

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT  
SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد ابن باديس-مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM



كلية العلوم و التكنولوجيا  
جامعة عبد الحميد ابن باديس-مستغانم

N° d'ordre : M2/GC/2020

## Mémoire en vue de l'obtention de Diplôme MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Thème

### MODÉLISATION ET SIMULATION DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE D'UN COLORANT INDUSTRIEL

Présenté par:

**Djamel Eddine BELOUNIS**

Soutenu le: 11/ 07/ 2020 devant le jury composé de:

Président : M.R. GHEZZAR Professeur Université de Mostaganem

Examineur : A. BELHAINE MCB Université de Mostaganem

Encadreur : M. GHELAMALLAH Professeur Université de Mostaganem

Année Universitaire: 2019/2020.

## REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je tiens à remercier le bon **Dieu ALLAH**, de m'avoir donné la patience, la volonté, et la santé pour mener à terme mon projet de fin d'étude.

Le Prophète **Mohamed** (que la prière d'Allah et Son salut soient sur lui) a dit: « Celui qui ne remercie pas les gens n'a pas remercié Allah ».

Après avoir vécu des moments difficile dans les conditions de la pandémie COVID-19 qui ont rendu notre travail très compliqué, heureusement que j'ai eu la chance d'être entouré par des professeurs qui m'ont été d'un soutien énorme tous au long de cette période.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dont je suis très reconnaissant envers sa directrice Professeur **F. ABDELMALEK**, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour sa gentillesse, ses conseils et de nous avoir appris le travail en équipe et le comportement qu'il faut avoir dans laboratoire.

Je remercie Monsieur **M. GHELAMALLAH**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir dirigé mon travail de mémoire de master qui m'a fait bénéficier de ses conseils pour aboutir enfin à terminer mon projet de fin d'étude.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur **M.R. GHEZZAR**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui m'a été d'une aide vraiment précieuse et m'a soutenu depuis ma 2<sup>ème</sup> année licence, et qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **A. BELHAINE**, Maitre de Conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury.

Que Monsieur **A. ADDOU**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, trouve l'expression de ma profonde gratitude pour ses orientations scientifiques dans la réalisation de ce travail au sein du laboratoire STEVA.

Enfin, je remercie Melle **F. DAMEN** et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## DÉDICACE

*Je dédie ce mémoire à:*

- *Mes très chers parents, ma mère Rahmouna BOUDAHMANI, et mon père Djilali BELOUNIS, pour tous les sacrifices. Aucun mot ne pourrait exprimer à leur juste valeur la gratitude, je peux juste dire que c'est le vrai sens de "Amour inconditionnel".*
  
- *Ma chère et seule sœur Fatima BELOUNIS, son conjoint Karim ACHIR, et ses jolies filles Ritadj, Djamila, et Amira.*

*Djamel Eddine*

## Abstract

The modeling of the photocatalytic degradation process of Acid Green 25 (AG 25) dye under sunlight, by using Zinc Oxide (ZnO) as a photocatalyst follows first-order kinetics and also follows the Langmuir-Hinshelwood model, which is exclusively applied in heterogeneous phase photocatalysis. Using of MATLAB and Simulink will help us to solve complex differential equation numerically (ode45, simulink) and their graphic representation, this will give us an idea about the most effective model according to this photocatalytic degradation.

**Key-words:** *Photocatalytic degradation, Acid Green 25 dye, ZnO, Modeling, MATLAB, Simulink.*

## Résumé

La modélisation du processus de dégradation photocatalytique du colorant Vert Acide 25 (AG 25) sous la lumière du soleil, en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) comme photocatalyseur, suit une cinétique de premier ordre, et également suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, qui est exclusivement appliqué à la photocatalyse en phase hétérogène. L'utilisation de MATLAB et de Simulink nous aidera à résoudre numériquement des équations différentielles complexes (ode45, simulink) et leur représentation graphique, ce qui nous donnera une idée du modèle le plus efficace en fonction de cette dégradation photocatalytique.

**Mot-clés:** *Dégradation photocatalytique, colorant Vert Acide 25, ZnO, Modélisation, MATLAB, Simulink.*

## ملخص

النمذجة العملية للتحلل الضوئي للصبغة الحمضية الخضراء 25 (VA 25) تحت أشعة الشمس ، باستخدام أكسيد الزنك (ZnO) كمحفز ضوئي يتبع الحركية من الدرجة الأولى ويتبع أيضًا نموذج Langmuir-Hinshelwood ، والذي يتم تطبيقه حصريًا في التحفيز الضوئي الغير متجانس. سيساعدنا استخدام MATLAB و Simulink على حل المعادلة التفاضلية المعقدة حلا رقميا ( ode45 ، simulink ) وتمثيلها البيانيا ، وهذا سيعطينا فكرة عن النموذج الأكثر فعالية وفقًا لهذا الانحلال التحفيزي الضوئي.

**الكلمات المفتاحية:** *التحلل الضوئي ، الصبغة الخضراء الحمضية 25 ، ZnO ، النمذجة ، MATLAB ، Simulink.*

## SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	1
DÉDICACE .....	2
Abstract.....	3
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	7
LISTE DES TABLEAUX .....	7
LISTE DES FIGURES .....	8
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	10
<b>CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS ET LES MÉTHODES DE DÉGRADATION</b>	
.....	11
Introduction.....	12
I.1. Généralités sur les colorants .....	13
I.1.1. Historique des colorants .....	13
I.1.1.1. Colorants naturels.....	13
I.1.2. Classification des colorants .....	14
I.1.2.1. Classification chimique.....	14
I.1.2.1.1. Colorants anthraquinoniques .....	15
I.1.2.1.2. Colorants indigoïdes.....	15
I.1.2.1.3. Colorants xanthènes .....	15
I.1.2.1.4. Phtalocyanines .....	15
I.1.2.1.5. Colorants nitrés et nitrosés .....	15
I.1.2.2. Classification tinctoriale .....	15
I.2. Méthodes de traitement des colorants .....	16
I.2.1. Méthode d'Oxydation Chimique.....	17
I.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POAs) .....	17
I.2.2.1. Classification des Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) .....	17
I.2.2.1.1. Procédés d'oxydation avancée non-photochimique .....	18
I.2.2.1.1.1. Ozonation .....	18
I.2.2.1.1.2. Ozonation avec le peroxyde d'hydrogène (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	19
I.2.2.1.1.3. Procédés de Fenton .....	19
I.2.2.1.1.4. Oxydation à l'air humide (WAO) .....	20
I.2.2.1.1.5. Oxydation électrochimique (EO).....	20
I.2.2.1.2. Procédés d'oxydation avancée photochimique .....	20
I.2.2.1.2.1. Procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	21

I.2.2.1.2.2. Procédé Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV) .....	21
I.2.2.1.2.3. Procédé (UV/ $\text{O}_3$ ).....	22
I.2.2.1.2.4. Procédé UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	22
Conclusion .....	23

## **CHAPITRE II: PHOTOCATALYSE ET L'OXYDE DE ZINC COMME PHOTOCATALYSEUR**

.....	24
Introduction.....	25
II.1. Généralités sur la photocatalyse.....	26
II.1.1. Définition .....	26
II.1.2. Principe .....	27
II.1.3. Types de la photocatalyse .....	28
II.1.3.1. Photocatalyse homogène .....	28
II.1.3.2. Photocatalyse hétérogène .....	28
II.1.4. Facteurs influençant sur la photocatalyse .....	29
II.1.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	29
II.1.6. Applications de la photocatalyse .....	29
II.2. Photocatalyseur Oxyde de Zinc (ZnO).....	30
II.2.1. Définition .....	30
II.2.2. Propriétés de ZnO .....	30
II.2.2.1. Propriétés cristallographique .....	30
II.2.2.2. Propriétés électro-optiques .....	32
II.2.2.3. Propriétés de luminescence.....	33
Conclusion .....	33

## **CHAPITRE III: ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE (UV/ZnO) DU VERT ACIDE 25**

.....	34
III.1. Étude expérimentale de la photo-dégradation (UV/ZnO) du Vert Acide 25 .....	35
III.1.1. Matériels et méthodes.....	35
III.1.1.1. Polluant d'étude: le Vert Acide (VA 25) .....	35
III.1.1.2. Préparation de la solution du Vert Acide (VA 25) .....	36
III.1.1.3. Semi-conducteur l'oxyde de zinc (ZnO) .....	36
III.1.1.4. Dispositif et procédure expérimentale .....	36
III.1.1.4.1. Dispositif expérimental.....	36
III.1.1.4.2. Protocole expérimental .....	37

a. Adsorption.....	37
b. Photolyse.....	37
c. Photocatalyse.....	37
III.1.1.5. Technique d'analyse: Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible .....	38
III.1.1.5.1. Loi de Beer-Lambert.....	38
III.1.2. Résultats et discussions .....	40
III.1.2.1. Courbe d'étalonnage.....	40
III.1.2.2. Traitement photocatalytique solaire du vert acide 25 par ZnO .....	41
III.1.2.2.1. Équilibre d'adsorption.....	41
III.1.2.2.2. Étude de photolyse et photocatalyse.....	42
III.1.2.2.3. Effet de la concentration initiale .....	43
<b>CHAPITRE IV: MODÉLISATION ET SIMULATION DU PROCESSUS DE PHOTO-DÉGRADATION (UV/ZnO) DU VERT ACIDE 25</b>	
.....	45
Introduction.....	46
IV.1. Modélisation simulation de la photo-dégradation du VA 25 .....	46
IV.1.1. Étude cinétique.....	47
IV.1.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	47
IV.1.1.2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).....	48
IV.1.2. Ingénierie de la réaction photocatalytique.....	51
IV.1.2.1. Réacteur parfaitement agitée fermé (RPAF).....	52
a. Modèle du pseudo-premier ordre .....	52
b. Modèle de Langmuir- Hinshelwood .....	53
IV.1.2.2. Réacteur parfaitement agitée continu (RPAC) .....	55
a. Modèle du pseudo-premier ordre.....	55
b. Modèle de Langmuir-Hinshelwood .....	56
Conclusion .....	60
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	61
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	62

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

**AG 25:** Acid Green 25 (en français: Vert Acide 25 (VA 25)).

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry.

**Ref.:** Référence.

**COD:** Chemical Oxygen Demand.

**POA:** Procédés d'Oxydation Avancée.

**WAO:** Wet Air Oxidation.

**UV:** Ultraviolet.

**EO:** Electro-oxydation.

**ROS:** Reactive Oxygen Species.

**TCO:** Transparent Conductive Oxide

**eg.:** Exemple.

**Sc:** Semi-conducteur.

**BV:** Bande de valence.

**BC:** Bande de conduction.

**cd:** Candela.

**L-H:** Langmuir-Hinshelwood.

**RPAF:** Réacteur parfaitement agité fermé.

**RPAC:** Réacteur parfaitement agité continu.

**SI:** System International.

**DTS:** Distribution de temps de séjour.

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	14
<b>Tableau I.2:</b> Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile ....	16
<b>Tableau I.3:</b> La classification des procédés d'oxydation avancée.....	18
<b>Tableau II.1:</b> Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	29
<b>Tableau III.1:</b> Caractéristiques de l'oxyde de zinc .....	36
<b>Tableau IV.1:</b> Valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre pour différente concentrations initiaux du AG 25 .....	49

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b> Réaction de Photo-Fenton. ....	21
<b>Figure II.1:</b> Étapes du processus de réaction photocatalytique.....	26
<b>Figure II.2:</b> Schéma de principe de la photocatalyse .....	27
<b>Figure II.3:</b> Structure hexagonale de la wurtzite du ZnO.....	30
<b>Figure II.4:</b> Phases de sel gemme (à gauche) et de zinc blende (à droite) du ZnO.....	32
<b>Figure III.1:</b> La structure chimique en 3D et 2D du Vert Acide 25.....	35
<b>Figure III.2:</b> Schéma du dispositif expérimental .....	37
<b>Figure III.3:</b> Schéma simplifié de principe de spectrophotomètre .....	38
<b>Figure III.4:</b> Spectre d'absorption UV-Vis du colorant Vert Acide 25 [51].....	40
<b>Figure III.5:</b> Courbe d'étalonnage pour la solution de Vert Acide 25.....	41
<b>Figure III.6:</b> Taux d'adsorption du Vert Acide 25 sur ZnO en mode obscurité.....	42
<b>Figure III.7:</b> Cinétique de dégradation du vert acide 25 par photolyse et photocatalyse ([ZnO] = 2 g/L).....	43
<b>Figure III.8:</b> Taux de dégradation du AG 25 pendant la réaction avec le ZnO en présence de lumière solaire naturelle; [ZnO] = 1,5 g/L [53].....	44
<b>Figure IV.1:</b> Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation photocatalytique du vert acide 25, avec [AG 25] = 80 $\mu\text{mol/L}$ , dose de [ZnO]=2 g/L.....	48
<b>Figure IV.2:</b> Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour chaque solutions du AG 25...	49
<b>Figure IV.3:</b> Vérification du modèle Langmuir-Hinshelwood .....	50
<b>Figure IV.4:</b> Simulation du modèle du pseudo-premier ordre (RPAF).....	53
<b>Figure IV.5:</b> Simulation du modèle de Langmuir-Hinshelwood (RPAF) .....	54
<b>Figure IV.6:</b> Simulation de modèle du pseudo-premier ordre (RPAC) ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ) .....	56
<b>Figure IV.7:</b> Simulation du modèle de Langmuir-Hinshelwood (RPAC) ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ) .....	57
<b>Figure IV.8:</b> Comparaison de la cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre en RPAF et RPAC ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ) .....	58
<b>Figure IV.9:</b> Comparaison de la cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood en RPAF et RPAC ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ) .....	59

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est une source essentielle pour la vie sur la planète et pour le développement humain. L'industrie textile est l'une des activités anthropiques qui consomment le plus d'eau et la polluent le plus. Les eaux usées des usines de textiles sont classées comme les plus polluantes de tous les secteurs industriels, compte tenu du volume généré ainsi que de la composition des effluents. Les colorants sont perdus dans les effluents au cours des opérations de teinture et de finissage, en raison de l'inefficacité du processus de teinture.

Les colorants peuvent rester dans l'environnement pendant une période prolongée, à cause de leur grande stabilité thermique et photographique qui leur permet de résister à la biodégradation, donc il faut chercher des moyens efficaces pour les éliminer ou diminuer leur impact sur l'environnement et par conséquent sur la santé humaine.

