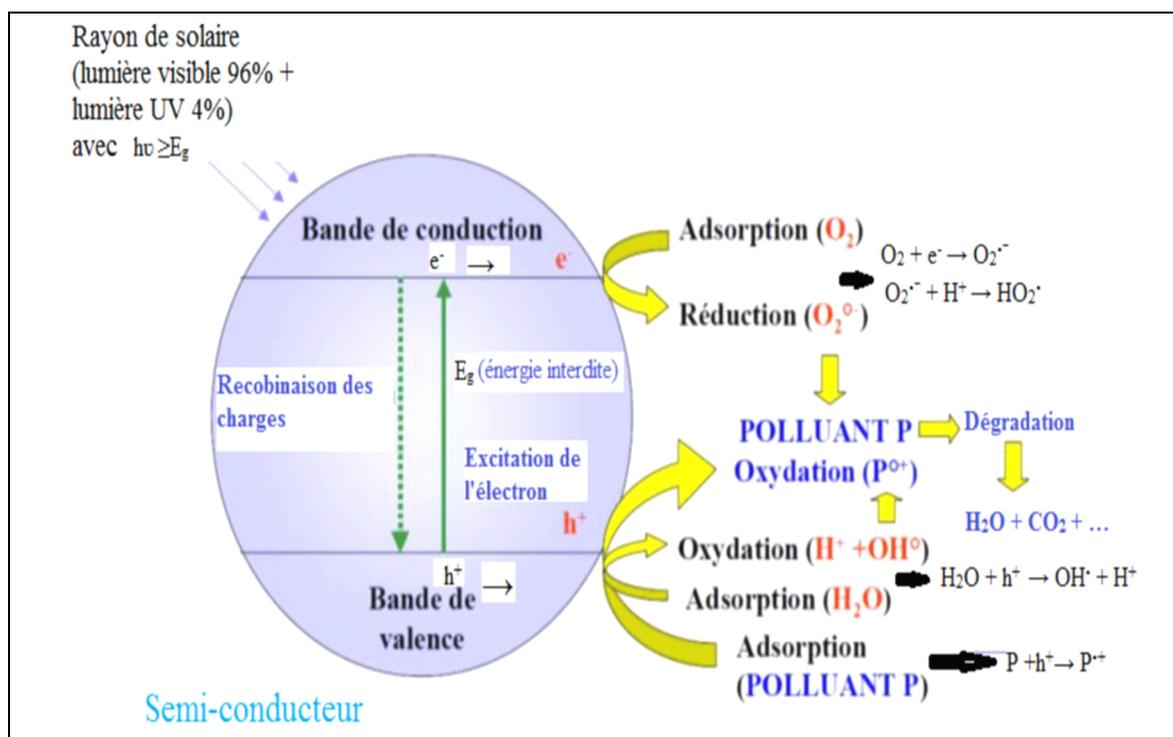


Figure II.1: Schéma présentant le principe de la photocatalyse hétérogène.

II.3.3.4. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène :

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de dégradation dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser [39].

- **Masse de photo-catalyseur :**

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'absorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écran du photo-catalyseur. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons [54].

- **Concentration du polluant :**

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est en fonction de la concentration des réactifs. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [54].

- **La longueur d'onde :**

La vitesse de réaction est en fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite [54].

- **La température :**

De par l'activation photonique du photo-catalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20°C et 80°C, à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitant, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température [54].

- **Intensité des flux lumineux :**

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique est influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiation, les paires e^-/h^+ sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire. Aux radiations puissantes fortes, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires e^-/h^+ devient trop importante. A très forte radiations, la vitesse est alors indépendante des irradiations et on atteint un plateau [54].

II.3.3.5. Modèle de Langmuir-Hinshelwood :

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [48]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Il a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [50].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [50] :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe ;

- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche) ;
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution ;
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique V_0 est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [50]. L'expression de la vitesse linéarisée s'écrit donc :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{Ads}} * \frac{1}{C_{0.cor}} \quad (\text{Eq.II.21})$$

Avec :

K_{L-H} , K_{Ads} et V_0 sont les constantes de Langmuir-Hinshelwood ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$), d'adsorption (l.mg^{-1}), et la vitesse de la photo-dégradation initiale du polluant ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$) respectivement.

II.3.3.6. Applications de la photocatalyse hétérogène :

Ce procédé trouve son ampleur d'utilisation principalement dans le domaine du traitement des eaux contaminés par les colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, ...etc. Il est également appliqué dans l'épuration de l'aire, de la désodorisation, comme agent antibactérien et dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées [55].

II.3.3.7. Les photocatalyseurs :

Les semi-conducteurs de la photocatalyse hétérogène sont divisés en deux groupes, les oxydes métalliques tels que : TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , ...etc., et des calcogènes CdS , CdSe , CdTe , ZnS , ZnSe , PbS et HgS . Le bon choix du photocatalyseur dépend de leur résistance à la photo corrosion, leur stabilité, non toxicité et la valeur énergétique de leur bande interdite (comprise entre 2,2 et 3,8 eV). Cette dernière constitue un handicap majeur pour cette technique car elle nécessite des lampes émettant des rayons ultraviolets [56].

II.3.3.8. Amélioration et modification des photocatalyseurs :

Plusieurs désavantages liés aux semi-conducteurs classiques ont été rencontrés lors de l'application à savoir : la toxicité, la mauvaise décantation, non stabilité et l'irradiation UV qui présente des effets nocifs sur la santé humaine [56]. Afin d'améliorer les performances des photocatalyseurs des techniques de modifications ont été établies.

a. Dopage :

Un semi-conducteur est dit dopé lorsque des impuretés sont introduites en lui et que ses propriétés sont profondément modifiées. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau qui se substitueront à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée, leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [57].

Il existe deux types de dopage, le dopage de type N qui consiste à produire un excès d'électrons qui sont négativement chargés. Dans ce cas, l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire, ainsi l'atome inséré est dit donneur (d'électron). Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre de système. En revanche dans un dopage de type P qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés. Ce dopage est réalisé lorsque l'atome dopant appartient à la colonne précédente, et qui manque alors d'un électron périphérique conduisant ainsi à l'apparition d'un trou. L'atome inséré est dit accepteur (l'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence [57].

➤ Dopage aux ions métalliques :

Le dopage aux ions métalliques est la méthode la plus couramment utilisée pour la modification des photo-catalyseurs. L'effet du dopage aux ions métalliques sur le photo-catalyseur comprend principalement la limitation de la recombinaison des paires électron-trous photo-générés, ainsi le l'extension de son spectre d'absorption dans le domaine du visible. Les ions métalliques dopés expérimentalement comprennent les métaux de transition et des métaux de terres rares [57].

Les ions de métaux de transition comprennent principalement les ions cobalt (Co^{2+}), les ions fer (Fe^{3+}) et les ions cuivre (Cu^{2+}). Le dopage de certains ions métalliques spécifiques peut améliorer l'efficacité du photo-catalyseur, comme le Fe^{3+} , tandis que le dopage d'autres ions métalliques, comme le Cr^{3+} , est nuisible [58].

Avec le développement continu des photo-catalyseurs, le rôle des éléments de terre rare devient plus important. Outre les avantages des métaux de transition dopés, le dopage des ions métalliques de terres rares peut également provoquer une distorsion du réseau du semi-conducteur et des défauts d'impureté, former des pièges pour les paires électron-trous [58].

➤ **Dopage mixte :**

Les ions non métalliques peuvent également être utilisés en combinaison avec les ions métalliques. Théoriquement, le dopage simultané des deux permet d'obtenir simultanément les avantages des ions métalliques et des ions non métalliques.

Le dopage mixte peut augmenter efficacement l'absorption de la lumière du composite dans le domaine du visible, ce qui est la raison principale de l'amélioration de l'activité photocatalytique.

b. Couplage de deux semi-conducteurs :

Le principe de cette méthode est de juxtaposer deux semi-conducteurs de gaps différents, l'un ayant une couche de valence et de conduction à potentiel plus cathodique que l'autre ou inversement, deux cas de figure peuvent se présenter selon la lumière imposée [59] :

- L'illumination peut exciter les deux photo-catalyseurs. Dans ce cas, les électrons excités de la couche de conduction de l'un rejoignent la couche de conduction de l'autre au niveau énergétique inférieur et les trous font le passage inverse. Les charges seront dans ce cas séparées.

- L'illumination n'excite qu'un seul photo-catalyseur. Il y a seulement une accumulation d'électrons sur l'une des bandes de conduction, moins de paires électron-trous sont alors produites avec une séparation des charges dans le photo-catalyseur excité.

Le couplage des semi-conducteurs pour une utilisation photocatalytique a deux principaux objectifs : le premier étant de diminuer le taux de recombinaison des électrons avec les trous, le second est de décaler la limite d'absorption de la lumière par le photo-catalyseur vers les

longueurs d'onde dans le domaine du visible et ceci afin d'absorber le maximum de lumière visible et d'utiliser au mieux l'énergie solaire.

c. Dépôt de métaux précieux :

Le dépôt de métaux précieux sur les surfaces des semi-conducteurs est considéré comme un moyen efficace de capturer les électrons excités. L'électron se déplace continuellement du semi-conducteur vers le métal jusqu'à ce que les niveaux d'énergie des deux soient égaux ainsi, la surface du métal et la surface du semi-conducteur obtiennent chacune des charges négatives et positives excessives, provoquant une flexion de bande près de l'interface où le semi-conducteur est en contact avec le métal. Alors les dépôts métalliques servent de piègeurs passifs d'électron limitant la recombinaison.

Parmi les dépôts de métaux précieux, le métal le plus couramment utilisé est le Pt du groupe VIII-B. Outre le Pt, des métaux nobles tels que Ag, Ru, Pd et Au sont également utilisés pour améliorer les performances photocatalytiques des semi-conducteurs. Cependant, la plupart des métaux précieux sont toxiques et leur prix est relativement élevé [60].

II.3.4. Comparaison des procédés d'oxydation avancés :

Les principaux avantages et inconvénients de chaque type de POA sont illustrés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Comparaison des procédés d'oxydation avancés [2].

Techniques	Avantages	Inconvénients
O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant ; -Production relativement simple. -Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement très onéreux ; -Réaction limitées par le transfert de masse d'O₃; -Dégradation plus lente que les radicaux OH[•] ; -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ; -Faible pénétration des UV dans l'eau trouble ; -Sous-produits d'oxydation inconnus ;

Chapitre II : Méthodes de traitement des eaux

		-Minéralisation incomplète.
Procédé fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant ; -Décoloration rapide de la solution ; -Minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite apport constant en H_2O_2 ; -Régénération du catalyseur limité.
H_2O_2/UV , $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$	<ul style="list-style-type: none"> -Source directe de radicaux hydroxyles ; -Activation par UV et/ou sel de fer (II/III); -Minéralisation efficace des polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 ; -Nécessite d'ajout de réactif chimique ; -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ; -Coefficient d'adsorption H_2O_2 faible ; -Eaux usées troubles posant des problèmes ; -Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> -Minéralisation totale des polluants avec respect de l'intégrité de l'environnement ; -Efficacité très élevée ; -Élimination des substances toxiques ; -Utilisation de l'énergie renouvelable (rayon solaire) ; -Usage à température ambiante. 	<ul style="list-style-type: none"> -Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible ; -Limitation par le transfert de masse ; -Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction ; -Eaux usées troubles posant des problèmes.
Électro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{3+}, Fe^{2+} par exemple); -Simple d'utilisation ; -Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficacité de courant diminuant au cours du traitement ; -Évolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts ; -Précipitation de Fe^{3+} pour des pH trop élevés.
	-Faible quantité de produits	-Production de H_2 à la cathode empêchant la

Chapitre II : Méthodes de traitement des eaux

Électrochimique	chimiques ; -Élimination efficace des polluants organiques ; -Grande efficacité de courant.	matière organique de précipiter ; -Agglomération d'hydroxyde insoluble.
-----------------	--	--

Chapitre III

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires HDLs

III.1. Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) appartiennent au groupe des argiles anioniques. Ces matériaux bidimensionnels de type hydrotalcite, ont fait l'objet d'intérêt croissant en cause de leurs propriétés d'échange anionique et de capacité d'adsorption importante. Ils font partie des matériaux susceptibles d'apporter une solution dans le traitement et le recyclage des effluents en les utilisant comme adsorbants ou comme catalyseurs de réactions de dégradation de produits non biodégradables.

III.2. Historique :

Découvert en Suède au milieu du XIX^{ème} siècle, l'hydroxyde double lamellaire doit son nom au fait qu'une fois broyé il ressemble à du talc. En 1915, E. Manasse [61] proposa la première formule pour le composé naturel de type hydrotalcite de formule $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$. Sa structure fut démentie à partir des années 60 par Allmann [62] et Taylor [63] et ils conclurent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire. Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites.

III.3. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires :

Les HDL sont des matériaux synthétiques et assez rare à l'état naturel qui sont constitués de feuillets de type brucite cationiques composés d'octaèdres $M(OH)_6$ séparées par des domaines interfeuillets contenant les anions et les molécules d'eau. La substitution des cations divalents par des cations trivalents conduit à une charge positive dans le feuillet qui est compensée par des espèces anioniques et des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire ce qui assure l'électroneutralité.

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$

Où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations di et trivalent du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire [64].

Pour les composés naturels, le rapport MII/MIII est généralement proche de 3, et on trouve $x = [M^{III}] / ([M^{III}] + [M^{II}])$, taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [65, 66]. Cette formule explique le fait que la synthèse de plusieurs composés avec plus de deux métaux ou anions et de stœchiométries différentes sont possible.

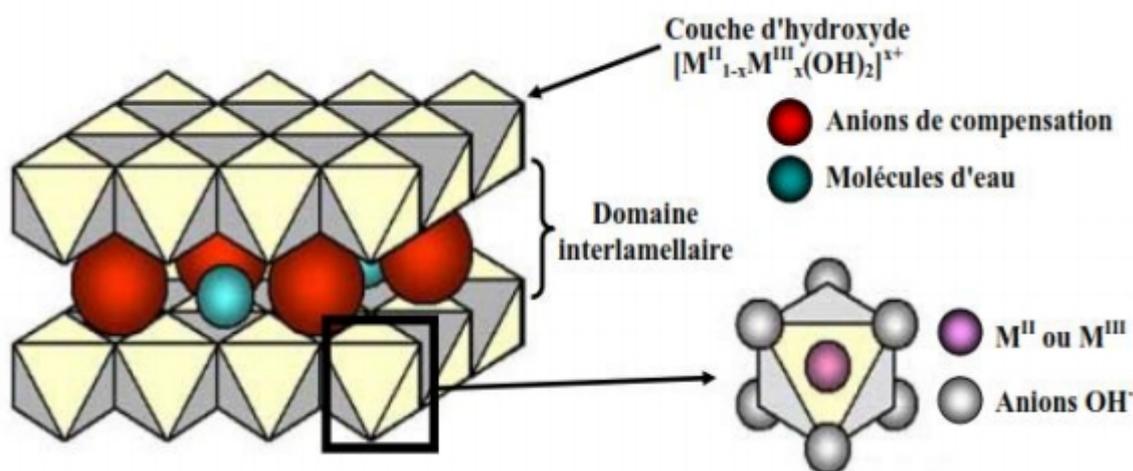


Figure III.1 : structure des HDLs.

III.4. Nature des cations MII et MIII :

Il existe plusieurs métaux divalent et trivalent qui peuvent former les feuillets des HDL due au fait qu'ils ont un rayon ionique voisin de celui du magnésium. Ils se substituent et s'insèrent dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Le tableau III.1, regroupe les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans la

structure HDL, comme recensés dans la littérature et dans de nombreux brevets [67,68].

Tableau III.1 : Rayons ioniques de cations utilisés pour l'élaboration des matériaux type HDL.

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M (III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,60	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

III.5. Nature des anions interlamellaires :

Dans les hydrotalcites naturels, l'anion carbonate est toujours présent vu que c'est l'anion qui possède la plus grande affinité avec les phases HDL. Il est possible d'intercaler tout anion stable dans l'eau au pH de synthèse en cas d'un HDL synthétique, en s'assurant de travailler sous atmosphère inerte avec de l'eau décarbonatée afin d'éviter toute contamination par les anions carbonates [69].

Parmi les nombreux anions intercalés rapportés, dans la littérature, nous pouvons citer les cas suivants :

- anions inorganiques : F^- , Cl^- , ClO_3^- , NO_3^- , IO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $SiO(OH)_3^-$, $B_3O_6^{3-}$...etc.
- complexes : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[MCl_4]^{2-}$ (avec $M=Pd, Pt, Co, Ni$), hétéropolyanions ($PMo_{12}O^{3-}_{40}$, $PW_{12}O^{3-}_{40}$), oxométallates, polyoxométallates (WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) ...etc.
- anions organiques : tartrate, malonate, benzoate, téréphtalate, acétate, dodécylsulfate...etc.
- polymères : polyacrylate, polystyrène sulfonate, polyaniline, polyéthylène glycol...etc.

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide.

III.6. Méthodes de synthèse des HDL :

III.6.1. Les voix directes :

III.6.1.1. Co-précipitation directe :

Parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées pour ces matériaux, il y a la coprécipitation qui est une méthode de synthèse de chimie douce [70]. Dans un réacteur contenant de l'eau, un mélange de sels divalent et trivalent est ajouté dans des proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé. Des espèces basiques sont ensuite ajoutées afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la co-précipitation des deux sels métalliques. Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO_2 .

C'est une technique qui permet le contrôle de la concentration des sels, le pH, la vitesse à laquelle les réactifs sont ajoutés, le solvant, et la température.

III.6.1.2. Méthode de Sel+Oxyde :

Cette technique est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition $[Cu_2-Cr]$ donnant lieu à des produits bien cristallisés [71].

La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



III.6.1.3. Méthode de Sol – Gel :

Segal, 1984, définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [72].

Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution à base de précurseurs moléculaires se transforme en un réseau « pseudo-solide » par des réactions chimiques telles que

la polymérisation à température ambiante. Les trois principales étapes du procédé pour synthétiser des solides par le procédé sol-gel sont l'obtention d'un sol, sa condensation en un gel amorphe puis sa cristallisation. Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide. Il est obtenu par l'hydrolyse de précurseurs moléculaires : l'eau est ajoutée à un alcoxyde solubilisé [33].

III.6.1.4. La méthode Urée :

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules mono-disperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH⁻ qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires [73].

III.6.2. Les voies indirectes :

III.6.2.1. Echange anionique :

Dans cette méthode l'une des principales propriétés des HDL est utilisée. La réaction d'échange anionique est une réaction topotactique, plus précisément la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont-elles changées. L'échange est réalisé en placent en suspension et sous agitation le précurseur qui contient généralement des ions chlorure ou nitrate dans une solution contenant l'anion à intercaler.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celle des ions Cl⁻ et CO₃²⁻.

III.6.2.2. Reconstruction :

Pour des températures de calcination n'excédant pas la température de formation irréversible des oxydes stoechiométriques soit 500°C pour l'hydrotalcite, les HDL ont la faculté de se reconstruire après calcination et remise en suspension dans une solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires.

Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO_2 et de l'humidité ambiante [74].

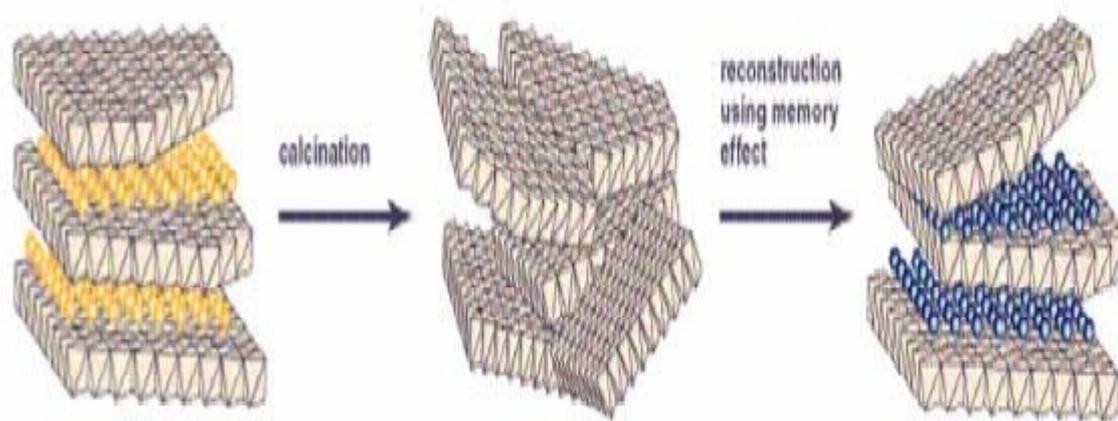


Figure III.2 : Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire).

III.6.2.3. Synthèse hydrothermale :

Ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par Paush et al, 1986 [75]. Pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa.

III.7. Propriétés des HDL calcinés :

Les composés issus des HDL calcinés possèdent les propriétés suivantes [76] :

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.

- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes avec une taille cristalline très petite (de l'ordre de quelques μm), conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique [77].
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le
- Produit modérément calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

III.8. Applications des HDL :

Les phases HDL suscitent beaucoup d'intérêt de part de leurs propriétés diverses et font l'objet d'études dans des domaines très variés ; certaines de leurs applications sont citées ci-après.

III.8.1. Applications des HDL en environnement et en agriculture :

Aujourd'hui une grave contamination des sols et de l'eau se pose et beaucoup de tentatives visant à éliminer les ions anioniques et les pesticides par adsorption sont en visages. Ainsi les HDL peuvent être des candidats intéressants dans ces applications. Ils trouvent une place importante dans ce domaine car ils se sont avérés des matériaux très efficaces pour l'intercalation ou le piégeage des anions ou des molécules indésirables pour l'environnement. Ils ont des affinités plus grandes pour les anions polyvalents comparés aux anions monovalents.