Pour cette raison beaucoup de méthodes sont intervenues pour éliminer les colorants présents dans les eaux usées. Il existe des procédés d'élimination classiques, dont le type est en fonction du traitement utilisé: chimique, physique et biologique. Des procédés plus récents est plus efficaces, comme les procédés d'oxydation avancée, apporte une solution efficace pour le traitement des colorants. Ces procédés existent en plusieurs types dont la photocatalyse qui dégrade les colorants à l'aide des radicaux très réactifs, cette méthode utilise des semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , ...) comme photocatalyseur pour produire les radicaux.

L'objectif de notre travail est d'étudier la photo-dégradation du colorant Vert Acide 25 (AG 25) en présence d'une dose de l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Il est organisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre aborde les colorants d'une façon générale et les différentes méthodes utilisées pour les dégrader.
- Le second chapitre concerne la photocatalyse comme une méthode moderne pour la dégradation, et aborde quelques propriétés du photocatalyseur oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).
- Le troisième chapitre a pour objet l'étude expérimentale de la dégradation photocatalytique du Vert Acide 25 (AG 25) en présence du  $\text{ZnO}$ .
- Le dernier chapitre est consacré à la modélisation et la simulation de la photo-dégradation du Vert Acide suivant le modèle du pseudo-premier ordre et le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans le réacteur fermé et ouvert.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui constitue une synthèse des résultats obtenues dans notre étude.

# **CHAPITRE I:**

## **GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS ET LES MÉTHODES DE DÉGRADATION**

## **Introduction**

Le colorant est une substance capable de donner une couleur aux textiles, au papier, au cuir et à d'autres matériaux de telle sorte que la coloration ne soit pas facilement altérée par le lavage, la chaleur, la lumière ou d'autres facteurs auxquels le matériau est susceptible d'être exposé. Les colorants sont pour la plupart des composés organiques tandis que les pigments peuvent être aussi des composés inorganiques. Les pigments donnent généralement des couleurs plus vives et peuvent être des colorants insolubles dans le milieu utilisé [1].

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs. Lorsque ces rejets générés par les différentes industries sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques, ils vont présenter un très grand danger sur la flore et la faune. Ils sont parfois susceptibles d'affecter le système immunitaire d'une personne. Par inhalation sous forme de poussières, les colorants peuvent conduire à des problèmes respiratoires, c'est ce qu'on appelle la sensibilisation respiratoire, dont les symptômes comprennent des démangeaisons, des larmoiements, des éternuements et des symptômes d'asthme tels que la toux et une respiration sifflante [2]. Donc l'utilisation de matières colorantes naturelles réduit l'impact environnemental des produits obtenus [3].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique, et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [4].

## **I.1. Généralités sur les colorants**

### **I.1.1. Historique des colorants**

Les premiers colorants ont été utilisés il y a des milliers d'années. Certains archéologues montrent que la teinture des textiles remonte au néolithique ou à l'âge de la pierre, qui a eu lieu vers 10 200 ans avant Jésus-Christ. Certaines données indiquent que la teinture a été effectuée il y a plus de 4 000 ans, en raison des preuves de teinture des tissus trouvées dans les tombes égyptiennes [5]. Les teintureriers bien développées existent dans de nombreuses régions du monde. Les anciens Égyptiens, les Phéniciens et les Péruviens étaient connus pour leur excellente teinture. Les teinturiers italiens ont été parmi les meilleurs de l'époque romaine jusqu'au XVIe siècle. La technique de fixation des colorants sur du coton a été introduite en Inde. Les teinturiers Chinois ont été les premiers à utiliser les pigments naturels pour colorer la soie [6].

#### **I.1.1.1. Colorants naturels**

Les colorants étaient à l'origine dérivés de sources naturelles telles que les légumes, les plantes, les arbres, les lichens et les insectes. La dépendance à l'égard des colorants naturels s'est maintenue pendant longtemps jusqu'aux années 1850. Certains des colorants naturels utilisés dans l'Antiquité étaient l'indigo, l'alizarine, le violet tyrien, le jaune et le bois de construction. Examinons chacun d'eux et voyons d'où ils proviennent et comment ils ont été développés [5].

Les teintures naturelles ont été des articles commerciaux importants tout au long de l'histoire jusqu'à la mise au point des teintures synthétiques. Les teintures naturelles avaient été remplacées dans la plupart des applications par des colorants de synthèse dès le début du XXe siècle. Cependant, la plupart de ces colorants restent importants pour les artistes, les artisans et les producteurs de niche [6].

#### **I.1.1.2. Colorants synthétiques**

En 1856, le chimiste anglais William Perkin a découvert le premier colorant synthétique de couleur violette qu'il appelle la mauve alors qu'il essaie de fabriquer de la quinine dans son laboratoire. Cette découverte a donné naissance à une nouvelle industrie de teinture synthétique qui a changé le cours de l'industrie textile en la détournant de l'utilisation de teintures naturelles pour produire des teintures à partir de goudron de houille [7]. Et afin de

mettre au point des méthodes de production à grande échelle pour ses matières premières, Perkin a construit une usine à Greenford Green dans le Middlesex. Au début, un résidu violet a été formé dans l'eau au cours d'une manipulation d'aniline. Mais, suite à son succès en France, il a été rebaptisé mauve (ou mauveine), d'après le mot français pour la fleur de mauve violette [8].

### I.1.2. Classification des colorants

Parmi les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le domaine UV, seulement les colorés ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le domaine visible (de 380 à 750 nm). Les matières colorantes consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. Il se produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde dû d'une part à la diminution de l'énergie des liaisons  $\pi$  et d'autre part à l'augmentation de l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$ .

Le groupe auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. Par l'ajout d'auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) au système aromatique conjugué, le groupe se joint à la conjugaison du système  $p$  et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9].

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes [9].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

#### I.1.2.1. Classification chimique

Le classement selon la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (Tableau I.1) [4, 10].

#### **I.1.2.1.1. Colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ils constituent la famille de colorants la plus répandue après la famille des colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

#### **I.1.2.1.2. Colorants indigoïdes**

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

#### **I.1.2.1.3. Colorants xanthènes**

Ces colorants ont tendance à être fluorescent, dont le composé le plus connu est la fluorescéine. Leur usage est bien établi surtout comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

#### **I.1.2.1.4. Phtalocyanines**

Les colorants de ce groupe sont à base de nitriles phtaliques et ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

#### **I.1.2.1.5. Colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants sont relativement anciens et très limités en nombre. Ils sont toujours en usage, du fait de leur coût très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

### **I.1.2.2. Classification tinctoriale**

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant- substrat. Le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il s'intéresse à la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité vis à vis des diverses fibres et sur la nature de la fixation. Ceci repose sur le type de la liaison colorant-substrat (ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente). On

distingue différentes catégories tinctoriales définies selon les auxochromes. Dans le **tableau I.2** on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

**Tableau I.2:** Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [4].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peuvent être appliqués directement à la cellulose sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersés	Non hydrosoluble.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
De Cuve	Insolubles dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; les plus complexe chimiquement.

## I.2. Méthodes de traitement des colorants

Le problème de pollution des eaux par les colorants est principalement lié aux rejets textiles. En effet, au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment dans les industries textiles se divisent en trois catégories [11, 12]:

**Procédés physiques:** coagulation, floculation, filtration, osmose inverse, adsorption...

**Procédés chimiques:** oxydation classique, réduction par  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , méthode compleximétrique...

**Procédés biologiques:** traitement sur un lit fluidisé, boue activée...

### **I.2.1. Méthode d'Oxydation Chimique**

La dégradation des colorants par oxydation chimique est considérée comme l'une des solutions parmi de nombreuses méthodes physico-chimiques les plus rentables. Les oxydants chimiques comme l'ozone, le chlore et l'hypochlorite de sodium détruisent les liaisons chimiques à l'origine de la couleur des colorants selon Perkin et al. [13, 14].

La quantité d'oxydant consommée affecte le coût du traitement de toutes les méthodes d'oxydation chimique. Celui-ci peut être augmenté considérablement par ajout d'une grande quantité de produits chimiques qui se traduira par une meilleure qualité des effluents. Ainsi, l'opération la plus rentable du processus d'oxydation consiste à appliquer le dosage chimique minimum pour réduire la couleur de l'effluent à un niveau acceptable. Pour cela, il faut comprendre les propriétés d'oxydation chimique de la substance colorante afin d'ajuster le dosage chimique en fonction des changements de la réaction chimique.

Dans le passé, il était presque impossible d'assembler un dispositif permettant d'obtenir un tel mécanisme de contrôle automatique du dosage. Avec l'avènement de machines moins chères plus puissantes et plus conviviales, il est possible de mettre en place un dispositif de mesure de la couleur et de rétroaction en ligne pour contrôler automatiquement le dosage chimique [14].

### **I.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA constituent une alternative intéressante pour le traitement des eaux souterraines contaminées et des eaux usées industrielles contenant des substances anthropogènes non biodégradables, ainsi que pour la purification et la désinfection de l'eau potable. Un processus d'oxydation avancée fait référence à un ensemble de processus chimiques conçus pour détoxifier ou éliminer les polluants environnementaux des milieux aquatiques par la génération de radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) hautement réactifs. Les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  sont des oxydants puissants, non sélectifs et très efficaces et réagissent efficacement avec la plupart des composés organiques [15].

#### **I.2.2.1. Classification des Procédés d'Oxydation Avancées (POA)**

Les technologies qui peuvent être classées comme POA relèvent de deux catégories générales (non-photochimique et photochimique) selon qu'une source UV est utilisée ou non dans le processus. Le **tableau I.3** montre la classification des POA [16].

Tableau I.3: La classification des procédés d'oxydation avancée [16].

Non-photochimique	Photochimique
❖ Ozonation	❖ Oxydation photocatalytique, UV/Catalyseur
❖ Ozonation avec le peroxyde d'hydrogène (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	❖ UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
❖ Fenton (Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	❖ UV/O <sub>3</sub>
❖ Oxydation à l'air humide (WAO)	❖ UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
❖ Oxydation électrochimique	❖ Photo-Fenton (Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)

### I.2.2.1.1. Procédés d'oxydation avancée non-photochimique

Il existe plusieurs méthodes bien connues pour générer des radicaux hydroxyles sans utiliser l'énergie lumineuse. Ce sont l'ozonation, l'oxydation par réactif de Fenton, l'oxydation à l'air humide et l'oxydation électrochimique. Dans les sections suivantes, des informations sur ces procédés seront données [16].

#### I.2.2.1.1.1. Ozonation

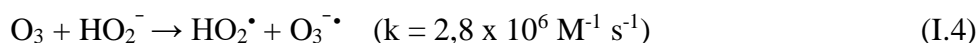
L'ozone, oxydant puissant ( $E^\circ=2,07$  V), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (I.1) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (I.2), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (I.3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [17].



L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [18, 22]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [18], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [19, 22]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [20, 22]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité du  $O_3$  dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K [21] et son transfert de masse est un facteur limitant [22].

#### I.2.2.1.1.2. Ozonation avec le peroxyde d'hydrogène ( $O_3 / H_2O_2$ )

La réaction du  $O_3$  avec le  $H_2O_2$  est appelée procédé peroxone. La réaction du  $H_2O_2$  avec le  $O_3$  est lente, mais celle de l'anion  $HO_2^-$  est rapide [22].



#### I.2.2.1.1.3. Procédés de Fenton

La réaction de Fenton est connue sous le nom de réaction sombre du fer ferreux Fe(II) avec  $H_2O_2$ , le radical  $OH^\bullet$  est généré par l'intermédiaire de la réaction entre les sels  $H_2O_2$  et  $Fe^{+2}$  comme décrit ci-dessous.



Ainsi, le radical hydroxyle composé peut réagir avec le Fe(II) pour développer l'ion ferrique Fe(III)



Comme alternative, les radicaux hydroxyles sont capables de réagir avec les polluants organiques et de démarrer l'oxydation dans un flux de déchets,



Les réactions peuvent entraîner la dégradation du  $\text{Fe}^{+3}$  en  $\text{Fe}^{+2}$  à une valeur de pH comprise entre 2,7 et 2,8.



Dans ces conditions, le fer peut être considéré comme un véritable catalyseur [23].

#### I.2.2.1.1.4. Oxydation à l'air humide (WAO)

La WAO est l'oxydation en phase liquide de composants organiques ou inorganiques oxydables à des températures entre 125 et 320 °C et des pressions élevées allant de 0,5 à 20 MPa, en utilisant une source gazeuse d'oxygène ( $\text{O}_2$  ou air) comme oxydant. La solubilité du  $\text{O}_2$  dans les solutions aqueuses est grandement améliorée à des températures et des pressions élevées, qui constituent la force motrice de l'oxydation. La WAO a été introduite pour oxyder les composés organiques en  $\text{CO}_2$  et autres produits finaux (le carbone est oxydé en  $\text{CO}_2$ , l'azote est converti en  $\text{NH}_3$  et en ions nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), et l'halogène et le soufre sont convertis en formes inorganiques) [24].

#### I.2.2.1.1.5. Oxydation électrochimique (EO)

Du point de vue efficacité et variété des procédures, l'oxydation électrochimique, ou électro-oxydation est probablement la méthode électrochimique la plus applicable pour la dégradation des colorants et le traitement des eaux usées des textiles. Dans cette méthode, un agent oxydant est produit sur la surface de l'anode ou sur la solution en masse qui est responsable de la dégradation des colorants [25, 26].

Deux approches principales de l'EO ont été largement appliquées pour les colorants dégradants ce sont l'oxydation anodique et électro-génération d'agents oxydants en solution [26].

#### I.2.2.1.2. Procédés d'oxydation avancée photochimique

Ce sont des méthodes utilisées pour générer des radicaux hydroxyles avec l'utilisation de l'énergie lumineuse. Dans ce cas on distingue différents de procédés tels que: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{O}_3$  / $\text{H}_2\text{O}_2$ , Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV), et UV/Catalyseur.