III.8.2. Applications pharmaceutiques :

Les HDL ont aussi des applications pharmaceutiques et reposent essentiellement sur leurs propriétés d'échange anionique. On les suggère comme pouvant jouer le rôle de barrière avec des propriétés semblable à celle de la muqueuse gastrique. Ils peuvent aussi intercaler beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement telles que les oligomères, l'ADN simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés [78], ainsi que d'autres biomolécules actifs.

III.8.3. Applications en catalyse hétérogène :

Les hydroxydes doubles lamellaires et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène.

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

C'est en catalyse basique que les HDL trouvent un grand nombre d'applications avec beaucoup de travaux réalisés. Les matériaux de ce type deviennent actifs en tant que catalyseurs solides basiques vers 673K et donnent des oxydes mixtes déshydratés et déshydroxylés [79]. Les réactions à assistance basique étudiées concernent souvent les réactions de condensation.

Chapitre IV

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO₂.

IV.1. Introduction :

La nécessité de traiter les eaux usées devient de jour en jour impérative et indispensable à la vie humaine. La purification de l'eau a joué un rôle dans la réduction de la toxicité des eaux usées conformément aux normes internationales des effluents aqueux. De nombreux produits chimiques synthétiques tels que les colorants textiles sont résistants aux méthodes de traitement conventionnelles. Cette situation a entravé le développement de nouvelles approches pour le traitement de l'eau tel que la photocatalyse hétérogène.

Dans la présente étude, nous sommes intéressés à l'application de la dégradation photocatalytique de la rhodamine B en utilisant MgFe dopé par TiO₂ au tant que photocatalyseur sous les rayons solaire et en mode batch. L'effet des certains paramètres opératoires tels que : la masse du photocatalyseur, la concentration initiale en rhodamine B, le volume à traiter et l'effet scavenger ont été étudiés. De plus, la stabilité du matériau est également investie pour cinq cycles.

IV.2. Synthèse du matériau MgFe-TiO₂/500°C :

IV.2.1. Produits utilisés :

Chlorure de magnésium MgCl₂, chlorure ferrique FeCl₃, dioxyde de titane P25, l'hydroxyde de sodium NaOH et le carbonate de sodium Na₂CO₃.

IV.2.2. Synthèse :

L'hydrotalcite MgFe-2-HT est synthétisé par la méthode de la co-précipitation à pH constant qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations de magnésium et du fer (Figure IV.1).

Le mélange des sels métalliques dissout dans un volume minimal d'eau distillée est préparé

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO₂

avec des proportions adéquates, selon un rapport massique : Mg/Fe = 2. A cette solution, une quantité de TiO₂ commercial est ajoutée à des teneurs massiques différentes (0%, 3%, 5% et 10%). Ensuite, une solution basique de carbonates de sodium Na₂CO₃ (1M) et d'hydroxyde de sodium (1M) est additionnée goutte à goutte et sous une agitation vigoureuse, à la température ambiante, à la solution des sels métalliques jusqu'à atteindre une valeur de pH égale à 7. La suspension est portée sous reflux à 110°C pendant 24h. Le matériau marron formé est séparé par centrifugation, filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures Cl⁻ (test négatif au nitrate d'argent AgNO₃). Après séchage, le solide est broyé, tamisée à 0.250 mm de diamètre et notée MgFe-TiO₂-HT. Une fraction de ce dernier est calciné à 500°C pendant 2h et nommé MgFe-TiO₂/500°C.

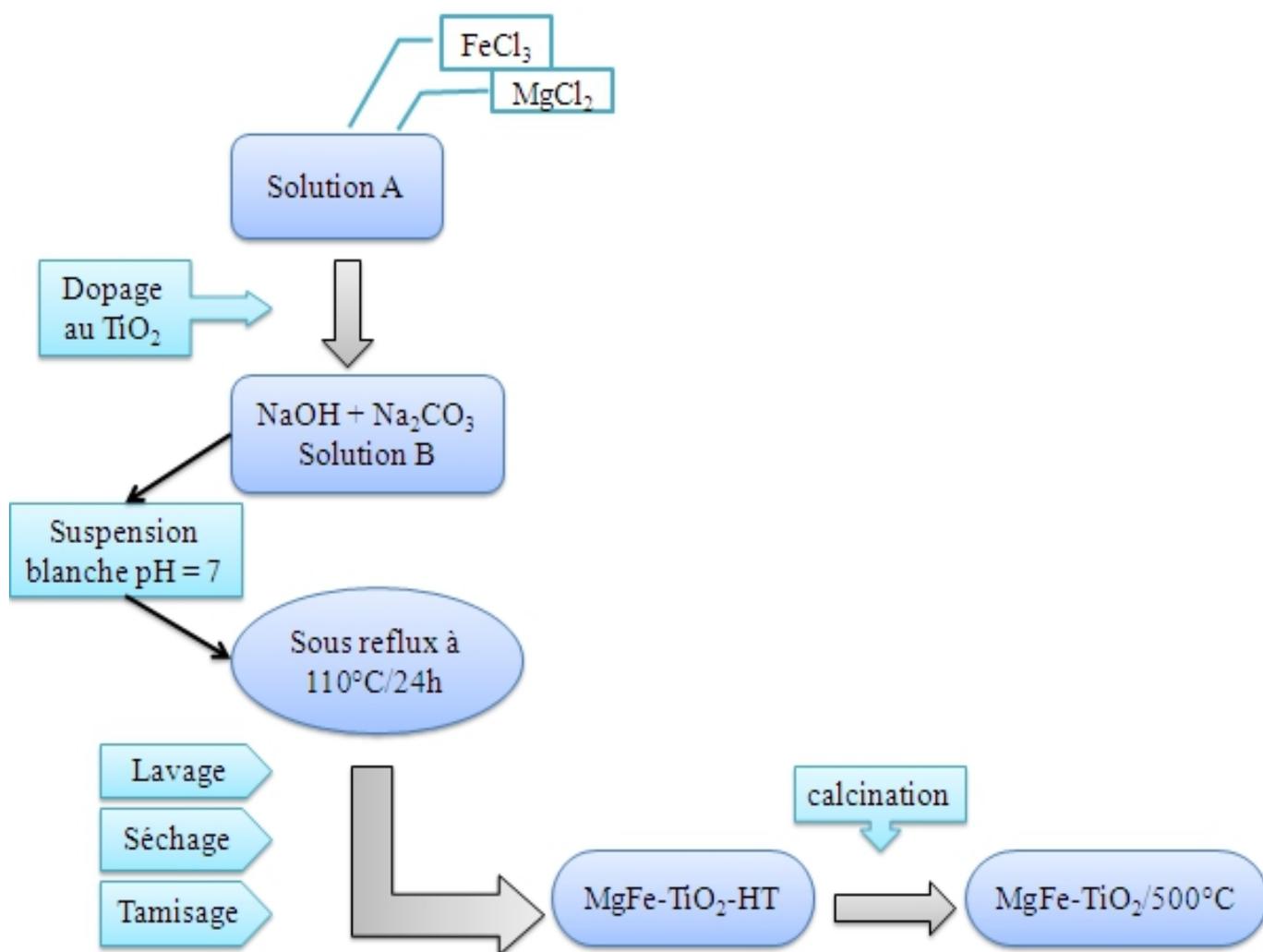


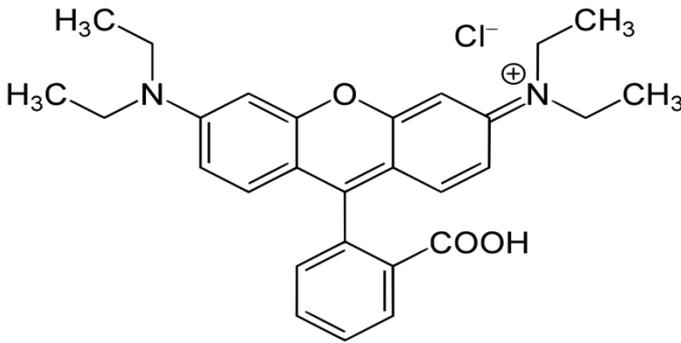
Figure IV.1 : Organigramme de synthèse du matériau MgFe-TiO₂/500°C

IV.3. Le colorant étudié « Rhodamine B » :

IV.3.1. Définition :

La rhodamine B appartient à la classe des colorants xanthènes, qui porte une charge positive et très soluble dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. Les principales propriétés physico-chimiques de la rhodamine B sont regroupées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : caractéristiques physico-chimiques de la rhodamine B.

La structure	
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire	479,01±0,028 g/mol
T° fusion	210-211 °C décompositions
Solubilité	50 g/l à 20°C dans l'eau
Couleur	Rose
Masse volumique	0,79 g/cm ³

IV.3.2. Utilisation :

La rhodamine B est largement utilisée pour teindre les tissus, dans les préparations des produits pharmaceutiques et cosmétiques, comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides. Il a été couramment employé dans les cartouches d'encre des imprimantes en lasers et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique.

IV.3.3. Toxicité :

La rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux. Il provoque une irradiation de la peau, les yeux et voies respiratoires. En cas d'accumulation dans le corps des êtres vivants, ce colorant provoque le cancer. Actuellement l'administration des aliments et des médicaments FDA a interdit l'utilisation de la rhodamine B dans les produits alimentaires et cosmétiques en raison de son effet carcinogène. Les Etats-Unis est parmi les premiers états qui a retiré ce colorant du marché [80].

IV.4. Détermination de la longueur d'onde maximal et établissement de la courbe d'étalonnage :

Pour déterminer la longueur d'onde maximale de la rhodamine B (Rh B), nous avons effectué un balayage dans le domaine des longueurs d'ondes compris entre 200 et 800 nm pour une concentration en colorant à 10 mg/l. le spectre a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre UV -Visible de type Jasco V-730 muni d'une cuve en verre de 1cm de trajet optique.

La longueur d'onde d'adsorption maximale du Rh B est 553,5 nm ($\lambda_{\max} = 553,5$ nm).

A cette valeur λ_{\max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage en préparant plusieurs solution étalons de concentrations comprise entre 1 à 8 mg/l à partir d'une solution mère de 10 mg/l. L'absorbance de chaque solution fille est mesurée à l'aide du spectrophotomètre de type Jasco V-730 à 553,5 nm. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2, et représentés dans la figure IV.2.

Tableau IV.2 : Les valeurs d'absorbances des solutions étalons de la Rh B.