I.2.2.1.2.1. Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

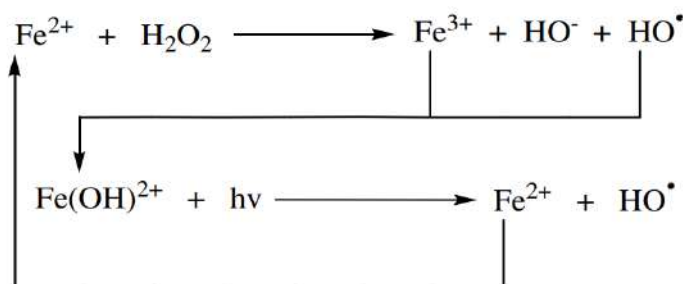
C'est le POA qui permet de produire le plus de radicaux hydroxyles par mole de réactif et est largement utilisé pour le traitement des eaux polluées [27]. L'irradiation ultraviolette provoque l'excitation de la molécule du peroxyde d'hydrogène qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui conduit à la formation de deux radicaux OH• (I.10):



Le schéma réactionnel de Haber-Willstätter (I.11-I.13) est le plus adopté [28].

I.2.2.1.2.2. Procédé Photo-Fenton (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV)

Photo-Fenton est le couplage de procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le Fer (II) ou le Fer (III). Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> d'agent oxydant. Le procédé photo-fenton est efficace et à faible coût pour le traitement de l'eau et produit plus des OH• comparé aux systèmes Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La formation des radicaux par photo-fenton se fait suivant la réaction de Fenton, résumée dans la **figure I.2**.



**Figure I.1:** Réaction de Photo-Fenton.

Cependant, l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO• mais aussi au recyclage du catalyseur Fe (II) par réduction de Fe (III), ce qui entraîne l'augmentation des Fe (II), par conséquent l'accélération de la réaction [28].

**I.2.2.1.2.3. Procédé (UV/O<sub>3</sub>)**

Le processus d'oxydation avancée avec l'ozone et le rayonnement UV est initié par la photolyse de l'ozone. La photo-décomposition de l'ozone conduit au peroxyde d'hydrogène.



Guittoneau *et al.* [29] a confirmé qu'une mole de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est formée à partir d'une mole d'ozone à 254 nm et à un pH < 1.8, ce rapport diminue avec l'augmentation du pH. Ce système contient trois composants pour produire de l'OH<sup>•</sup> et/ou oxyder le polluant pour les réactions ultérieures:

- Rayonnement UV
- Ozone
- Peroxyde d'hydrogène

Par conséquent, tous les mécanismes d'enlèvement doivent être pris en compte lors de l'évaluation de ce POA. L'oxydation directe par le peroxyde d'hydrogène peut généralement être négligée dans des conditions normales (pH entre 5 et 10 et température ambiante). Cependant, une photolyse directe du polluant peut se produire s'il absorbe la longueur d'onde utilisée. Selon les conditions, des réactions directes et indirectes de l'ozone avec le polluant sont possibles. En outre, les combinaisons des trois composants - ozone / peroxyde d'hydrogène ou rayonnement UV / peroxyde d'hydrogène - produisent également des OH<sup>•</sup> qui contribuent aux résultats globaux.

Les lampes UVs doivent avoir une puissance de rayonnement maximale à 254 nm pour une photolyse efficace de l'ozone [30].

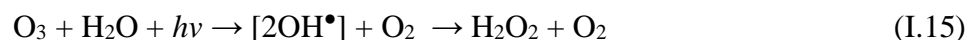
**I.2.2.1.2.4. Procédé UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Dans le système UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il existe une grande variété de processus individuels qui peuvent donner lieu à la génération de radicaux OH<sup>•</sup>. Ainsi, ce système ternaire peut être considéré comme le résultat de l'intégration de différents systèmes unitaires ou binaires, à savoir:

- (a) Photolyse directe.
- (b) Ozonation seule.
- (c) Photolyse UV de l'O<sub>3</sub>.

- (d) Effet combiné de l'O<sub>3</sub> et de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- (e) Photolyse UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tous ces processus résultent en la formation de radicaux OH<sup>•</sup> par une séquence de réactions qui sont directement ou indirectement liées à la formation de (et/ou à la réaction avec) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme le suggèrent les réactions



L'avantage principal du système ternaire O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV réside dans le fait que la décomposition de l'ozone est accélérée par la présence simultanée de peroxyde d'hydrogène et d'irradiation UV, ce qui entraîne une augmentation du taux de génération de radicaux OH<sup>•</sup>. En outre, il peut également être appliqué dans des conditions douces (à savoir, pression atmosphérique et température ambiante). Cependant, les coûts élevés des trois éléments qui constituent le système (c'est-à-dire l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et la lumière UV) constituent un inconvénient remarquable qui limite une utilisation plus large de ce procédé. Par conséquent, l'utilisation de ce système ternaire est généralement limitée au traitement des effluents très pollués pour obtenir une dégradation et une minéralisation adéquates des polluants récalcitrants [31].

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué les colorants d'une façon générale et leur impact sur l'environnement et la santé humaine. Dans ce contexte il faut intervenir avec des moyens adéquats pour les éliminer. La dégradation des colorants est une solution pour diminuer leur impact secondaire, c'est pour cette raison, que nous avons mis le point sur les différents moyens utilisés pour la dégradation, que ce soit des procédés classique (biologique, oxydation chimique) ou procédés moderne qui sont les procédés d'oxydation avancée. L'utilisation de ces procédés est en fonction de leur efficacité de dégradation du polluant, et leur impact environnementale et économique. Donc pour une solution modérée le couplage entre ces procédés est important.

## **CHAPITRE II:**

# **PHOTOCATALYSE ET L'OXYDE DE ZINC COMME PHOTOCATALYSEUR**

## Introduction

La photocatalyse, est parmi les procédés d'oxydation avancée photochimique que nous avons abordée dans le **chapitre I**. C'est une technique écologique qui est apparue comme une alternative prometteuse pour la dégradation de nombreux polluants organiques (dans notre cas Vert Acide 25). Les faiblesses du système photocatalytique actuel, qui limitent ses applications industrielles, comprennent une faible utilisation de la lumière visible, une recombinaison rapide des charges et une faible capacité de migration des électrons et des trous générés par la photo. Par conséquent, divers éléments tels que les métaux nobles et les métaux de transition ainsi que les non-métaux et les métalloïdes (c-à-d le graphène, les nanotubes de carbone et les points quantiques de carbone) sont dopés dans le photocatalyseur comme cocatalyseurs pour améliorer les performances de photodégradation.

La photocatalyse a progressé rapidement depuis la découverte de la réaction photoélectrochimique de séparation de l'eau à l'aide de semi-conducteurs par Fujishima et Honda en 1972. Elle a été reconnue comme une technologie respectueuse de l'environnement, durable et économe en énergie. Cette technologie peut être appliquée à une faible biodégradabilité et à une concentration élevée de polluants dans les eaux usées [32]. Les photocatalyseurs exploitent de l'énergie solaire pour la dégradation des polluants qui rendent le processus de traitement par photocatalyse économiquement viable [33]. Le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$  sont les photocatalyseurs les plus utilisés pour le processus de photocatalyse.

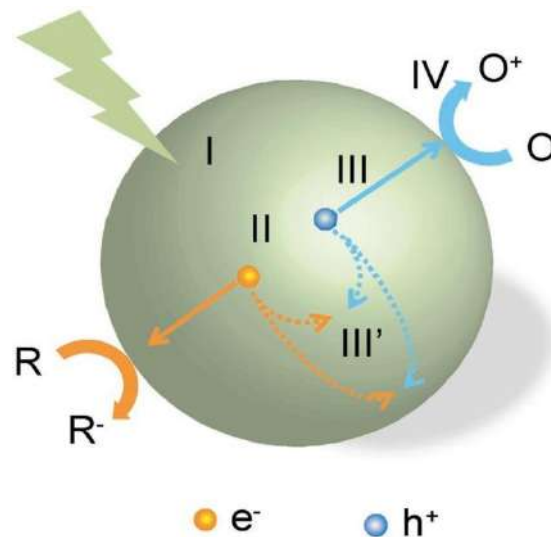
La photo induit des électrons et des trous qui réagissent avec l'oxygène ( $\text{O}_2$ ), l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et les groupes hydroxyle génèrent des espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que des radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) et des anions de radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) avec de fortes capacités d'oxydation. Ces ROS sont les principales espèces responsables de la dégradation des polluants organiques persistants dans les eaux usées [34] [35].

## II.1. Généralités sur la photocatalyse

### II.1.1. Définition

En étymologie, le terme photocatalyse est composé de trois mots grecs : *phôtos* (lumière), *kata* (vers le bas ou l'arrière) *et lysis* (dissolution ou décomposition) [36]. Elle consiste en une combinaison de photochimie et de catalyse, ce qui veut dire que la lumière et le catalyseur sont nécessaires pour favoriser une réaction chimique [37]. La différence principale entre la réaction photocatalytique et la réaction catalytique classique est que dans cette dernière le catalyseur est activé par la chaleur plutôt par la lumière [38].

La photocatalyse peut être décrite par quatre étapes importantes (sont classées ci-dessous), dont elle varie dans les détails en termes de réactions et de mécanismes (voir la **figure II.1**) [39].



**Figure II.1:** Étapes du processus de réaction photocatalytique.

**R:** produits chimiques dans les réactions de réduction.

**O:** produits chimiques dans les réactions d'oxydation.

- **(I):** L'absorption de la lumière pour générer des paires électron-trou (  $e^-$  )-(  $h^+$  )).
- **(II):** Séparation des charges excitées.
- **(III):** Le transfert d'électrons et de trous à la surface des photocatalyseurs.
- **(III'):** La recombinaison des électrons et des trous.
- **(IV):** L'utilisation des charges en surface pour les réactions d'oxydo-réduction.



### II.1.3. Types de la photocatalyse

Selon l'état physique du photocatalyseur (Liquide ou solide), on peut citer deux types de la photocatalyse:

#### II.1.3.1. Photocatalyse homogène

Dans la photocatalyse homogène, les réactifs et les photocatalyseurs existent dans la même phase. Les photocatalyseurs homogènes les plus couramment utilisés sont l'ozone et les systèmes photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) ( il a été bien expliqué dans le **chapitre I** ).

#### II.1.3.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique la photoexcitation d'un semi-conducteur (photocatalyseur) par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée [40], principe abordé dans le **paragraphe II.2 Principe**.

Les électrons générés par l'irradiation pourraient être facilement piégés par l' $\text{O}_2$  absorbé à la surface du photocatalyseur ou par l' $\text{O}_2$  dissous pour donner des radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ):



Par conséquent, le  $\text{O}_2^{\bullet-}$  pourrait réagir avec l' $\text{H}_2\text{O}$  pour produire le radical hydroperoxy ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) et le radical hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), qui sont de puissants agents oxydants pour décomposer la molécule organique :



Simultanément, les trous photoinduits pourraient être piégés par les groupes hydroxyles de surface (ou par le  $\text{H}_2\text{O}$ ) à la surface du photocatalyseur pour donner des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^{\bullet}$ ):



Enfin, les molécules organiques seront oxydées pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau comme suit [41]:



#### II.1.4. Facteurs influençant sur la photocatalyse

Les taux d'oxydation et l'efficacité du système photocatalytique dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres opérationnels très importants qui régissent la photodégradation de la molécule organique. La photodégradation dépend de certains paramètres de base qui sont la concentration du substrat, la quantité de photocatalyseur, le pH de la solution, la température du milieu réactionnel, la durée d'irradiation de la lumière, l'intensité de la lumière, la surface du photocatalyseur, la dissolution de l'oxygène dans le milieu réactionnel, la nature du photocatalyseur, la nature du substrat, le dopage des ions métalliques et non métalliques et la structure du photocatalyseur et du substrat. La photodégradation des composés organiques a été étudiée par plusieurs scientifiques ce qui a permis de tirer les conditions optimales pour la photodégradation des composés organiques [42].

#### II.1.5. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse possède des avantages et des inconvénients qu'on distingue dans le **tableau II.1** ci-dessous:

**Tableau II.1:** Avantages et inconvénients de la photocatalyse [43, 44].

Avantages	Inconvénients
✓ Stabilité en phase aqueuse.	• Vitesse élevée de recombinaison de la paire électron-trou
✓ Activité élevée, non toxique.	• Isolement difficile
✓ Stabilité à faible coût.	• Limitation par le transfert de masse.
✓ Valorisation efficace et une recyclabilité raisonnable.	• Efficacités et durée de vie de la lampe limitée.

#### II.1.6. Applications de la photocatalyse

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses, on en cite [44].

- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).
- Purification et Potabilisation de l'eau.
- Élimination des odeurs.
- Détoxication des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.

## II.2. Photocatalyseur Oxyde de Zinc (ZnO)

### II.2.1. Définition

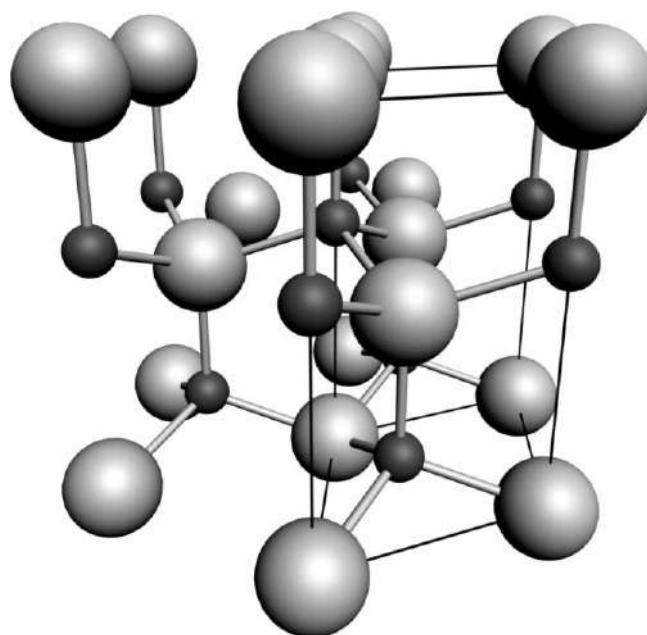
L'oxyde de Zinc est un composé dont la formule chimique est ZnO, avec des proportions de : 80.36 % en zinc et 9.66 % en oxygène. Sa masse molaire 81.38 g/mol et sa température de fusion est 1975°C, sa masse volumique est 5.6 g/cm<sup>3</sup> [45].