Abs	0	0,1679	0,3467	0,5305	0,6990	0,8983	1,0638	1,4277
C (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	8

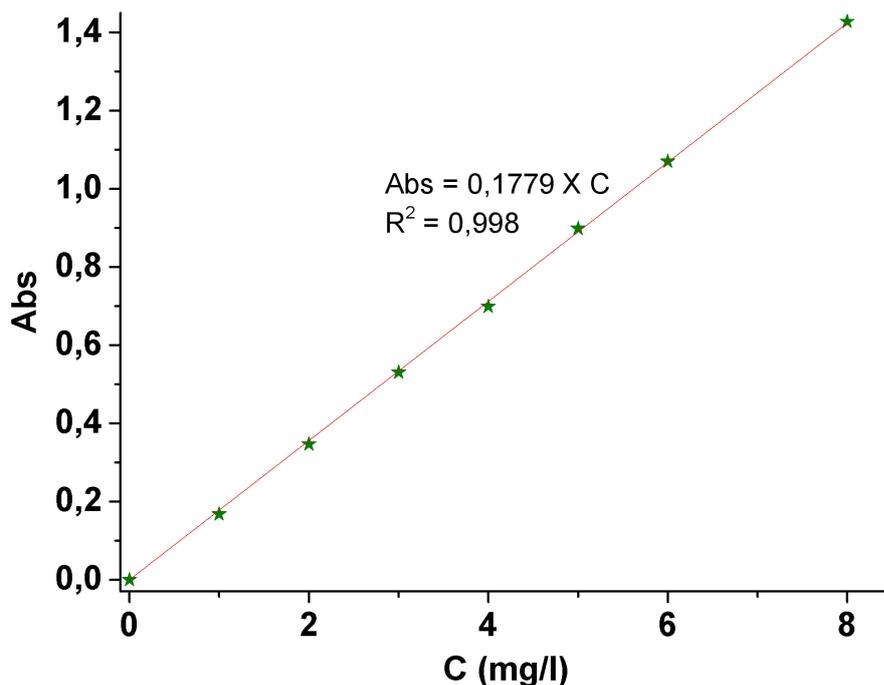


Figure IV.2 : La droite d'étalonnage de la Rhodamine B.

Les points tracés dans la figure présentent une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation de 0,998, ce qui indique que ces résultats obéissent à la loi de Beer – Lambert exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Abs} = \epsilon l C \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Avec :

Abs : l'absorbance de la solution ;

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

C : la concentration molaire de la solution (mol.l^{-1} ou mg.l^{-1}) ;

l : Épaisseur de la cuve (cm).

La valeur moyenne du coefficient d'extinction molaire ϵ est $8412 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

IV.5. La photolyse directe de la rhodamine B :

Dans la perspective de montrer la persistance des molécules synthétiques envers l'autoépuration, une solution de 100 ml de la rhodamine B à 10 mg/l est exposée directement aux deux sources d'irradiations : les rayons solaires et visibles (Lampes à 500 watt) pendant 180 min.

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO_2

Des prélèvements d'environ 5 ml sont effectués dans les temps désirés puis analysés à 553.5 nm pour déterminer la concentration résiduelle en Rh B.

La variation de la concentration du colorant en fonction du temps d'irradiation est présentée dans la figure IV.3.

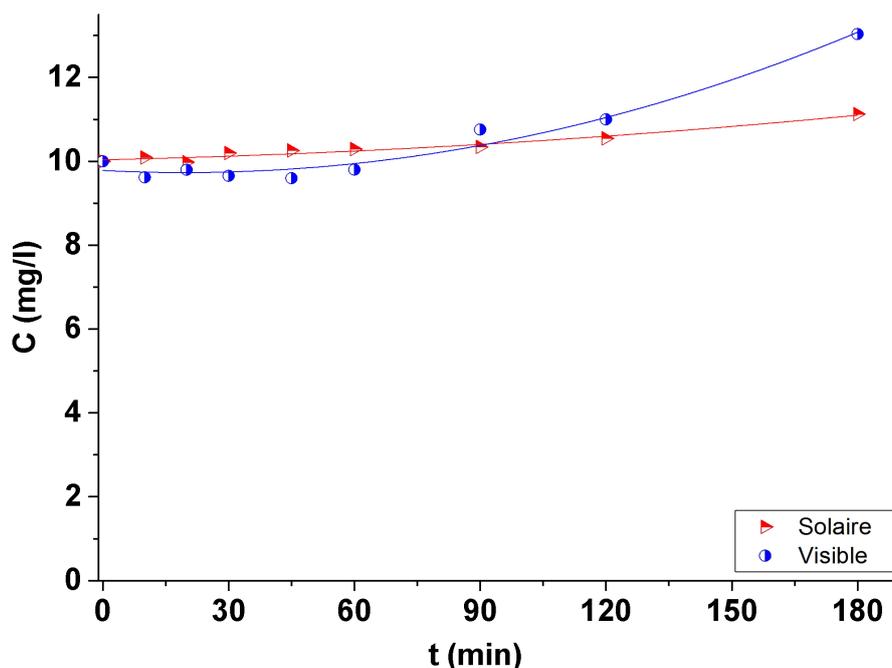


Figure IV.3 : Cinétique de la décoloration de la rhodamine B par la photolyse directe.

Résultat et discussions :

L'allure des courbes obtenues montre qu'une décoloration négligeable des solutions est observée au début du traitement. En prolongent le temps d'irradiation, il a été constaté une intensification de la coloration, cela probablement due à l'évaporation de l'eau. Ces résultats indiquent la résistance de la dégradation des molécules de la rhodamine B dans les conditions naturelles.

IV.6. Effet de la dose du dopage :

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique de notre matériau, un dopage au TiO_2 est réalisé à différents pourcentages massique (3, 5 et 10%). 100 mg de chaque matériau est mis en

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO₂

suspension dans 100 ml de Rh B à 10 mg/l. Les suspensions ont été laissées sous agitation à l'obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption, puis exposées aux irradiations solaires. Après chaque temps imparti, une aliquote est prélevée, centrifugée et analysée à 553,5 nm.

Le taux de photo-décoloration est calculé à 45 min par l'équation Eq. IV.2 et les résultats sont illustrés dans les histogrammes de la figure IV.4.

$$\text{Décoloration \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Avec : C_0 et C_t sont les concentrations initiale et à l'instant t de substrat (mg/l).

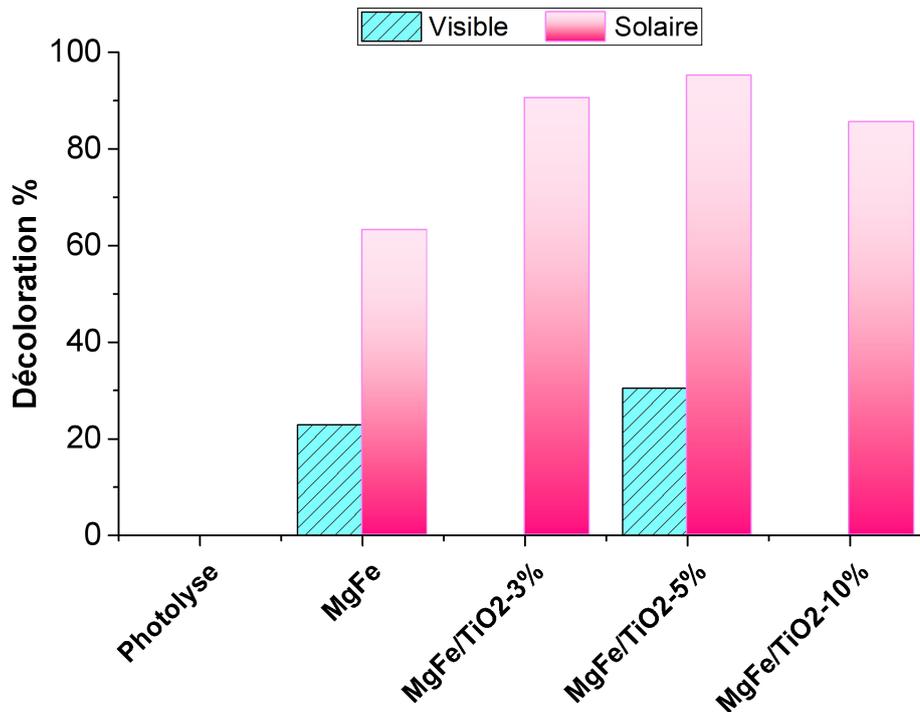


Figure IV.4 : Taux de décoloration en fonction du pourcentage de dopage.

Résultat et discussions :

D'après les histogrammes, il apparaît que le dopage par le TiO₂ améliore significativement l'efficacité photo-catalytique du matériau HDL (MgFe). En effet, la décoloration avec le matériau non dopé est de 22,89 et 63,26% sous les rayons visibles et solaires. Ce taux est augmenté à 90,60 ; 95,21 et 85,64% pour les matériaux dopés à 3, 5 et 10 %, respectivement après 45 min

d'exposition à l'irradiation solaire. Le matériau $\text{MgFe/TiO}_2\text{-5\%}$ présente le meilleur rendement sous les rayons solaires où la photo-décoloration et la photo-dégradation de la rhodamine B est étudiée en présence de ce matériau.

IV.7. L'adsorption de la rhodamine B à l'obscurité :

La dégradation par la photocatalyse hétérogène est un phénomène de surface dont les propriétés des photo-catalyseurs devront être déterminées. Avant d'exposer les suspensions aux rayons, une étude d'adsorption/désorption à l'obscurité est la première étape effectuée dont son intérêt est d'établir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et d'évaluer l'affinité de substrat envers le semi-conducteur.

Une masse de 25 mg du matériau $\text{MgFe/TiO}_2\text{-5\%}$ (photo-catalyseur) est mise en suspension dans 25 ml de la solution de colorant à 10 mg/l et à pH naturel de 6,65. Les suspensions sont maintenues sous agitation constante pendant des durées de temps allant de 5 à 60 min à l'ombre. Ensuite chaque solution est séparé à l'aide d'une centrifugeuse de type Hettich avec 4000 rotation/min pendant 15 min et le surnageant de chaque échantillon est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV -visible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.5.

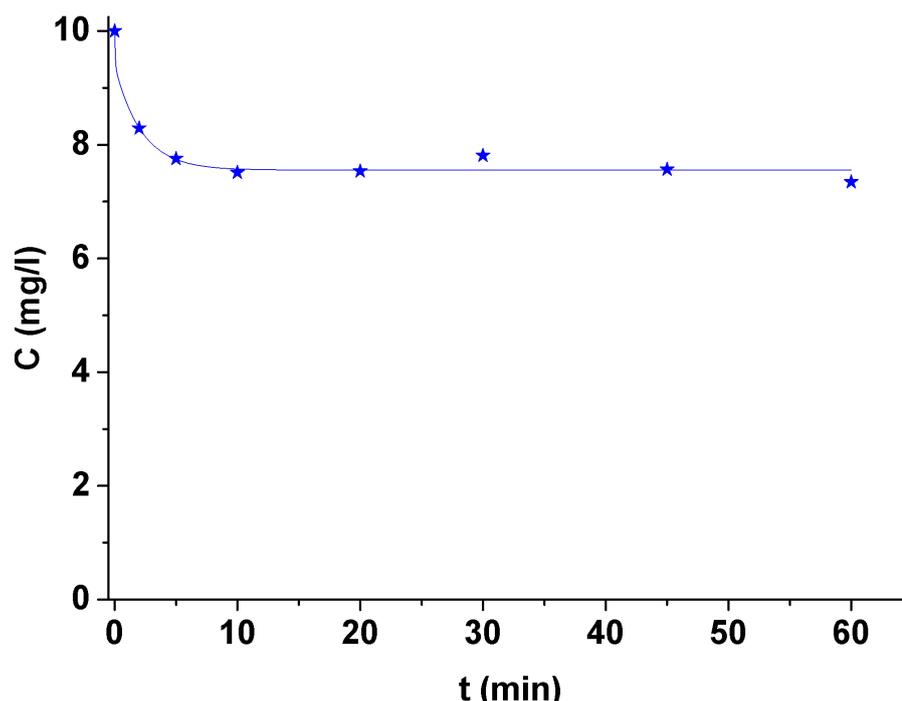


Figure IV.5 : Cinétique d'adsorption de la rhodamine B sur le photo-catalyseur $\text{MgFe/TiO}_2\text{-5\%}$ à l'obscurité.