### II.2.2. Propriétés de ZnO

L'étude des caractéristiques de l'oxyde de zinc se base sur ses propriétés cristallographiques, optoélectroniques, optiques, électriques, magnétiques, et électromécaniques ... ect.

#### II.2.2.1. Propriétés cristallographique

À la pression 100 kPa et à la température ambiante, le ZnO se cristallise dans la structure de la wurtzite (type B4), comme le montre la **figure II.3**. Il s'agit d'un treillis hexagonal, appartenant au groupe spatial P6<sub>3</sub>mc, et se caractérise par deux sous-réseaux interconnectés de Zn<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>, de sorte que chaque ion Zn est entouré d'un tétraèdre d'ions O, et vice versa.



**Figure II.3:** Structure hexagonale de la wurtzite du ZnO.

*Les atomes de l'O sont représentés par de grandes sphères blanches, est les atomes du Zn par des sphères noires plus petites. Une cellule unitaire est délimitée pour plus de clarté.*

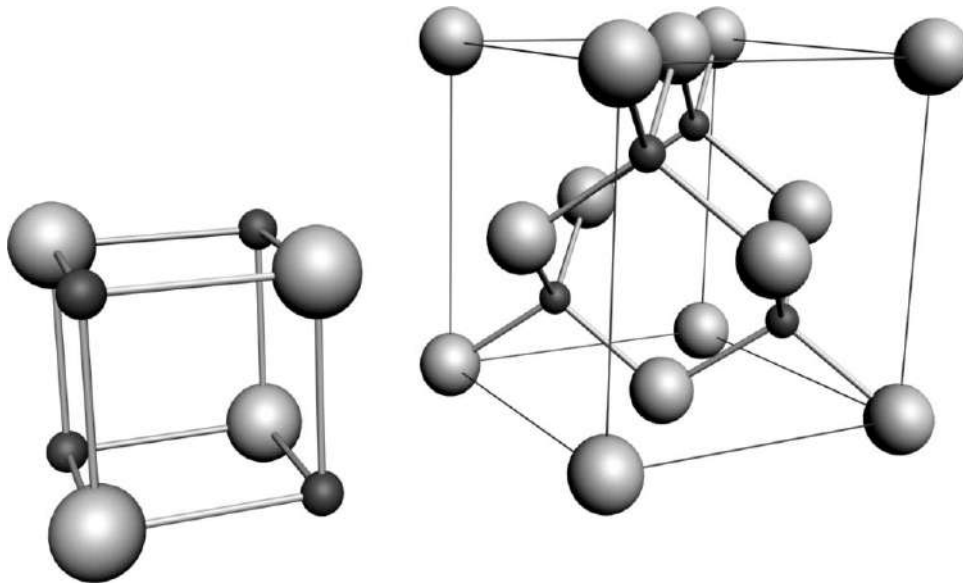
Cette coordination tétraédrique donne lieu à une polarité symétrique le long de l'axe hexagonal. Cette polarité est responsable d'un certain nombre de propriétés du ZnO, notamment sa piézoélectricité et sa polarisation spontanée, et constitue également un facteur clé dans la croissance des cristaux, la gravure et la génération de défauts. Les quatre terminaisons de face les plus courantes de la wurtzite ZnO sont les faces polaires terminées Zn (0001) et O (000 $\bar{1}$ ) (orientées sur l'axe c), et les faces non polaires (11 $\bar{2}$ 0) (axe a) et (10 $\bar{1}$ 0) qui contiennent (toutes deux) un nombre égal d'atomes de Zn et de O.

Les faces polaires sont connues par leurs propriétés chimiques et physiques différentes, et la face terminée par un O possède une structure électronique légèrement différente de celle des trois autres faces. En outre, les surfaces polaires et la surface (1010) sont stables, mais la face (11 $\bar{2}$ 0) est moins stable et présente généralement un niveau de rugosité de surface plus élevé que ses homologues. Le plan (0001) est également basal.

En plus de provoquer la polarité inhérente au cristal du ZnO, la coordination tétraédrique de ce composé est également un indicateur commun de la liaison covalente sp<sup>3</sup>. Cependant, la liaison Zn-O possède aussi un caractère ionique très fort, et donc le ZnO se situe à la limite entre le classement en tant que composé covalent et ionique, avec une ionicité de  $f_i = 0,616$  sur l'échelle d'ionicité de Phillips. Les paramètres de réseau de la cellule hexagonale unitaire sont  $a = 3,2495 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2069 \text{ \AA}$ , et la densité est  $5,605 \text{ g cm}^{-3}$ .

Dans un cristal idéal de wurtzite, le rapport axial  $c/a$  et le paramètre  $u$  (qui est une mesure de la quantité de déplacement de chaque atome par rapport au suivant le long de l'axe c) sont corrélés par la relation  $uc/a = (3/8)^{1/2}$ , où  $c/a = (8/3)^{1/2}$  et  $u = 3/8$  pour un cristal idéal. Les cristaux de ZnO s'écartent de cet arrangement idéal en modifiant ces deux valeurs. Cette déviation se produit de telle sorte que les distances tétraédriques sont maintenues à peu près constantes dans le réseau. Expérimentalement, pour la wurtzite ZnO, les valeurs réelles de  $u$  et  $c/a$  ont été déterminées dans l'intervalle  $u = 0,3817 \text{ -- } 0,3856$  et  $c/a = 1,593 \text{ -- } 1,6035$ .

En plus de la phase wurtzite, le ZnO peut également se cristalliser dans les structures cubiques de zinc blende et de sel gemme (NaCl), qui sont illustrées sur la **figure II.4 [46]**.



**Figure II.4:** Phases de sel gemme (à gauche) et de zinc blende (à droite) du ZnO.  
*Les atomes de O sont représentés sous forme de sphères blanches, et les atomes de Zn sous forme de sphères noires. Une seule cellule unitaire est illustrée pour plus de clarté.*

#### II.2.2.2. Propriétés électro-optiques

Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 et qui possède une bande interdite directe d'environ 3,4 eV à 300°K. Il est fortement dopé et entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide). Sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV est une autre propriété importante. Cette propriété est souvent citée comme favorisant la recombinaison radiative de la paire électron trou et permettant aussi de baisser le seuil d'excitation pour l'émission stimulée [47].

### II.2.2.3. Propriétés de luminescence

Les cristaux du ZnO obtenus par diverses méthodes et dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques centimètres, possèdent une conductivité de type n, c-à-d dire qu'ils contiennent des donneurs peu profonds [48]. Sous l'action d'un bombardement d'électrons, ou d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4$  eV) l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées ; elles vont du proche UV (350nm), au rayonnement (visible) de couleur verte (longueur d'onde proche de 550nm) [49]. En règle générale, diverses formes de ZnO, telles que les monocristaux, les films et fils minces, les nanocristaux, les aiguilles, etc., présentent deux bandes de luminescence : une bande de courte longueur d'onde, qui est située près du bord d'absorption du cristal, c'est-à-dire la luminescence du bord, et une large bande de grande longueur d'onde, dont le maximum se trouve généralement dans le domaine spectral vert. La luminescence de bordure, dont le maximum est à 3,35 eV et le temps de décroissance à ~0,7 ns, est de nature excitonique [48].

### Conclusion

Dans ce seconde chapitre, nous avons évoqué la photocatalyse, qui est une solution efficace au problème de pollution, elle a trouvé sa place beaucoup plus dans le domaine d'environnement grâce à ces avantages et l'efficacité de ces applications pour dégrader les polluants organiques (tel que le colorant vert acide 25) présents dans l'eau. Nous avons focalisé notre étude sur la photo-catalyse hétérogène à cause de sa large champ d'applications et la facilité d'utilisation. Dans ce type de photo-catalyse, le matériau utilisé comme photo-catalyseur est un semi-conducteur. Chaque semi-conducteur a des propriétés (cristallographique, optique, électrique .... etc) qui le diffère de l'autre. Nous avons abordé l'oxyde de zinc comme un semi-conducteur grâce à son efficacité dans la dégradation de polluant organique.

# **CHAPITRE III:**

## **ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE (UV/ZnO) DU VERT ACIDE 25**

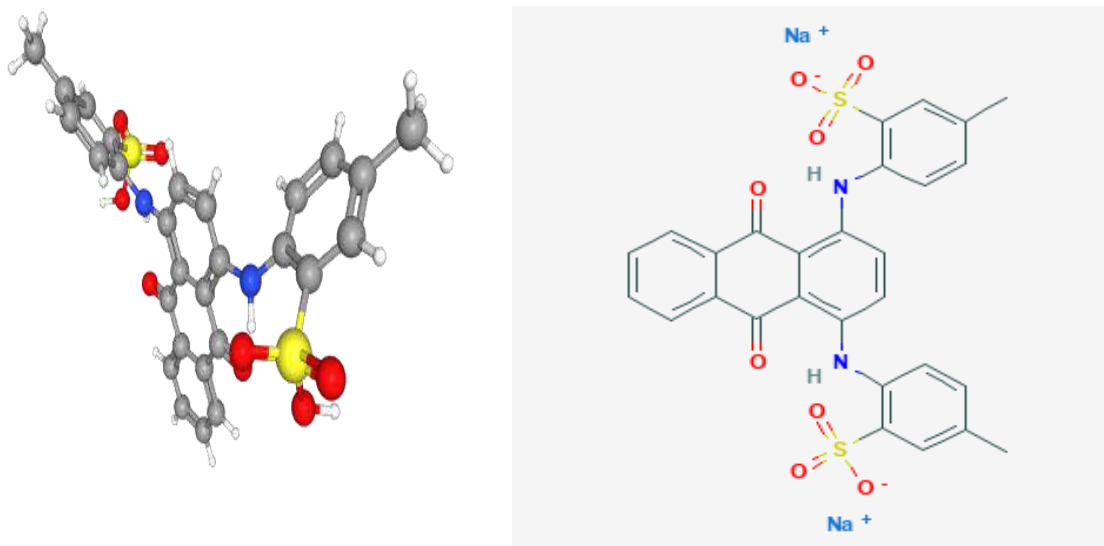
### III.1. Étude expérimentale de la photo-dégradation (UV/ZnO) du Vert Acide 25

#### III.1.1. Matériels et méthodes

##### III.1.1.1. Polluant d'étude: le Vert Acide (AG 25)

Parmi les colorants anthraquinoniques (caractérisées par une liaison C=O) nous avons choisi pour effectuer notre étude le Vert Acide 25 (AG 25) dont les caractéristiques physico-chimiques sont cités comme suit [50]:

<b>Nom selon IUPAC</b>	disodium;5-methyl-2-[[4-(4-methyl-2-sulfonatoanilino)-9,10-dioxoanthracen-1-yl]amino]benzenesulfonate.
<b>Formule moléculaire</b>	<a href="#">C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub></a>
<b>Masse moléculaire g/mol</b>	662.6 (Ref. Calculé par PubChem 2.1 (PubChemrelease 2019.06.18))
<b>Information spectrale</b>	
<b>UV max nm</b>	642



**Figure III.1:** La structure chimique en 3D et 2D du Vert Acide 25.

Le Vert Acide 25 utilisé est un produit commercial fourni par Agros Organic a été utilisé tel que reçu. Selon les caractéristiques du Vert Acide 25, il se dissipe facilement dans les milieux aqueux grâce à sa haute solubilité dans l'eau et sa couleur intense. Sa haute toxicité et sa non-biodégradabilité dans les milieux aquatiques sont avancées par les spécialistes [51].

### **III.1.1.2. Préparation de la solution du Vert Acide (AG 25)**

Dans un litre d'eau distillée, une masse du colorant AG 25 de 0.0498 g en poudre est dissoute pour obtenir une concentration de 80 µmol/L. A partir de cette concentration (80 µmol/L), les solutions filles sont préparées avec une dilution afin d'obtenir la courbe d'étalonnage.

### **III.1.1.3. Semi-conducteur l'oxyde de zinc (ZnO)**

Dans cette étude de photo-dégradation, l'oxyde de zinc est utilisé comme un photocatalyseur. Il se présente sous forme d'une poudre blanche. Quelques caractéristiques du ZnO sont citées ci-dessous (**tableau III.1**).

**Tableau III.1:** Caractéristiques de l'oxyde de zinc.

<b>Photocatalyseur</b>	<b>ZnO</b>
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	65
Taille cristalline (nm)	35-45
Diamètre des pores (nm)	67
Composition Wurtzitz (%)	100

Le plus grand avantage du ZnO, c'est qu'il absorbe sur une plus grande fraction du spectre solaire que le TiO<sub>2</sub> [52]. Pour cette raison, le photocatalyseur ZnO est le plus adapté à la dégradation photocatalytique en présence de la lumière solaire [53].

### **III.1.1.4. Dispositif et procédure expérimentale**

#### **III.1.1.4.1. Dispositif expérimental**

Le schéma expérimental ci-dessous (**figure III.2**) explique bien l'expérience, avec une vitesse d'agitation modérée pour favoriser la réaction plutôt que pas d'autres phénomènes comme la turbulence.