Résultats et discussion :

L'allure du graphe de la figure IV.3 montre que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption est de 10 min avec un taux de décoloration de 24,87% et d'une capacité d'adsorption de 2,48 mg de Rh B/g de MgFe/TiO₂-5% calculée par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Avec :

C_e : concentration résiduelle du substrat à l'équilibre (mg/l) ;

m : la masse de l'adsorbant (le photo-catalyseur) (mg) ;

V : volume de la solution (ml).

Dans la suite de ce travail, les suspensions sont laissées pendant 15 min sous agitation à l'obscurité.

IV.8. Photo-décoloration et photo-dégradation de la rhodamine B par MgFe/TiO₂-5% :

IV.8.1. Optimisation de la dose du semi-conducteur :

Dans le processus photocatalytique, la masse du photo-catalyseur utilisée est un paramètre important qui affecte le taux de dégradation. Pour cela, une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la masse du photo-catalyseur MgFe/TiO₂-5% de 50 à 300 mg, chaque masse désirée est mise en suspension dans un volume de 100 ml de la solution de colorant Rh B de concentration 10 mg/l et sans modification du pH. Après l'établissement de l'équilibre adsorption/désorption à l'obscurité, les solutions sont exposées au rayon solaire pendant 3 heures. Des prélèvements d'environ 5 ml sont effectués à des intervalles de temps régulier à l'aide d'une pipette puis séparés par centrifugation et le surnageant de chaque échantillon est analysé par un spectrophotomètre UV -visible de type Jasco V-730 à 553,5 nm. Le taux de décoloration est calculés à 45 min et les résultats obtenues sont reportés dans le tableau IV.3 et représentés dans la figure IV.6.

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO₂

Tableau IV.3 : La variation du taux décoloration du colorant Rh B en fonction de la masse du photo-catalyseur.

m (MgFe/TiO ₂ -5%) (mg)	50	100	150	200	300
Le taux de décoloration %	82,86	95,21	99,40	99,69	96,54

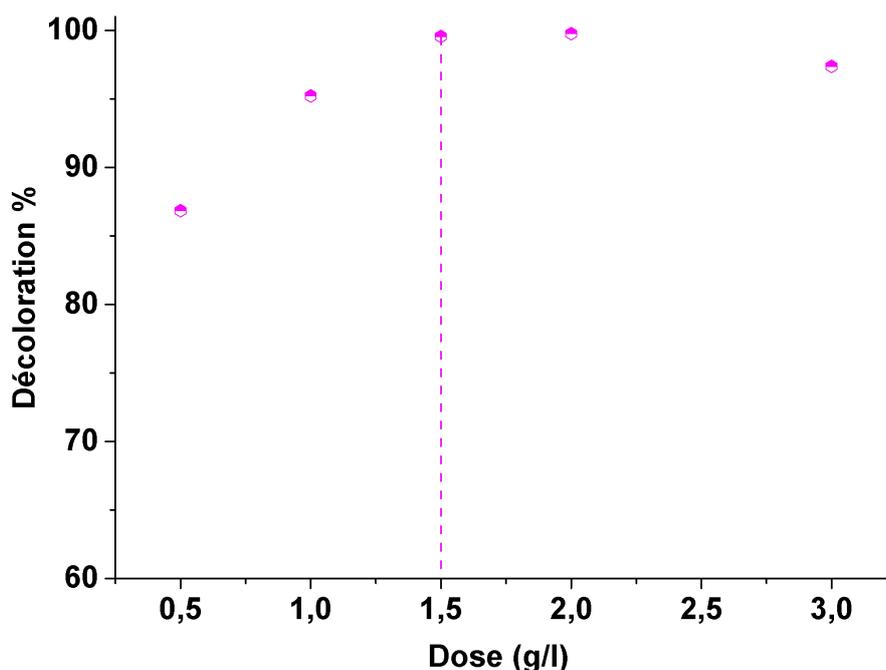


Figure IV.6 : Évolution de la décoloration de la rhodamine B en fonction de la dose (g/l) du matériau MgFe/TiO₂-5%.

Résultat et discussion :

L'allure de la courbe tracée peut être divisée en trois parties :

1. De 0,5 à 1,5 g/l : le taux de décoloration augmente proportionnellement avec la dose du photo-catalyseur où après 45 min de traitement, la rhodamine B est décolorée à 99,40 %.
2. De 1,5 à 2,0 g/l : la dégradation du colorant reste presque inchangeable.
3. Plus de 2,0 g/l : une presque légère diminution du taux de décoloration est remarquée. Cette diminution peut être expliquée par l'augmentation de la turbidité de la solution, ce qui empêche la diffusion de la lumière au sein de la solution provoquant une faible excitation du semi-conducteur et par conséquence, le nombre des paires électron/trou

d'oxydation formé est réduit.

L'analyse de ces résultats mènent à conclure que la masse optimale du matériau MgFe/TiO₂-5% pour la dégradation du colorant Rh B est de 150 mg/l.

IV.8.2. Effet de la concentration initiale du substrat Rh B :

La cinétique de photo-dégradation de la rhodamine B en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorant de 5 à 30 mg/l. Une quantité de 150 mg de MgFe/TiO₂-5% a été dispersée dans 100 ml d'une solution de Rh B à 5, 10, 15, 20 et 30 mg/l. L'adsorption in dark est faite en 15 min avant d'exposer les suspensions sous les rayons solaires en suivant les mêmes étapes utilisées précédemment. Les résultats obtenus sont présentées dans la figure IV.7.

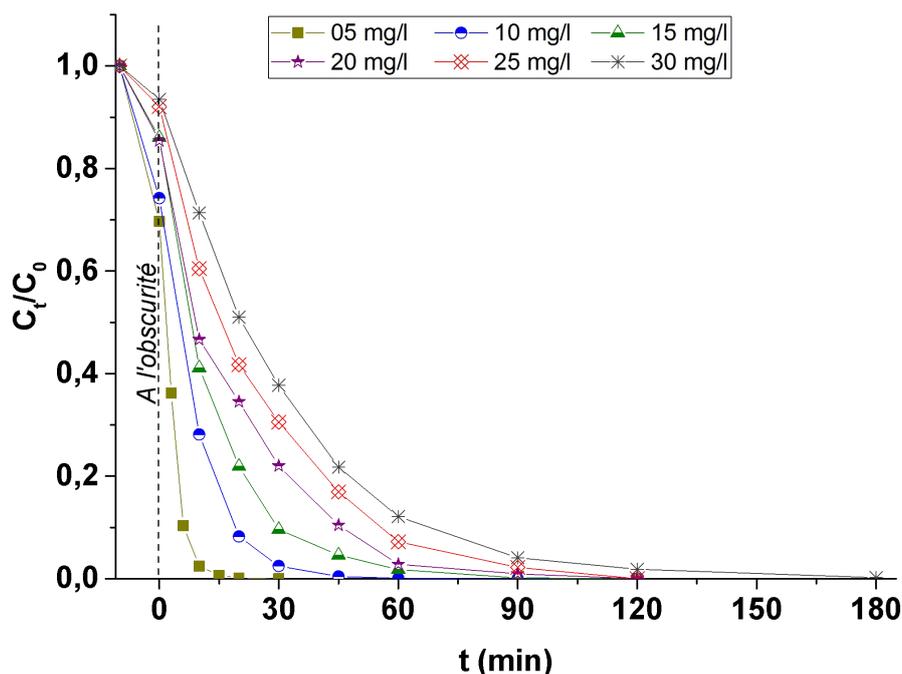


Figure IV.7 : Cinétique de dégradation de la rhodamine B à différentes concentrations en présence du matériau MgFe/TiO₂-5%.

Résultats et discussion :

Les courbes présentées dans la figure IV.7 montrent que le temps de la photo-décoloration est proportionnel avec la concentration initiale du colorant Rh B. Ces résultats sont en accord avec

celles obtenus dans la littérature. Cette évolution peut être attribuée à la formation de plusieurs couches de colorant adsorbées sur la surface du photo-catalyseur, ces couches peuvent gêner l'absorption de la lumière.

IV.8.3. Modalisation de la cinétique de la photo-dégradation :

Dans la littérature, la dégradation des polluants organiques par la photo-catalyse hétérogène, est décrite par deux modèles cinétiques : le (Eq.IV.4) et le modèle de Langmuir-Hinshelwood [81].

❖ Modèle du pseudo premier ordre est donné par l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C_{0,cor}}{C_t} \right) = k_{app} t \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Où :

$C_{0,cor}$: concentration du colorant après adsorption à l'obscurité (mg/l);

t : temps d'irradiation (min).

K_{app} : la constante apparente de la dégradation (min⁻¹). Le traçage de $\ln (C_{i,cor}/C_t)$ en fonction de temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à K_{app} .

La figure IV.8 présente le traçage de $\ln (C_{0,cor}/C_t)$ en fonction du temps pour la photo-dégradation de la rhodamine B à différentes concentration initiales en présence du MgFe-TiO₂.

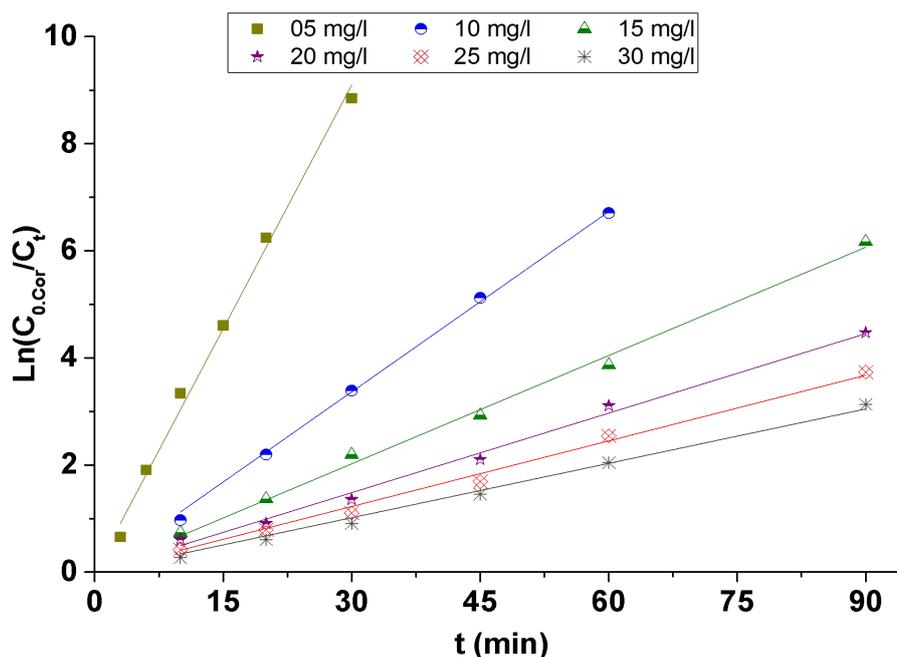


Figure IV.8 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre de la photo-dégradation de la Rh B.