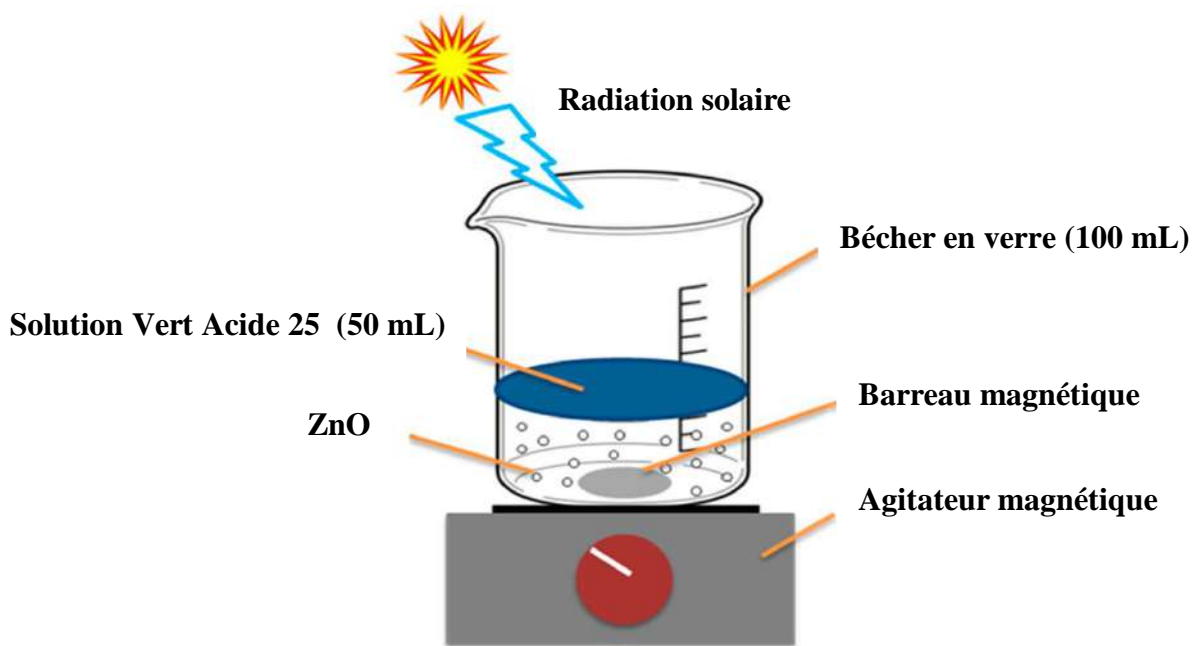


Figure III.2: Schéma du dispositif expérimental.

#### III.1.1.4.2. Protocole expérimental

##### a. Adsorption

Le test d'adsorption est la première étape faite pour déterminer la quantité du colorant adsorbé par le photocatalyseur, ce test est réalisé en mode de l'obscurité (absence de la lumière solaire).

##### b. Photolyse

La photolyse est appliquée à la solution colorante (AG 25) seul (absence du photocatalyseur) pour tester l'absorption des radiations solaire par cette dernière et donc si elle est photodégradable ou non.

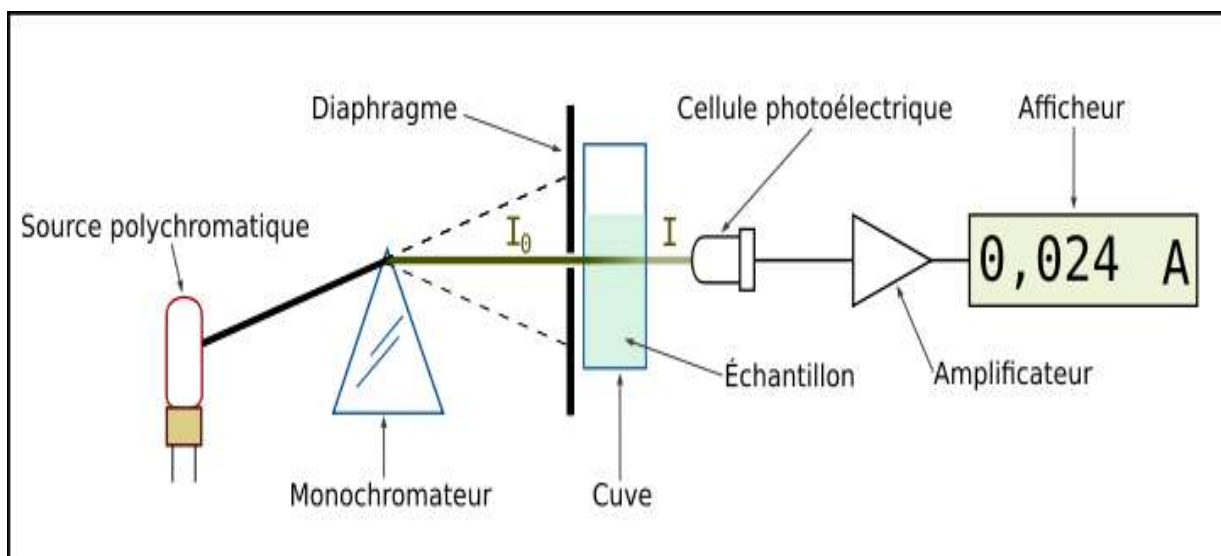
##### c. Photocatalyse

Après les deux tests précédents la photocatalyse a lieu, en mettant la solution colorante (AG 25) avec le photocatalyseur (ZnO) en présence de la radiation solaire, par la suite l'étude de photodégradation de colorant est commencée.

### III.1.1.5. Technique d'analyse: Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui permet de déterminer l'absorbance (ou la densité optique) d'une substance chimique en solution, c'est-à-dire sa capacité à absorber la lumière qui la traverse. L'absorbance d'une substance chimique dépend de sa concentration et de sa nature ainsi que de la longueur d'onde à laquelle on l'étudie.

L'appareil utilisé pour la mesure spectrophotométrique est appelée le spectrophotomètre, son principe est de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Dans la pratique, l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière après son passage à travers une cuve contenant la solution à étudier (**figure III.3**).



**Figure III.3:** Schéma simplifié de principe de spectrophotomètre.

#### III.1.1.5.1. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert, aussi connue comme la loi de Beer-Lambert-Bouguer, est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux qu'elle traverse. Cette loi nous apprend que l'absorbance est proportionnelle à la concentration d'une solution (ou la pression partielle de cette entité en phase gazeuse), l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Cependant, la loi de Beer-Lambert n'est valable que sous les conditions suivantes :

La concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), la lumière doit être monochromatique, et les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous

l'action de la lumière incidente. L'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et la concentration, en solution, ou la pression partielle, en phase gazeuse, des espèces absorbantes.

La loi de Beer-Lambert peut s'exprimer ainsi :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot \ell \quad (\text{III.1})$$

Avec:

- $A$ : L'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).
- $I_0$ : L'intensité de la lumière monochromatique émise (en cd).
- $I$ : L'intensité de la lumière transmise (en cd).
- $T$ : La transmittance de la solution (sans unité).
- $\varepsilon$ : L'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- $C$ : La concentration molaire de la solution (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Dans le cas d'un gaz,  $C$  peut être exprimée comme une densité (unités de longueur réciproque au cube,  $\text{cm}^{-3}$ ).
- $\ell$ : La longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

Cette équation est très utile pour la chimie analytique. En effet, si  $\ell$  et  $\varepsilon$  sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite de la quantité de lumière qu'elle transmet. Dans nos expériences, nous avons utilisé le spectrophotomètre "OPTIZEN 3220 U". À l'aide des courbes d'étalonnage, les mesures des concentrations résiduelles obtenues après traitement ont été déterminées par interpolation.

Les taux de décolorations ont été calculés à partir de la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

Où :

- $R$ : L'efficacité de dégradation (en %).
- $A_0$ : L'absorbance initiale (en  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).
- $A_t$ : L'absorbance à l'instant (t) (en  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

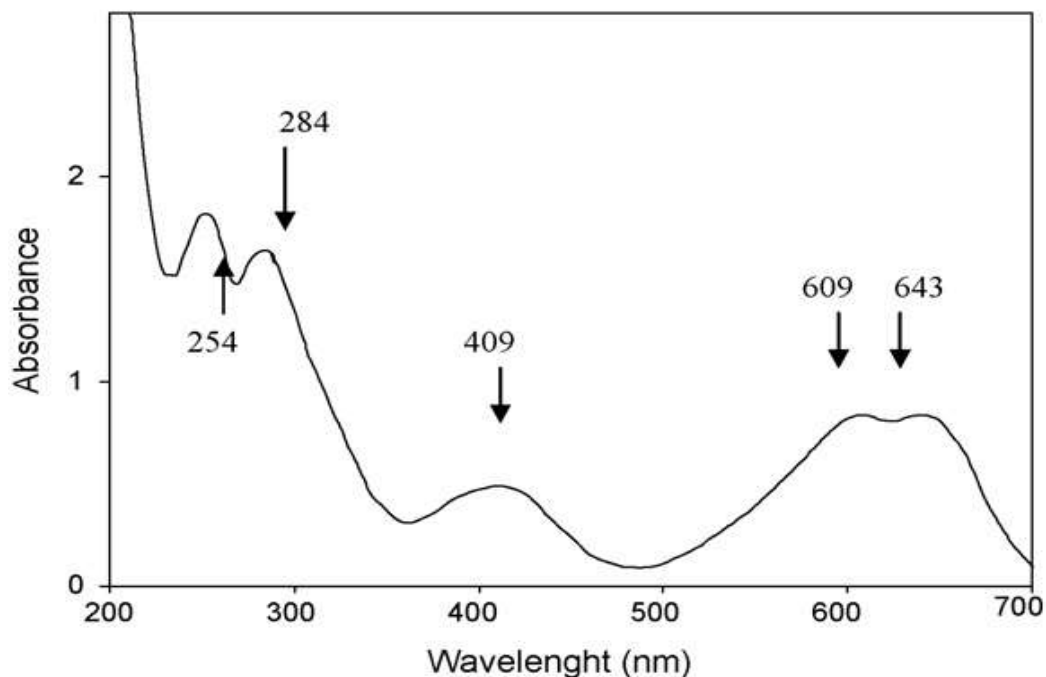
### III.1.2. Résultats et discussions

#### III.1.2.1. Courbe d'étalonnage

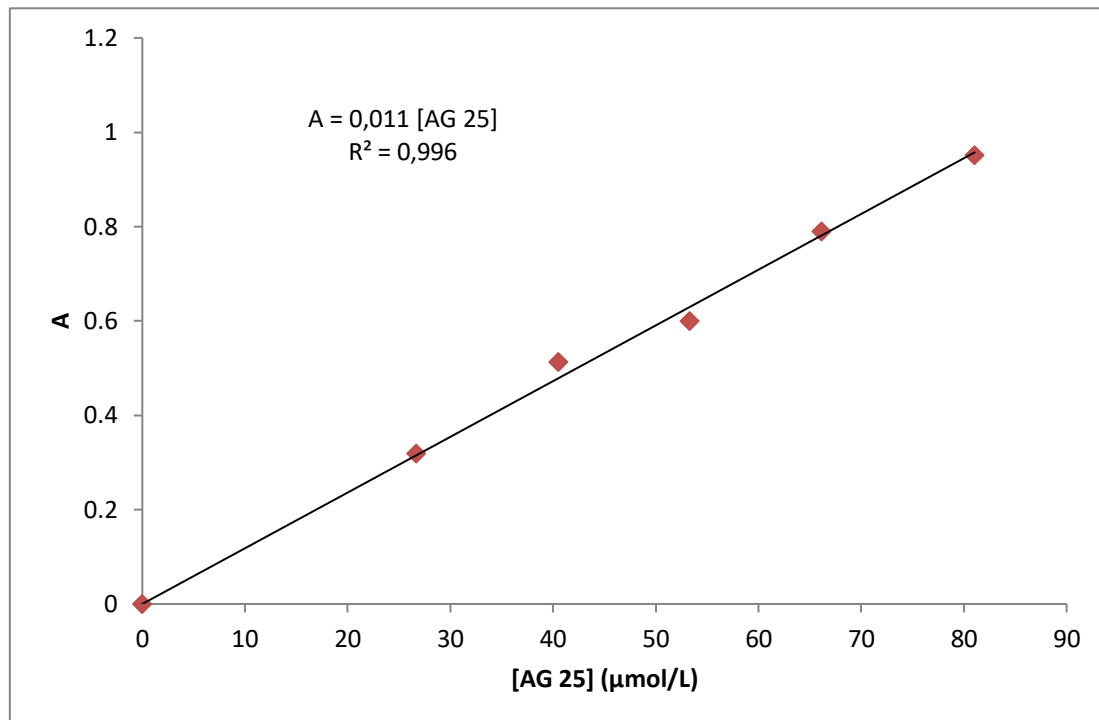
Le Vert Acide 25 de 80  $\mu\text{mol/L}$  a été analysé par la spectrophotométrie UV-Vis afin de déterminer sa longueur d'onde maximale par un balayage entre 200 et 700 nm. Les résultats sont illustrés dans la **figure III.4**.

D'après la **figure III.4**, le Vert Acide 25 est caractérisé par deux longueurs d'onde maximales 609 et 643 nm dans la partie visible (entre 400 et 700 nm).

La courbe d'étalonnage est obtenue par une dilution successive de la solution mère du vert acide 25 (80  $\mu\text{mol/L}$ ), pour obtenir des différentes solutions filles avec des concentrations différentes. Ensuite on fait passer chaque solution fille dans la spectrophotométrie UV-Vis à longueur d'onde de 643 nm pour avoir son l'absorbance. L'absorbance (Abs) est représentée en en fonction de la concentration du vert acide 25, comme le montre la **figure III.5**.



**Figure III.4:** Spectre d'absorption UV-Vis du colorant Vert Acide 25 [51].



**Figure III.5:** Courbe d'étalonnage pour la solution de Vert Acide 25.

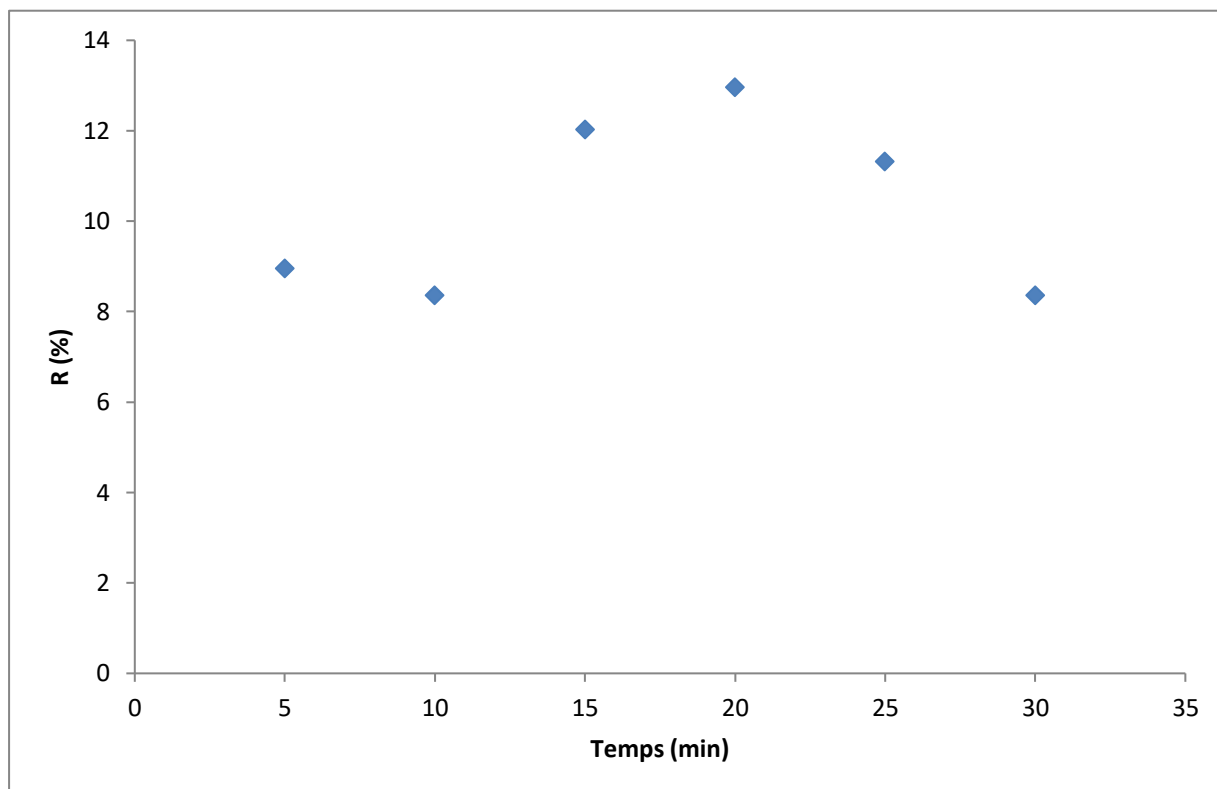
La droite obtenue représente la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration du vert acide 25. Cette droite présente un bon ajustement linéaire à cause de son coefficient de corrélation qui est de 0.996, l'équation correspondante à cette droite, est utilisée pour déterminer la concentration du vert acide 25 à l'instant t au cours de la photo-dégradation.

### III.1.2.2. Traitement photocatalytique solaire du vert acide 25 par ZnO

#### III.1.2.2.1. Équilibre d'adsorption

L'adsorption des différentes espèces à la surface du support est l'une des principales étapes du traitement photocatalytique [54, 55]. Il est donc intéressant d'étudier l'équilibre d'adsorption du colorant vert acide 25 sur le photocatalyseur ZnO en mode de l'obscurité (absence de la lumière solaire). Des solutions du Vert Acide 25 de volume de 50 ml et de même concentration (80 µmol/L), ont été placées dans plusieurs béchers de 100 mL, en mettant dans chaque solution une quantité de ZnO de 102 mg (2 g.L<sup>-1</sup>). Lorsque la quantité de ZnO est ajoutée, l'expérience est lancée immédiatement avec une agitation modérée à l'aide d'un agitateur multiposte et pour un intervalle du temps de 30 min. Une centrifugeuse est utilisée pour séparer les particules de ZnO présents dans les échantillons pris avant de passer au

spectrophotomètre. À des instants différents, l'absorbance pour chaque solution est mesurée. La **figure III.6** montre les résultats obtenus.



**Figure III.6:** Taux d'adsorption du Vert Acide 25 sur ZnO en mode obscurité.

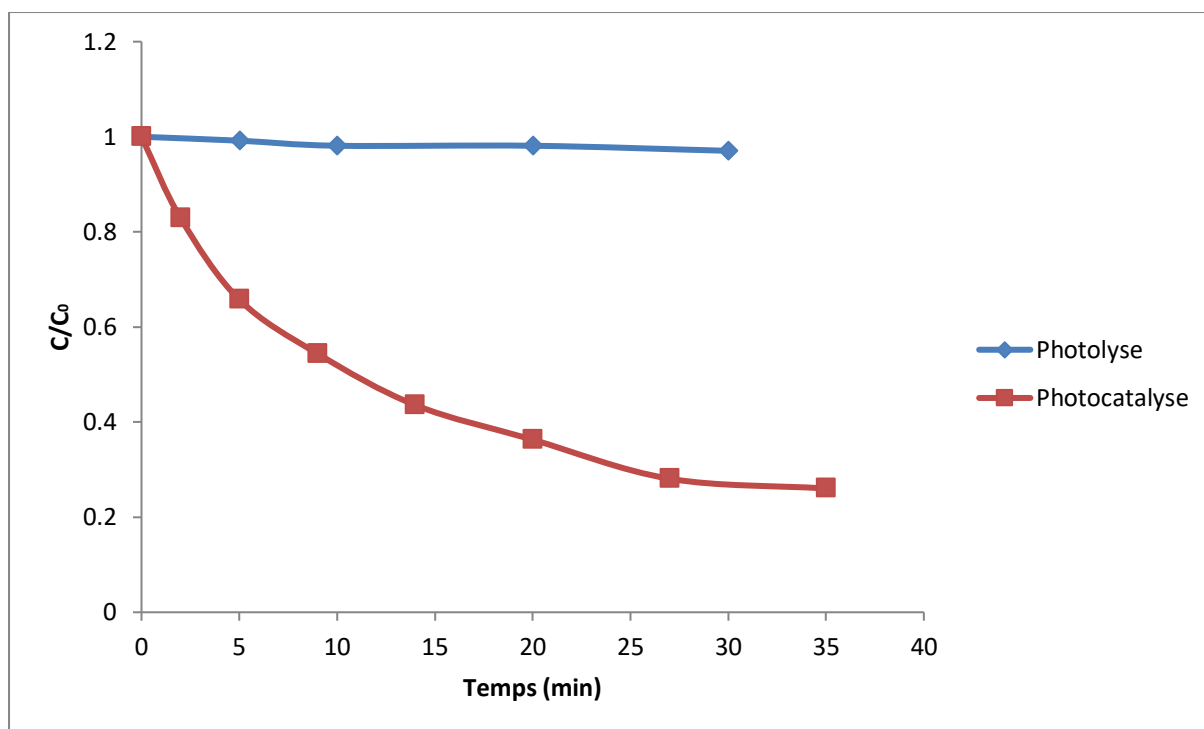
D'après cette **figure (III.6)**, le taux d'adsorption moyen est de 10.44 % pour un temps de contact d'une durée de 30 min. Sous l'effet de gradient de concentration, les molécules du colorant vert acide 25 migrent à la surface du photocatalyseur ZnO. La connaissance du taux d'adsorption est une étape préliminaire avant de passer à l'étape suivante qui est la photocatalyse.

#### III.1.2.2.2. Étude de photolyse et photocatalyse

Avant de commencer la photocatalyse, l'étude de photolyse est primordiale pour connaître l'influence de la lumière solaire sur notre colorant vert acide 25, c'est-à-dire s'il est photo-dégradable ou non. Pour cela nous avons exposé une série d'échantillons de solutions de 50 ml du vert acide 25 à 80  $\mu\text{mol/L}$  aux radiations solaire pendant 30 min, ensuite les échantillons sont analysés à des instants différents pour savoir leurs absorbances en fonction du temps.

Pour l'étude photocatalytique, des masses de 100 mg du ZnO sont ajoutées à des solutions de

50 ml (2 g/L) du vert acide 25 de concentration de 80  $\mu\text{mol/L}$ . D'abord, on met ces solutions dans le mode obscurité pendant 15 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ensuite elles sont mises sous les radiations solaire. Des échantillons sont pris à des instants différents pendant un intervalle de temps de 35 minutes pour les analyser dans spectrophotomètre afin d'avoir l'absorbance en fonction du temps, comme il est illustré dans la **figure III.7**.

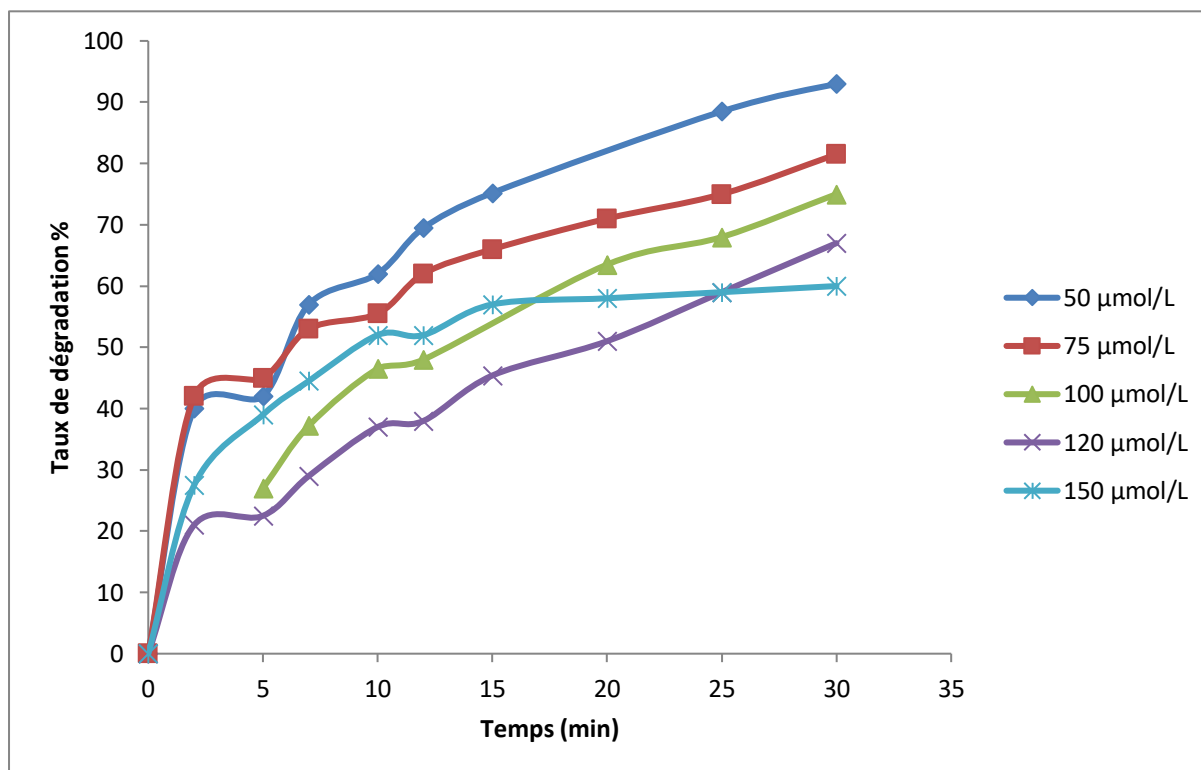


**Figure III.7:** Cinétique de dégradation du vert acide 25 par photolyse et photocatalyse ( $[\text{ZnO}] = 2 \text{ g/L}$ ).

La **figure III.7** montre qu'il n'existe aucune influence de la lumière solaire sur le colorant Vert Acide 25 par photolyse (il n'est pas photo-dégradable), par contre dans la photocatalyse (en présence du ZnO et l'irradiation solaire) il est dégradable. Pendant 35 min de cette expérience, une décoloration de 77.56 % a été enregistrée.

### III.1.2.2.3. Effet de la concentration initiale

Vu qu'on n'a pas eu l'occasion d'étudier l'effet de la concentration initiale du vert acide 25 sur sa dégradation photocatalytique, on se réfère aux résultats Shaban et son équipe [53]. L'étude d'une série de différentes concentrations de 50, 75, 100, 120, et 150  $\mu\text{mol/L}$  en présence d'une dose de ZnO de 1.5  $\text{g.L}^{-1}$  dans chaque solution, leur a permis de trouver les résultats qu'ils ont regroupé dans la **figure III.8**.



**Figure III.8:** Taux de dégradation du AG 25 pendant la réaction avec le ZnO en présence de lumière solaire naturelle; [ZnO] = 1,5 g/L [53].

D'après la **figure III.8**, les résultats de Shaban et al. [53] indiquent que l'efficacité de la dégradation photocatalytique augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. Ce comportement peut être dû aux raisons suivantes : Plus la concentration initiale du colorant augmente, plus la longueur du trajet du photon entrant dans la solution diminue, de sorte que le nombre de photons atteignant la surface du catalyseur diminue et, par conséquent, le taux de formation de radicaux hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) et d'ions superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) diminue [53, 56]. À plus forte concentration de colorant, le nombre de molécules du colorant est également élevé, de sorte qu'il y aura une plus grande concurrence entre les molécules de colorant pour la fixation au site actif du catalyseur, ce qui entraînera une réduction de la vitesse de dégradation [53, 57].

# **CHAPITRE IV:**

## **MODÉLISATION ET SIMULATION DU PROCESSUS DE PHOTO-DÉGRADATION (UV/ZnO) DU VERT ACIDE 25**

## Introduction

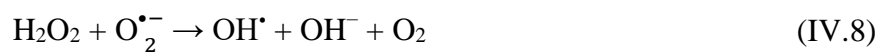
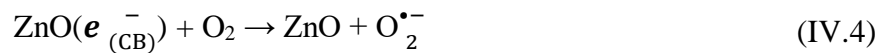
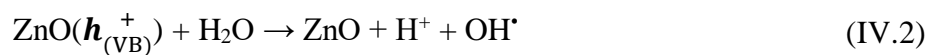
Les systèmes photocatalytiques sont des processus très complexes en raison de l'existence de diverses réactions élémentaires. La modélisation des processus basée sur les études cinétiques est l'un des meilleurs types de méthodes de modélisation car elle est développée sur la base d'une compréhension correcte des réactions survenues dans le processus et des effets des paramètres opérationnels [58, 60].

Dans la plupart des études, la cinétique du premier ordre a été largement utilisée pour l'expression cinétique des processus photocatalytiques en raison d'un bon accord avec les données expérimentales [59, 60].

Cette étude concerne la réaction photocatalytique ou bien la photo-dégradation du colorant Vert Acide (AG 25) par le photocatalyseur oxyde de zinc (ZnO) sous l'effet de la lumière issue du soleil. Pour mieux comprendre l'avantage de la réaction de photo-dégradation, le volet bilan de matière est important pour la modélisation afin d'examiner le mécanisme le plus adapté pour cette réaction dans un réacteur parfaitement agité fermé et ouvert.