Résultats et discussion :

Les tracées de $\text{Ln}(C_{0,\text{cor}}/C_t)$ en fonction du temps sont des droites linéaires dont le coefficient de corrélation R^2 est supérieure à 0,997 (Tableau IV.4), ce qui indique l'adéquation de ce modèle sur nos résultats expérimentaux. Il apparait également que la constante de vitesse (K_1) diminue en fonction de l'augmentation de la concentration du colorant.

Tableau IV.4 : les paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre.

C_0 (mg/l)	Équations	K_{app} (min^{-1})	R^2
5	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0,\text{cor}}}{C_t}\right) = 0,3032 \times t$	0,3032	0,998
10	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0,\text{cor}}}{C_t}\right) = 0,1122 \times t$	0,1122	0,999
15	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0,\text{cor}}}{C_t}\right) = 0,0674 \times t$	0,0674	0,998
20	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0,\text{cor}}}{C_t}\right) = 0,0495 \times t$	0,0495	0,997
25	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0,\text{cor}}}{C_t}\right) = 0,0408 \times t$	0,0408	0,997
30	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0,\text{cor}}}{C_t}\right) = 0,0339 \cdot t$	0,0339	0,997

Chapitre IV : Dégradation de la rhodamine B catalysée par un HDL dopé au TiO₂

❖ Modèle de Langmuir-Hinshelwood exprimé par la relation linéaire suivante :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_{0,cor}} \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Avec :

K_{L-H} : la constante de Langmuir-Hinshelwood (mg/l.min) ;

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption (l/mg) ;

V_0 : la vitesse initiale de la dégradation du polluant (mg/l.min) qui est calculée par la formule ci-après.

$$V_0 = -\frac{dc}{dt} = K_{app} X C_{0,cor} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Le tracé de l'inverse de la vitesse initial $1/V_0$ en fonction de l'inverse de la concentration initiale $1/C_{0,cor}$ est présenté dans la figure IV.9.

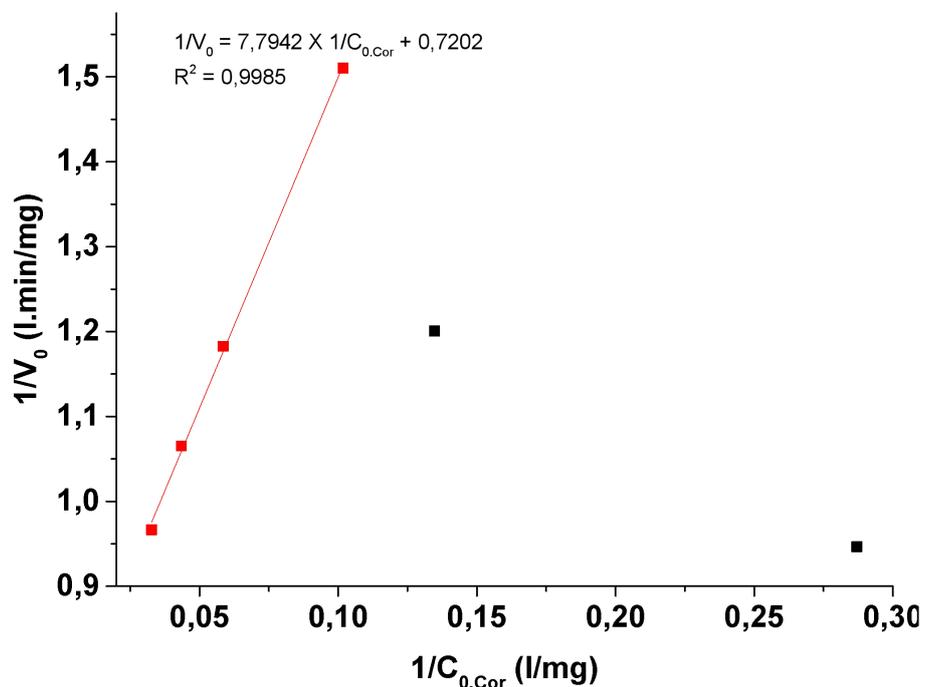


Figure IV.9 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la rhodamine B par le matériau MgFe/TiO₂-5%.

Résultats et discussion :

D'après la figure IV.9, il apparaît que les points des concentrations initiales en colorant Rh B de 15, 20, 25, 30 mg/l constitue une droite linéaire avec un bon coefficient de corrélation ($R^2=0,9985$). Par contre, les concentrations initiales 5 et 10 mg/l sont trop éloignés de la droite, cela est peut être due au faible teneur en substrat (solutions très diluées). On peut conclure que le modèle L-H est applicable pour la dégradation de la rhodamine B sous les rayons solaires.

A partir de l'équation obtenue, les constantes K_{L-H} et K_{ads} du modèle ont été déterminées et leur valeur est 1,39 mg/l.min et 0,0921 l/mg, respectivement.

IV.8.4. Effet du volume de la solution :

Afin d'évaluer l'influence du volume et/ou la hauteur de la solution sur le rendement du photo-catalyseur MgFe/TiO₂-5%, une série d'expérience est réalisée dans un cristalliseur de diamètre fixe (9,5 cm) où 150 mg a été ajouté à 100 (H= 2,0 cm), 150 (H= 2,8 cm), 200 (H= 3,7 cm), 300 (H= 5,6 cm) et 500 ml (H= 9,1 cm) à la concentration de 10 mg/l. Ensuite, les suspensions ont suivi le même protocole décrit précédemment et les résultats sont présentés sous formes des histogrammes dans la figure IV.10.

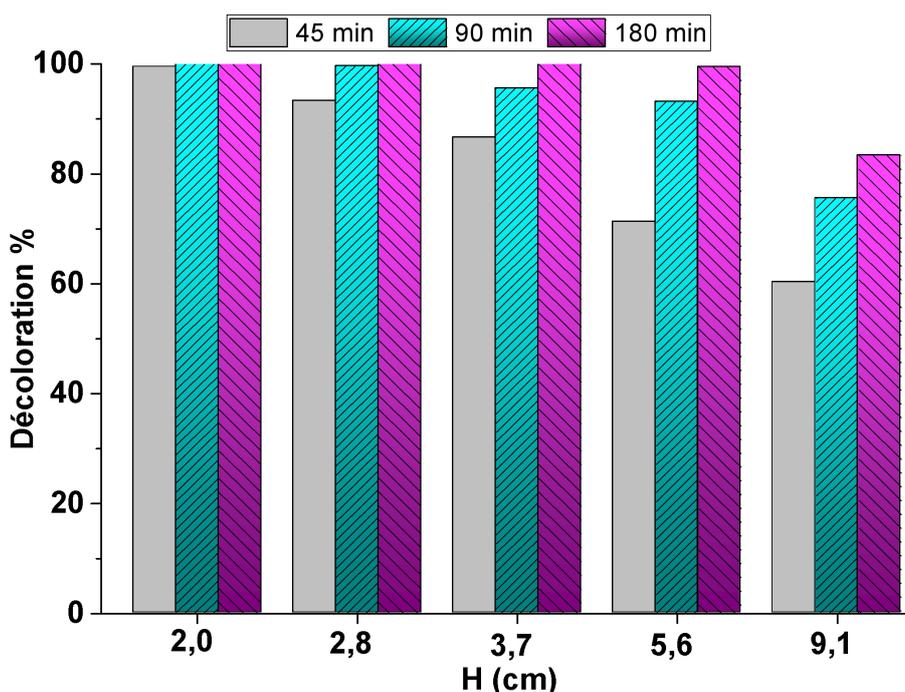


Figure IV.10 : Taux de décoloration de la rhodamine B à trois temps différents en fonction de la hauteur de la solution.

D'après les histogrammes, il s'est avéré que le taux de décoloration est influencé par la hauteur de la solution. Une décoloration totale dès les 45 min est observée pour la plus faible hauteur (2 cm). En augmentant le volume (ou la hauteur), le temps d'exposition aux irradiations solaires doit être prolongé afin d'avoir un taux d'élimination de 100 %. Par contre pour une hauteur de 9,1 cm, la solution est décolorée de 77,67% après 180 min de traitement. Cette diminution peut être expliquée par la limitation de la pénétration des rayons.

IV.8.5. Étude de la dégradation de la rhodamine B :

La figure IV.11 décrit l'évolution spectrale d'une solution de colorant rhodamine B à 10 mg/l traitée sous les rayons solaires avec un rapport solide/solution de 1,5 g/l. Les résultats des prélèvements des échantillons effectués à des intervalles de temps réguliers sont illustrés dans la figure IV.11.

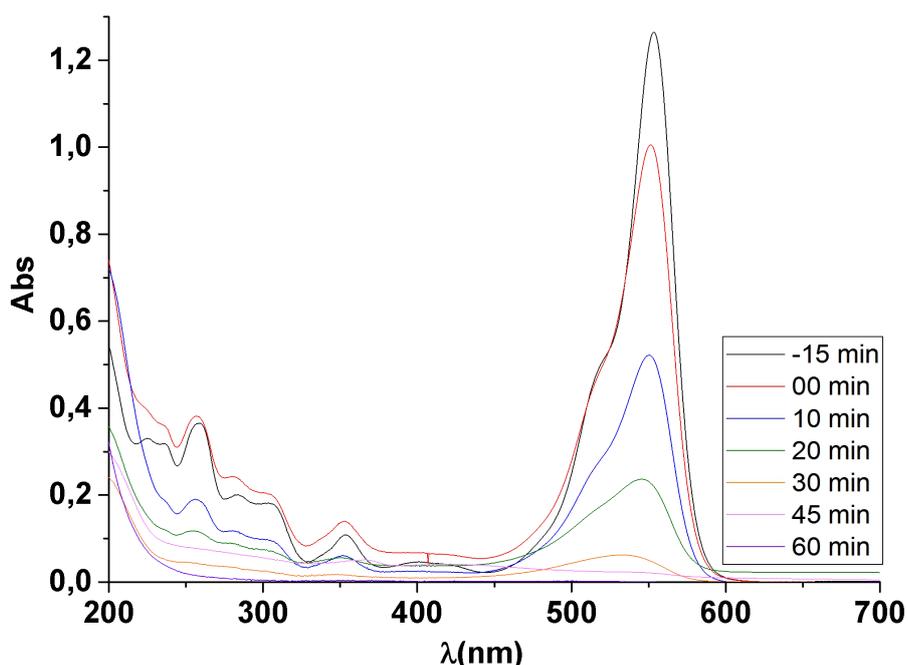


Figure IV.11 : Évolution spectrale d'UV-Visible de la rhodamine B à 10 mg.l⁻¹ traitée par le système MgFe/TiO₂-5%/ rayon solaire.