### IV.1. Modélisation simulation de la photo-dégradation du AG 25

Le processus de dégradation photocatalytique peut également être représenté par une série d'équations. La photoexcitation du semi-conducteur ZnO par irradiation visible, suivie par la formation de paires électron-trou peut être exprimée ci-dessous [53, 61, 62]:





Dans l'équation (IV.10), notre polluant organique est le colorant Vert Acide 25, la réaction photocatalytique du Vert Acide 25 par le ZnO qui a lieu est:



#### IV.1.1. Étude cinétique

Dans cette partie concernant la modélisation de la cinétique de la réaction photocatalytique du Vert Acide 25, deux modèles cinétiques sont envisagés:

- Modèle du pseudo-premier ordre.
- Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

##### IV.1.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre

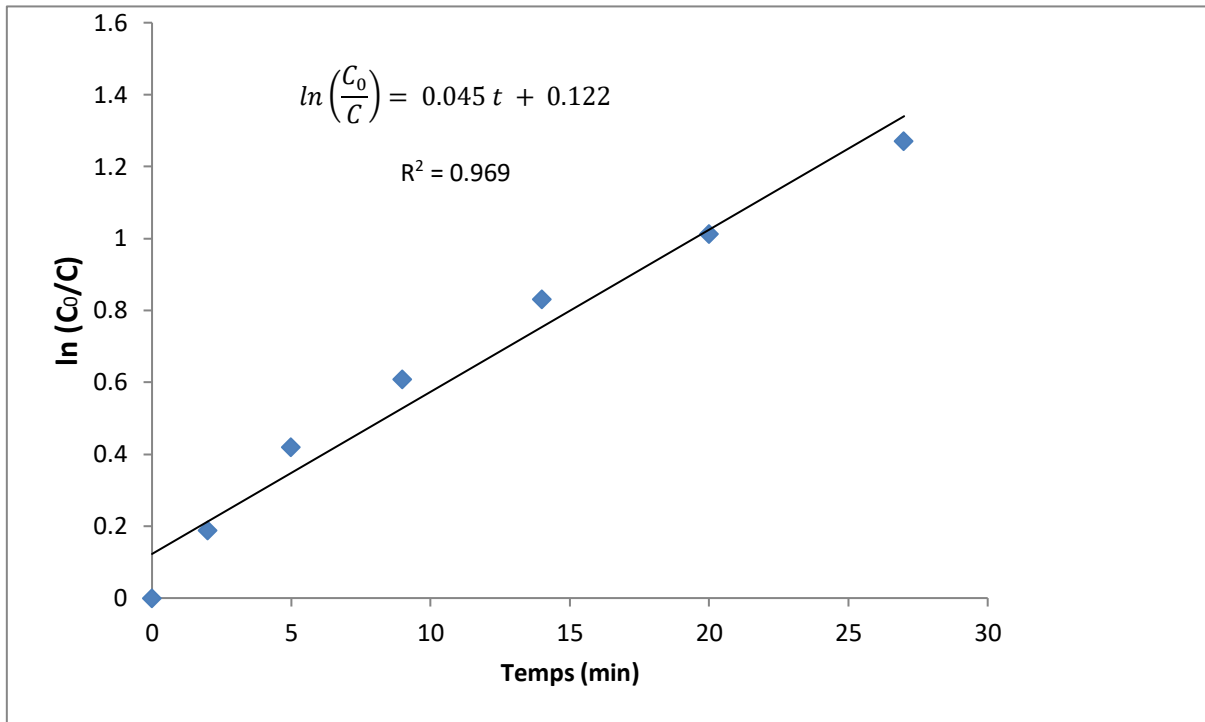
La dégradation photocatalytique du vert acide 25 s'est avérée être du pseudo-premier ordre (les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  étant en excès par rapport aux molécules du colorant AG 25). Le rapport  $\ln(C_0/C_t)$  est directement proportionnel au temps de contact. Ce rapport indique aussi également que la dégradation photocatalytique de la solution du colorant vert acide 25 est directement liée à sa concentration. Nous pouvons en conclure que la dégradation photocatalytique est une réaction du pseudo-premier ordre.

L'équation cinétique du premier ordre suivante (IV.13) [63, 64] a été utilisée pour ajuster les données expérimentales.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} \cdot t \quad (\text{IV.13})$$

Où:

- $k_{app}$  : La constante de vitesse apparente (en  $\text{min}^{-1}$ ).
- $C_0$  : La concentration initiale d'AG 25 en solution (en  $\mu\text{mol/L}$ ).
- $C$  : La concentration d'AG 25 à l'instant  $t$  (en  $\mu\text{mol/L}$ ).



**Figure IV.1:** Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation photocatalytique du vert acide 25, avec [AG 25] = 80 μmol/L, dose de [ZnO]=2 g/L.

La transformation linéaire en  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps de contact est donnée sur la **figure IV.1**. Cette dernière confirme que la courbe cinétique était du pseudo premier ordre. La pente de la courbe  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps donne la valeur de la constante de vitesse  $k_{app}$  en  $\text{min}^{-1}$ , qui est égale à  $0.045 \text{ min}^{-1}$ , avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.969$ .

#### IV.1.1.2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Au cours du processus photocatalytique, il y a une transformation des réactifs adsorbés sur la surface du semi-conducteur, les concentrations de ces espèces chimiques varient, c'est pourquoi ces processus sont des réactions cinétiques. Le modèle L-H tient compte du phénomène relatif à l'adsorption sur la surface du semi-conducteur et les réactions cinétiques [65, 66]. L'équation principale du modèle L-H est (IV.14) est:

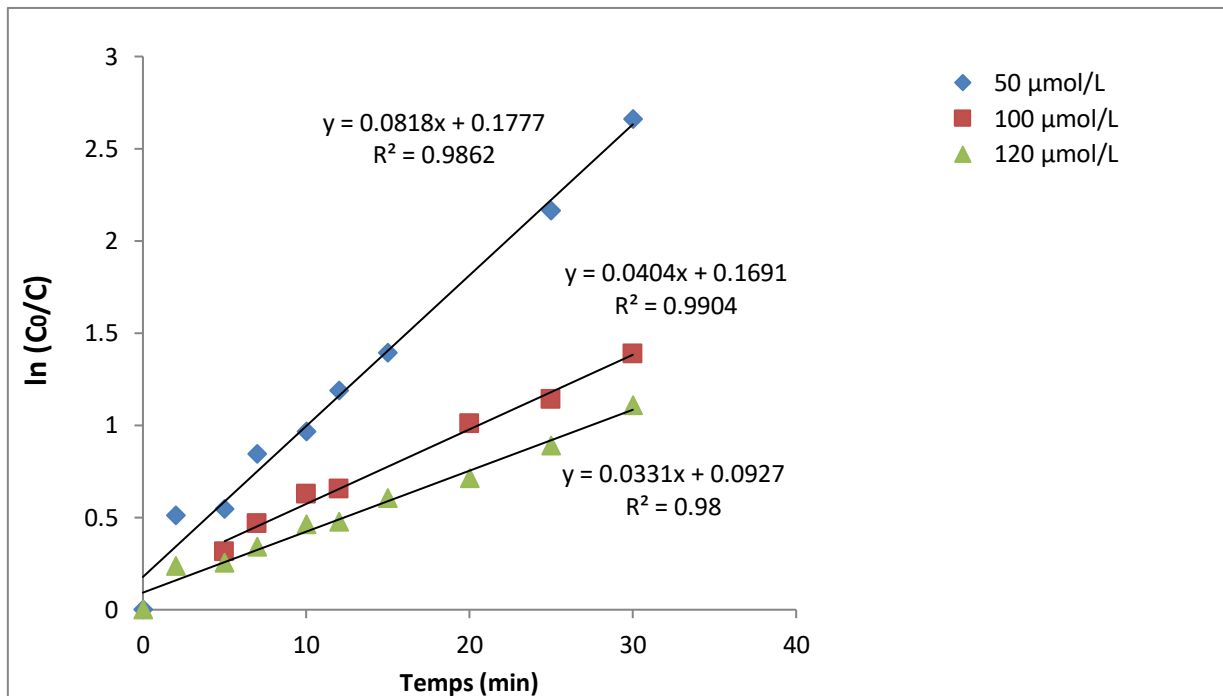
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r \cdot K_{L-H}} \cdot \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (\text{IV.14})$$

Avec:

$r$  : La vitesse de la réaction ( la vitesse photocatalytique) (en  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

- $k_r$  : La constante de vitesse de la réaction (en  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).
- $K_{L-H}$  : Le coefficient d'adsorption (en  $\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ).
- $C_0$  : La concentration initiale des réactifs avant le début de la photocatalyse (en  $\mu\text{mol/L}$ ).

Afin de connaître le domaine de validité de la photocatalyse, les résultats expérimentaux de Shaban et son équipe [53] sont utilisés, pour des solutions du AG 25 de concentrations 50, 100, et 120  $\mu\text{mol/L}$  avec une dose de ZnO de 1,5 g/L pour chacune. On trace le graphe  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps pour chaque solution afin de déterminer la constante de vitesse  $k_{\text{app}}$  correspondante.



**Figure IV.2:** Variation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps pour chaque solutions du AG 25.

En se basant sur la **figure IV.2**, les résultats obtenues sont résumés dans le **tableau IV.1**:

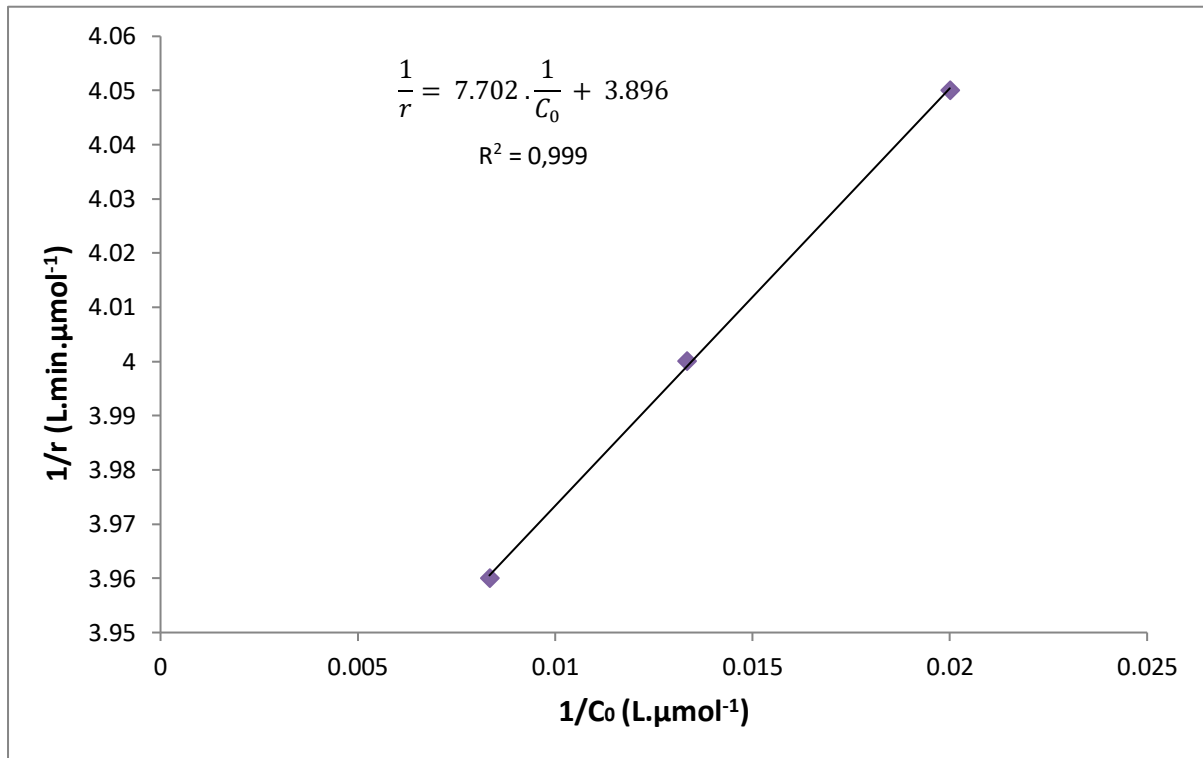
**Tableau IV.1:** Valeurs des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre pour différente concentrations initiaux du AG 25.

$C_0$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$k_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
50	0.081	0.986
100	0.040	0.990
120	0.033	0.980

La relation entre la constante de vitesse du premier ordre et la concentration initiale du polluant est communément expliquée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (IV.15) dans le processus photocatalytique [60].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} \cdot C = \frac{k_r K_{L-H} C}{1 + K_{L-H} C} \quad (IV.15)$$

Pour la vérification de la validité du modèle L-H dans la description du processus photocatalytique, on trace  $1/r$  en fonction de  $1/C_0$  (représenté dans la **figure IV.3**).



**Figure IV.3:** Vérification du modèle Langmuir-Hinshelwood.

D'après la **figure IV.3**, la variation de  $1/r$  en fonction de  $1/C_0$  est linéaire et montre que la réaction suit bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood, avec un coefficient  $R^2$  égale à 0.999.

Les constantes du modèle L-H sont :  $k_r = 0.257 \mu\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $K_{L-H} = 0.506 \text{ L}/\mu\text{mol}$ .

D'une manière générale, il a été observé que la photocatalyse des substrats organiques, tels que le colorant VA 25, suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H) selon les hypothèses suivantes [44, 57]:

- a) la réaction a lieu entre substances adsorbées,
- b) la réaction se produit entre un radical en solution et un substrat non adsorbé.
- c) la réaction a lieu entre un radical lié à la surface et une molécule de substrat en solution,
- d) la réaction se produit entre deux espèces en solution.