Résultats et discussions :

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-Visible de la photo-dégradation du rhodamine B par le matériau MgFe/TiO₂-5% sous l'irradiation des rayons solaires présenté dans

la figure IV.11 montre la disparition progressive de l'intensité des bandes d'absorption dans la région d'UV et de visible jusqu'à leur disparition après un temps de traitement de 180 min. Ces résultats nous laisse à supposer que les cycles aromatiques, les groupements chromophores et auxochromes de la molécule du Rh B peuvent être dégradée.

IV.8.6. Effet de scavenger :

La photo-dégradation des polluants organiques est effectuée par les espèces radicalaires. Ces dernières peuvent être identifiées séparément par l'introduction de piègeurs de radicaux (scavengers). L'étude d'identification des radicaux responsable de la dégradation a été réalisée comme suit : 150 mg de MgFe/TiO_2 -5% est mise en suspension dans 100 ml d'une solution de 10 mg/l de Rh B en ajoutant quatre espèces chimiques piègeurs qui sont : acide acétique (10^{-2}M), l'éthanol (10^{-2}M) et l'EDTA (10^{-2}M) pour piéger les radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$), les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) et les trous d'oxydation respectivement.

Des prélèvements ont été effectués, puis centrifugés et la concentration en colorant dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.12.

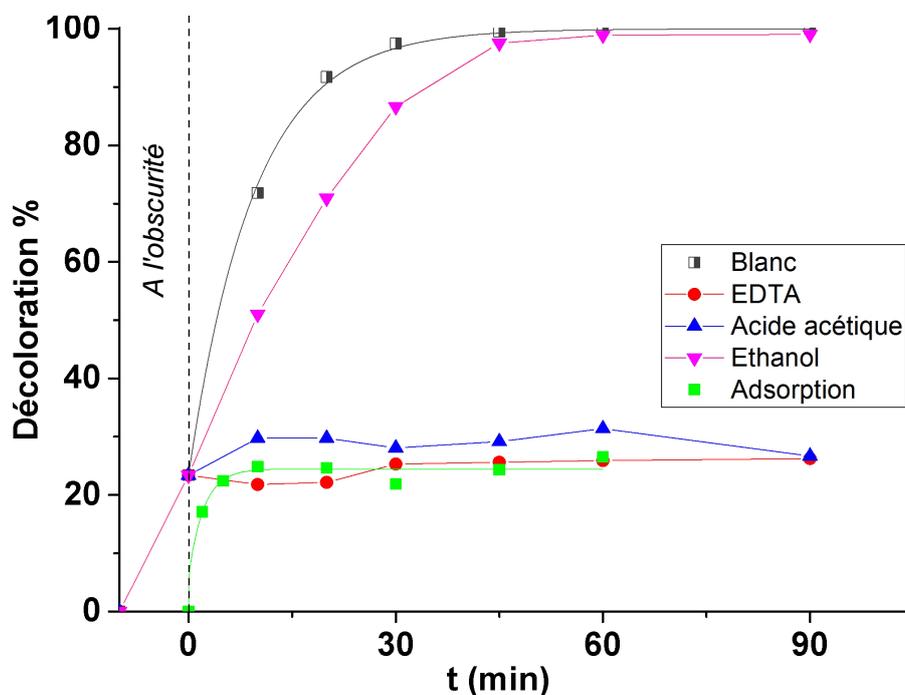


Figure IV.12 : L'effet des scavengers sur la dégradation photocatalytique du RhB en présence de MgFe-TiO_2 -5%.

Résultat et discussion :

L'ajout de l'EDTA fixe les trous h^+ qui sont les sites d'oxydations responsables de la dégradation soit par voie directe ou par l'intermédiaire de la formation des radicaux hautement oxydants. Il en résulte que la photodégradation catalytique du colorant est arrêtée.

L'addition de l'éthanol pour piéger le radical OH^\bullet n'a pas affecté le taux de décoloration. Par contre, la présence de l'acide acétique pour fixer le radical $O_2^{\bullet-}$ a diminué considérablement la dégradation du colorant ce qui nous a permis de conclure que les radicaux superoxydes sont responsables de l'oxydation de la rhodamine B.

IV.8.7. Réutilisation :

Dans le but de s'assurer que le catalyseur garde son activité photocatalytique pour plusieurs cycles d'utilisation, des expériences de réutilisation du matériau dans la photo-décoloration de la rhodamine B ont été effectuées avec une concentration initiale de 10 mg/L et un rapport solide/solution de 1,5 g/l, en travaillant dans les mêmes conditions décrites précédemment. Après la première utilisation, le photo-catalyseur est séparé par centrifugation, séché à 80°C puis lavé trois fois à l'eau distillée et remis en suspension dans une nouvelle solution et en suivant les mêmes étapes de travail. Le nombre de réutilisation était de cinq fois dont le taux de décoloration après 120 min est représenté par des histogrammes sur la figure IV.13.

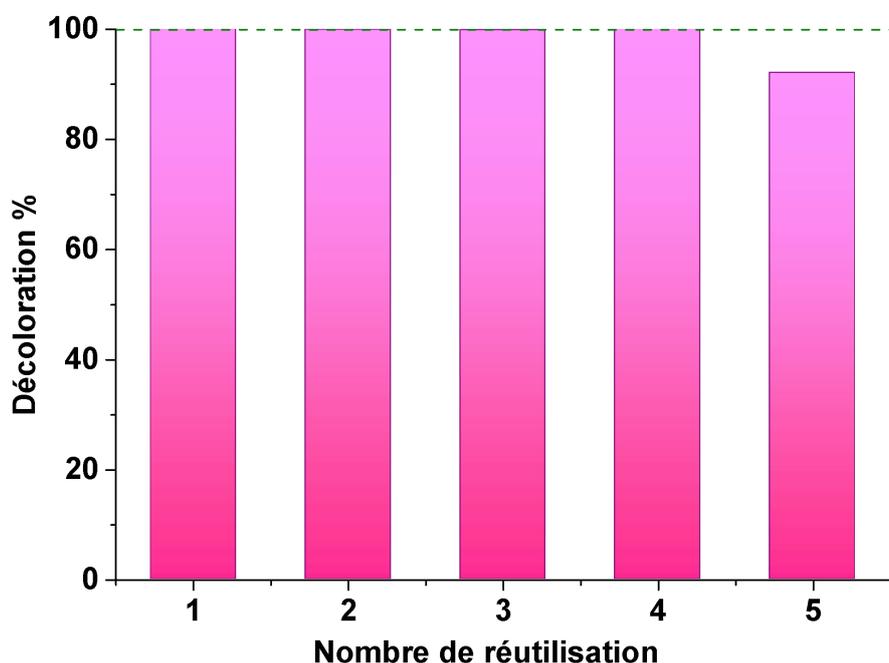


Figure IV.13 : Étude de la stabilité photocatalytique de MgFe/TiO₂-5% pour cinq utilisations.

Résultat et discussions :

Les résultats représentés dans la figure IV.13 montrent que le matériau garde son efficacité photocatalytique après les cinq utilisations successives. En effet on remarque uniquement une légère diminution du taux de photo-décoloration dans la cinquième utilisation de 8%. Le photo-catalyseur MgFe/TiO_2 -5% possède une bonne stabilité et une bonne efficacité photocatalytique capable d'oxyder les polluants organiques persistants.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le thème de ce mémoire comporte un travail qui s'inscrit dans le cadre environnemental dont son objectif est de dégrader un colorant industriel et toxique par un procédé d'oxydation avancée qui est la photo-catalyse hétérogène. En effet, ce procédé s'avère être une technique simple à mis en œuvre, économique (utilisant l'énergie solaire) et capable d'éliminer et dégrader les polluants réfractaires.

Le travail réalisé au cours de cette étude est devisé en trois étapes :

- La première consiste à synthétiser le photo-catalyseur appelé MgFe/TiO₂ (réaliser au sein du laboratoire de valorisation des matériaux « LVM » à l'Université de Mostaganem). Le matériau type hydroxyde double lamellaire est préparée par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH=7) avec un rapport massique Mg/Fe = 2. Puis, Ce dernier est ensuite dopé au différentes doses en TiO₂ P25(à 3%,5% et 10%) et calciné à 500°C.

- En second lieu, les performances photo-catalytiques des matériaux ainsi préparés ont été testées dans la décoloration de la rhodamine B afin de choisir celui qui possède le meilleur taux de dégradation. Les résultats ont montrés que le dopage a amélioré l'efficacité photo-catalytique et que le matériau MgFe/TiO₂-5% présent un taux de décoloration le plus élevée où l'élimination de la rhodamine B est de 95,21% après 45 min d'exposition au rayon solaire.

- La dernière étape consiste à appliquer la photo-catalyse hétérogène sur le colorant rhodamine B. Avant d'entamé ce travail, l'effet des rayons seuls (solaire et visibles) sur la décoloration du Rh B est réalisé. L'influence de plusieurs paramètres tels que : la dose en photo-catalyseur, l'adsorption à l'obscurité, la concentration du substrat, le volume de la solution et effet scavenger sur la dégradation photo-catalytique est étudiée. De plus, la stabilité du matériau MgFe/TiO₂-5% après cinq utilisations est également investie. Les résultats obtenus ont révélés que :

- Après 180 minutes de traitement, le taux de décoloration de la rhodamine B par la photolyse directe sous les rayons visibles et solaires est négligeable, ce qui confirme leur propriété récalcitrante.

Conclusion générale

- Le temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption de Rh B par le matériau MgFe/TiO₂-5% est atteint au bout de 10 min avec une capacité d'adsorption de 2,48 mg/g.
- Effet de la dose du semi-conducteur sur la dégradation du colorant a montré qu'une masse de 150 mg décolore complètement la solution ($\approx 99,40\%$) après 45 min d'irradiation solaire.
- La cinétique de dégradation à différentes concentration a révélé que la photo-décoloration des concentrations initiales élevées en colorant nécessite un temps plus long.
- La modélisation de la cinétique de décoloration du Rh B par MgFe/TiO₂-5% est bien décrite par le modèle du pseudo-premier ordre et de Langmuir-Hinshelwood.
- La variation du volume à traiter a montré l'effet de la hauteur de la solution sur la pénétration des rayons lumineux. Avec une hauteur de 2 cm, le taux décoloration est totale après seulement 45 min du traitement. Tandis que ce taux est 77,67% pour une hauteur de 9,1 cm après 180 min d'exposition au rayon solaire.
- Le suivi par spectrophotométrie de la dégradation de la rhodamine B montre la diminution progressive des intensités des bandes d'absorption dans le domaine UV et visible jusqu'à leur disparition après 180 minutes d'irradiation, ce qui probablement indique la dégradation de la molécule du polluant.
- L'effet des scavengers a permis d'identifier l'espèce radicalaire responsable de la dégradation de la Rh B et qui est probablement le O₂[•].
- Le photocatalyseur MgFe-TiO₂-5% a gardé son efficacité photo-catalytique dans l'élimination de la rhodamine B même après 5 utilisations.

L'efficience photo-catalytique du matériau préparé MgFe-TiO₂-5% a été confirmée dans l'oxydation de la rhodamine B. Ces résultats offrent à ce semi-conducteur un bon potentiel d'être tester avec d'autres polluants persistants et de même d'élargir son application par différentes techniques.

Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M. Bekkouche, Synthèse, caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M=Al,Fe) et application dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat. 2014. Université Mohamed Boudiaf d'Oran, Algérie.
- [2]. B. Benalioua, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse. Thèse de doctorat. 2016. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [3]. C. Alpin. Écologie. En cyclopédie Universalis, 1991, p1993.
- [4]. C. Bailleux, F. Benoit-Marquié. Brevet sol-gel. Européen patent N°1132133,2001, p 63.
- [5]. P. Hartemam, Contamination des eaux en milieu professionnel. EMC-Toxicologie Pathologie, 2004, p 63-78.
- [6]. F. Hafir, L. Latbi. Dégradation des polluants organiques par voie photocatalytique en milieu aqueux. Mémoire de master. 2013. Université de Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie.
- [7]. N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat. 2011. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [8]. H. Guereue, C. Gamella. Le traitement des eaux publiques industrielles et privées. Ed. Elyrols, 1978.
- [9]. AESN (Agence de l'Eau Seine Normandie), La qualité de l'eau. 2005.
- [10]. H. Sadok, Z. M, Modélisation et estimation dans les bio-réacteurs prise au traitement de l'eau. Thèse de doctorat. 1999. Faculté des sciences de l'ingénierie, Universités de Nice - Sophia Antipolis, France.
- [11]. MS. Ouali, Cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux. Office de publications universitaires, Algérie.
- [12]. M. Henze. Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes. Wat. Sci. Tech, Vol.25, 2006, p 1-15.
- [13]. A. Gaid. Épuration biologique des eaux usées urbaines. Office des publications universitaires, Algérie.
- [14]. J. Berland, M. Boutin, C. Molle, P. Cooper. Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. Office des publications des communautés européennes, Luxembourg, 2001.
- [15]. A. Norström, Treatment of domestic waste water using micro-biological processes and hydroponics in sweden. Department of Biotechnology, Division of Applied Environmental Microbiology, Royal Institute of

Références bibliographiques

Technology, Albal Nova University Center, Stockholm, Sweden, Printed at Intellecta Docu Sys AB, Nacka, Sweden.

[16]. S. Dalhaton, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejet industriels : cas des savonneries. Thèse de doctorat. 2014. Université de Grenoble, Français.

[17]. S. Rajgopalan. Water pollution problem in the textile industry and control. Trivedy RK Eds pollution Karad, India , 1995 , 21-44.

[18]. T. Routh. Anaerobic Treatment of vegetable tannery waste-water by UASB process. Journal of Environmental Protection, 1998, 115-123.

[19]. M. Ali, T. Sreekrishnan, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents - a review. Advances in Environmental Research, 2001, 175-196.

[20]. D. Koplín, W. al. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams. A national reconnaissance - Environmental Science & Technology, 1999-2000, 1202-1211.

[21]. E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of TiO₂. Journal of Hazardous Materials, 2006, 85-94.

[22]. C. Raghavacharya, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review. Chemical Engineering World 32, 1997, 53-54.

[23]. J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*. Thèse de Doctorat. 1998. University Kingston, Ontario, Canada March.

[24]. C. Laoubi, La dégradation du bleu méthylène par photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet). Mémoire de master. 2017. Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, Algérie.

[25]. H. Desoille, J. Scherrer , R. Truhauter. Précis de médecine du travail. 5^{ème} Ed. Masson, 1987, 838-845.

[26]. L. Rehn, A. Klin Chir. Blasengeschwülste bei Fuchsin-arbeiterm. 1895, 588-600.

[27]. R. Comes, B. Haveland-Smith. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthrene dyes. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 1982, 101-243.

[28]. C. Fernandes, V. Lalitha, K. Rao. Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic

Références bibliographiques

pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis*, 1991, 839-845.

[29]. S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 2004, 319-329.

[30]. C. Jenkins. Textile dyes are potential hazards. *Arch. Environ. Health*, 1978, 7-12.

[31]. J. Broome, M. Callahan, J. Heitz. Xanthene dye-sensitized photooxidation in the black imported fire ant. *solenopsis richteri*, *Environ. Entomol*, 1978, 83-886.

[32]. A. Kalfaoui, Étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques par adsorption sur matériaux naturels. Thèse de Doctorat. 2012. Université de Constantine, Algérie.

[33]. M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat. 2010. Université de Toulouse, Paul Sabatier.

[34]. E. Lefebvre, B. Legube. Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Wat. Res*, 1990, 591-606.

[35]. M. Franceschi, A. Girou, A. Carro-Diaz, T. Maurette, E. Puech-Costes. optimisation of the coagulation-floculation process of raw water by optimal design method. *Wat. Res*, 2002, 3561-3572.

[36]. Metcalf and Eddy. *Waste water engineering: Treatment and Rense*. 4th ed, Mc Graw-Hill Co, New York, 2003, 186.

[37]. H. Ratmaweena, H. Odegaard, J. Fetting. Coagulation with prepolymerized aluminium salts and their influence on particule and phosphorus removal. *Water sci. Technol*, 1992, 1229-1237.

[38]. M. Ourida, Étude de la station d'épuration de la ville de sidi aiche et valorisation des eaux épurées, Mémoire de Master. 2005. Université Mouhamed Boudiaf M'sila, Algérie.

[39]. N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorant. 2008, Université Ibn Zohr, Agadir.

[40]. A. Heuglein. Sonochemistry-historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 1987, 6-16.

[41]. N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube. Removal of hydroxylamine by processes generating HO· Radicals in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 1999, 105-110.

Références bibliographiques

- [42]. N. K. Benkhemkhem, Z. Drahmoune, Dégradation d'un colorant industriel par photocatalyse hétérogène. Mémoire de master. 2019. Universités de Abdelhamide Ibn Badis à Mostaganem, Algérie.
- [43]. R. Sauleda, E. Brillas. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. *Applied catalysis Environmental B*, 2001, 135-145.
- [44]. R. Nogueira, A. Trovo, M. dasilva, R. Villa, M. de Oliverra. Fundamentals and environmental applications of Fenton and processes. *Quinica Nova*, 2007, 400-408.
- [45]. J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Envi, Sci, Technol*, 2006, 1-84. Erratum, 2007, 273-275.
- [46]. R. Bauer, H. Fallmann. The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient waste water treatment method. *Research on chemical intermediates*, 1997, 341-345.
- [47]. C. Joseph, G. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sono-chemistry*, 2009, 583-589.
- [48]. N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. *Chimie organique*. Thèse de doctorat. 2018. Université de Lyon, Université de Gabès Tunisie, Français.
- [49]. Y. Mokhbi, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution. Thèse de doctorat. 2011. Université Ouargla, Algérie.
- [50]. R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application a la conception d'un photo-réacteur pilote. Thèse de Doctorat. 2006. Université Claude Bernard - Lyon, France.
- [51]. A. Mills, S. Le Hente. Au over view of semi-conducteur photo-catalysis. *J. Photobiol, A. Chem*, 1997, 1-35.
- [52]. M. Nan, B. Jin, K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytique water treatment technology. A review. *Water Research*, 2010, 2997-3027.
- [53]. C. Minero, D.Vione. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO_2 slurries. *Appl. Catal. B. Environ*, 2006, 257-269.
- [54]. H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par

Références bibliographiques

plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de Poitiers, France.

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

[56]. C. Chen, W. Ma, J. Zhao. Semiconductor mediated photodegradation of pollutants under visible light irradiation. Chem. Soc. Rev, 2010, 4206-4219.

[57]. S. Hwang, C. Lee, W. Choi. Highly enhanced photocatalytic oxidation of Co on titania deposited with Pt nanoparticles: Kinetics and mechanism. Appl. Catal. B Environ, 2003, 46, 49-63.

[58]. K. Wilke, H. Breuer. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. J. Photochem. Photobiol, 1999, 121, 49-53.

[59]. M. Ismail, Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible. Thèse de doctorat. 2011. Génie des procédés. Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (Tunisie), Français.

[60]. F. Zhang, X. Wang, C. Liu, Y. Wan, Y. Lon. Recent Advances and Applications of Semiconductor. Photocatalytic Technology Applied Sciences, 2019, 2489.

[61]. N. K. Lazaradis, T. D. Karapantsios. Georgantas. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. Wat. Res, 2003, 3023-3033.

[62]. Z. Boubberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. Derriche. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. J. Hazard. Mater, 2009, 378-3853.

[63]. F. Wu, R. Tseng, S. Juang. Kinetics of colour removal by adsorption from water using activated clay. Environ. Technol, 2001, 721.

[64]. B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, P. Besse. J. Chim. Phys, 1999, 455 - 463.

[65]. W. Brundley, S. Kikkawa. Clays and Miner, 1980, 87 - 91.

[66]. F. Millange, W. al. Chem. Mater, 2000, 1990-1994.

[67]. F. Gavani, F. Trifiro. Vaccari. hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications. Catal. Today, 1991, 173-301.

Références bibliographiques

- [68]. J. Bravo-Suarez, E. Paez-Mozo, S. Oyama. Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides :application to the study of their anion exchange characteristics. 2004, 601-614.
- [69]. W. Reichle. Synthesis of anionic clay minerals mixed metal hydroxides, hydrotalcite. *Solid State Ionics*, 1986, 135-141.
- [70]. A. Roy, C. Forano, M. El Malki, J. Besse .New York, 1999, 108.
- [71]. L. Bige. Thèse d'Université Blaise Pascal. 1998. Clermont-Ferrand.
- [72]. D. Segal, J. Non. *Cryst Solids*, 1984, 183-191.
- [73]. U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani. *European. J. Inorganic. Chem*, 1981, 439- 1446.
- [74]. M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim. *J. Phys. Chem*, 1996, 8535.
- [75]. I. Paush, H. Lohse, K. Schürmann, R. Allm, R. ann. *Clays Clay Miner*, 1986, 507.
- [76]. C. Swamy, S. Kannan, S. Velu. *Main Group Elements and their Compounds*. Narosa Publishing House, New Delhi, 1996.
- [77]. B. Belloto, M. Rebours, B. Clause, O. Lynch, J. Bazin, D. Elkaim. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 1996, 8535-8542.
- [78]. T. Wihilton, P. Vickers, S. Mann. *Bioinorganic clays. J.Mater. Chem*7, 1997,1623-1629.
- [79]. F. Cavani, F. trifiro. vaccari. *Catal. Today* 35, 1991, 113.
- [80]. J. Shi, L. Chen. Determination of rhodamine B in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods*, 6(21), 2014, 8627-8632.
- [81]. H. Hentit, MR. Ghezzar, M. Womes, JC. Jumas, A. Addou, MS. Ouali. Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphatemolecular sieves. *J Mol CatalAChem*390,2014,37-44.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.003>.