#### IV.1.2. Ingénierie de la réaction photocatalytique

Dans cette partie, la nature du réacteur utilisé est prise en considération pour étudier l'évolution de la réaction photocatalytique, et pour simplifier sa modélisation. Considérons une zone réactionnelle (volume ou élément de volume), siège d'une transformation chimique et susceptible d'échanger de la matière (flux d'entrée / sortie) et un constituant chimique  $A$  ( dans notre cas Vert Acide 25). La conservation de la matière exige qu'à chaque instant  $t$ , la relation du bilan suivante est satisfaite [67] :

$$\left( \text{Flux de } A \right)_{\text{entrant}} + \left( \text{Débit de production de } A \right) = \left( \text{Flux de } A \right)_{\text{sortant}} + \left( \text{Débit d'accumulation de } A \right) \quad (\text{IV.16})$$

L'expression (IV.16) peut être écrite sous forme d'équation comme suit (IV.17) (en tenant compte que  $A$  est le Vert Acide 25 dans notre étude):

$$Q C_{Ae} + \nu_A r V = Q C_{As} + \frac{d n_A}{dt} \quad (\text{IV.17})$$

Où :

- $Q$  : Le flux volumique (en  $\text{m}^3/\text{s}$ ).
- $C_{Ae}$  : La concentration de la substance  $A$  à l'entrée du réacteur (en  $\text{mol}/\text{m}^3$ ).
- $\nu_A$  : Le coefficient stœchiométrique de la substance  $A$ .
- $r$  : La loi cinétique de la réaction (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ).
- $V$  : Le volume de réacteur (en  $\text{m}^3$ ).
- $C_{As}$  : La concentration de la substance  $A$  à la sortie du réacteur (en  $\text{mol}/\text{m}^3$ ).
- $\frac{d n_A}{dt}$  : Le débit d'accumulation de  $A$  (en  $\text{mol}/\text{s}$ ).

Dans notre étude, deux types de réacteurs ont été choisis :

- a. Réacteur parfaitement agité fermé (RPAF).
- b. Réacteur parfaitement agité continu (RPAC).

Leurs réactions suivent deux lois cinétiques correspondant aux modèles du pseudo-premier ordre et de Langmuir- Hinshelwood.

Les équations différentielles ordinaire obtenue d'après les bilans seront résolues avec l'outil de calcul ODE 45 et SIMULINK de MATLAB.

### IV.1.2.1. Réacteur parfaitement agité fermé (RPAF)

Dans ce type de réacteur, il n'existe pas l'entrée et la sortie (il est discontinu), la cuve agité est une exemple de ce type de réacteur, l'équation du bilan (IV.16) sera comme suit :

$$\left( \begin{array}{c} \text{Débit de} \\ \text{production de } A \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Débit d'accumulation} \\ \text{de } A \end{array} \right) \quad (\text{IV.18})$$

Qui deviendra :

$$v_A r V = \frac{d n_A}{dt} \quad (\text{IV.19})$$

Dans le cas où:

$$\begin{cases} v_A = 1 \\ n_A = C_A \cdot V \end{cases} \quad (\text{IV.20})$$

l'équation (IV.19) devient :

$$r = \frac{d C_A}{dt} \quad (\text{IV.21})$$

#### a. Modèle du pseudo-premier ordre

Dans ce cas :

$$r = -k_{app} \cdot C_A \quad (\text{IV.22})$$

Donc en identifiant les équations (IV.21) et (IV.22) , on obtient l'équation différentielle suivante:

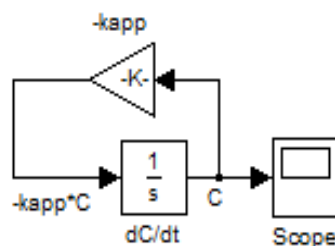
$$\frac{d C_A}{dt} = -k_{app} \cdot C_A \quad (\text{IV.23})$$

Pour le résoudre (l'équation (IV.23)) numériquement, deux méthodes sont choisies: ODE 45 et Simulink.

#### Algorithme MATLAB avec ODE 45

```
kapp = 0.045;
C0=80;
% Equation différentielle
dCdt = @(t,C) -kapp*C;
% Solution numérique ode 45
[a b]= ode45(dCdt,[0 140],80);
% Représentation graphique
plot(a,b,'linewidth',1)
title('Modèle du pseudo-premier
ordre (RPAF)')
xlabel('Temps (min)')
ylabel('[AG 25] (µmol/L)')
```

#### Schéma Simulink



Les deux méthodes numériques donnent un même tracé de courbe illustrée sur la figure IV.4.

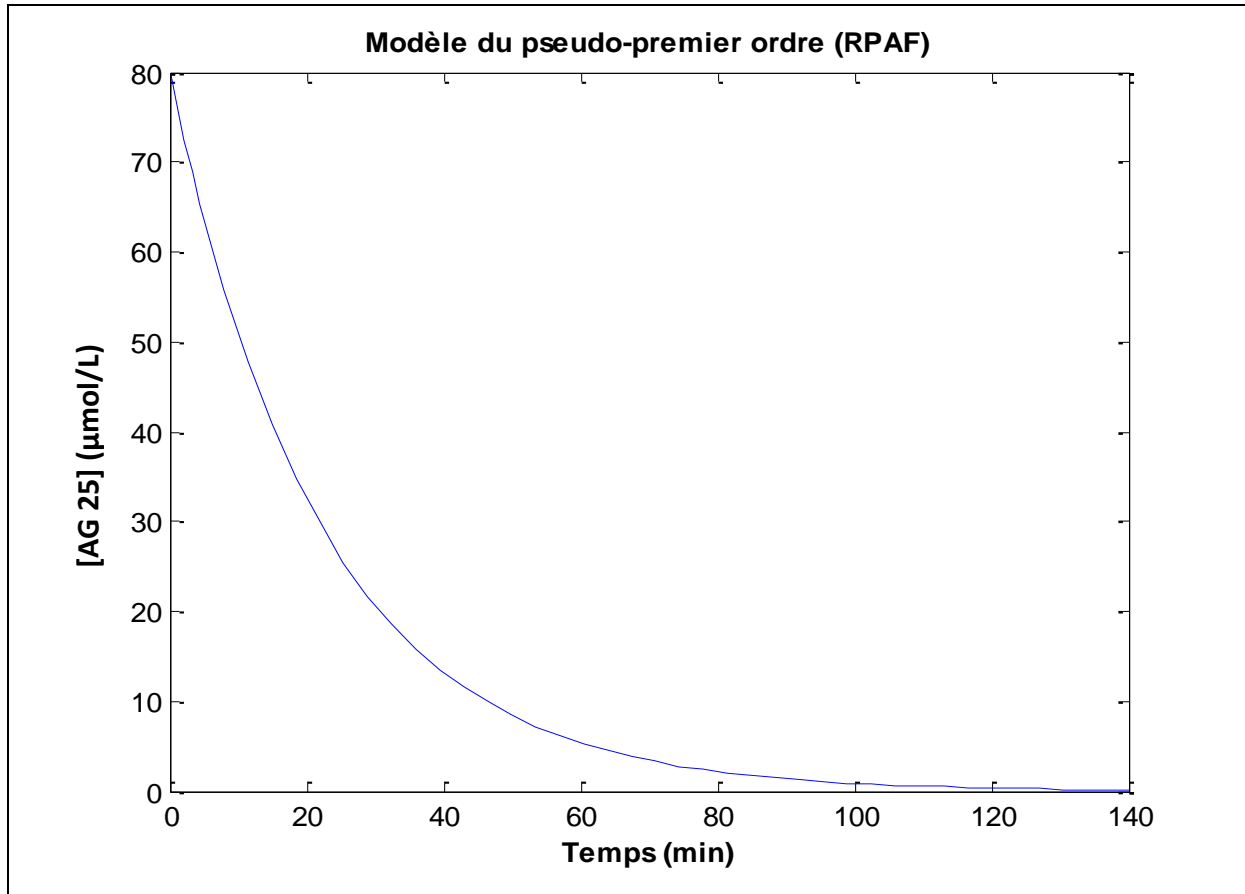


Figure IV.4: Simulation du modèle du pseudo-premier ordre (RPAF).

#### b. Modèle de Langmuir- Hinshelwood

Pour ce modèle la loi cinétique s'écrit :

$$r = -\frac{k_r K_{L-H} C_A}{1 + K_{L-H} C_A} \quad (\text{IV.24})$$

Donc en identifiant les équations (IV.21) et (IV.24), l'équation différentielle obtenue est la suivante:

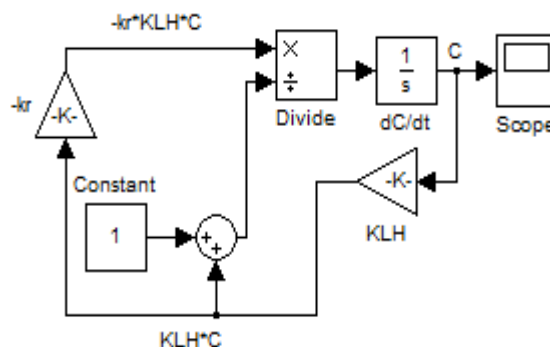
$$\frac{d C_A}{dt} = -\frac{k_r K_{L-H} C_A}{1 + K_{L-H} C_A} \quad (\text{IV.25})$$

Pour la résolution de l'équation (IV.25) numériquement, on traite avec les deux méthodes précédentes.

Algorithme MATLAB avec ODE 45

```
kr = 0.257;
KLH = 0.506;
C0=50;
% Equation différentielle
dCdt = @(t,C)
((-kr*KLH*C)/(1+KLH*C));
% Solution numérique ode 45
[a b]= ode45(dCdt,[0 250],50);
% Représentation graphique
plot(a,b,'r','linewidth',1)
title('Modèle de Langmuir-
Hinshelwood
(RPAF) ','FontWeight','bold')
xlabel('Temps
(min) ','FontWeight','bold')
ylabel(' [VA 25]
(µmol/L) ','FontWeight','bold')
```

Schéma Simulink



Le tracé par les deux méthodes numériques donne la même courbe (figure IV.5).

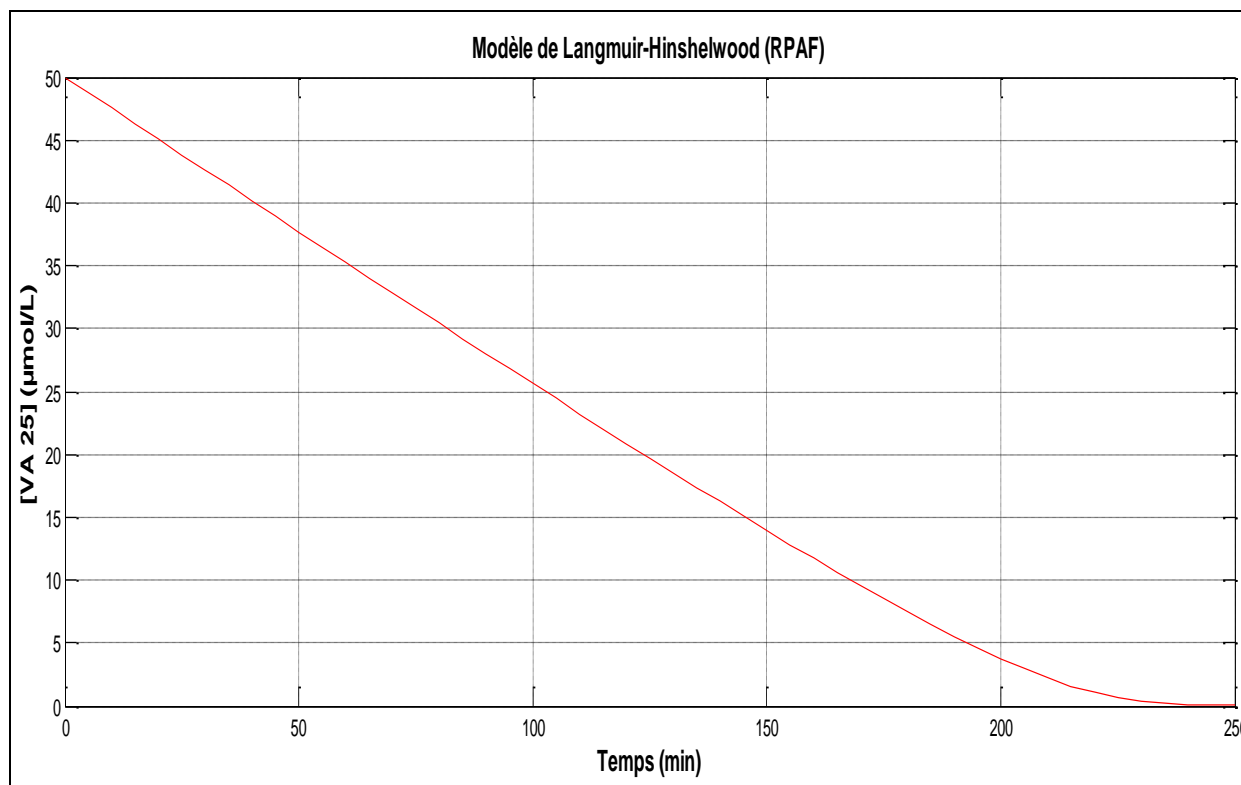


Figure IV.5: Simulation du modèle de Langmuir-Hinshelwood (RPAF).

IV.1.2.2. Réacteur parfaitement agitée continu (RPAC)

Le réacteur parfaitement agité ouvert (ou continu) est une enceinte où se passe la réaction chimique, l'entrée et la sortie sont prises en considération, donc de nouveaux paramètres seront ajoutés dans notre étude.

La relation du bilan de ce type de réacteur est de la forme de l'équation (IV.17) avec:

$$\begin{cases} C_{Ae} = C_0 \\ v_A = 1 \\ C_{As} = C_A \\ \tau = \frac{Q}{V} \\ n_A = C_A \cdot V \end{cases} \quad (IV.26)$$

Donc l'équation (IV.17) devient :

$$\frac{d C_A}{dt} = \left( r - \frac{C_A}{\tau} \right) + \frac{C_0}{\tau} \quad (IV.27)$$

Où :

$\tau$  : Le temps de passage (en min<sup>-1</sup>).

a. Modèle du pseudo-premier ordre

D'après les relations (IV.22) et (IV.27), l'équation différentielle de ce modèle sera :

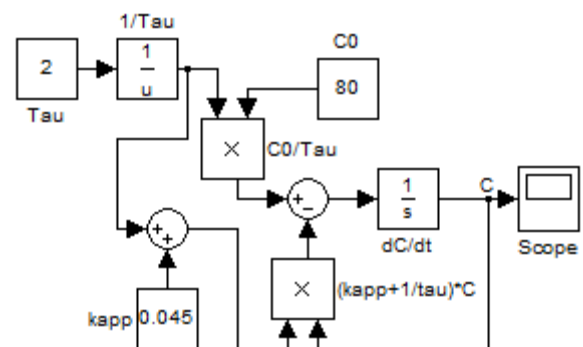
$$\frac{d C_A}{dt} = - \left( k_{app} + \frac{1}{\tau} \right) C_A + \frac{C_0}{\tau} \quad (IV.28)$$

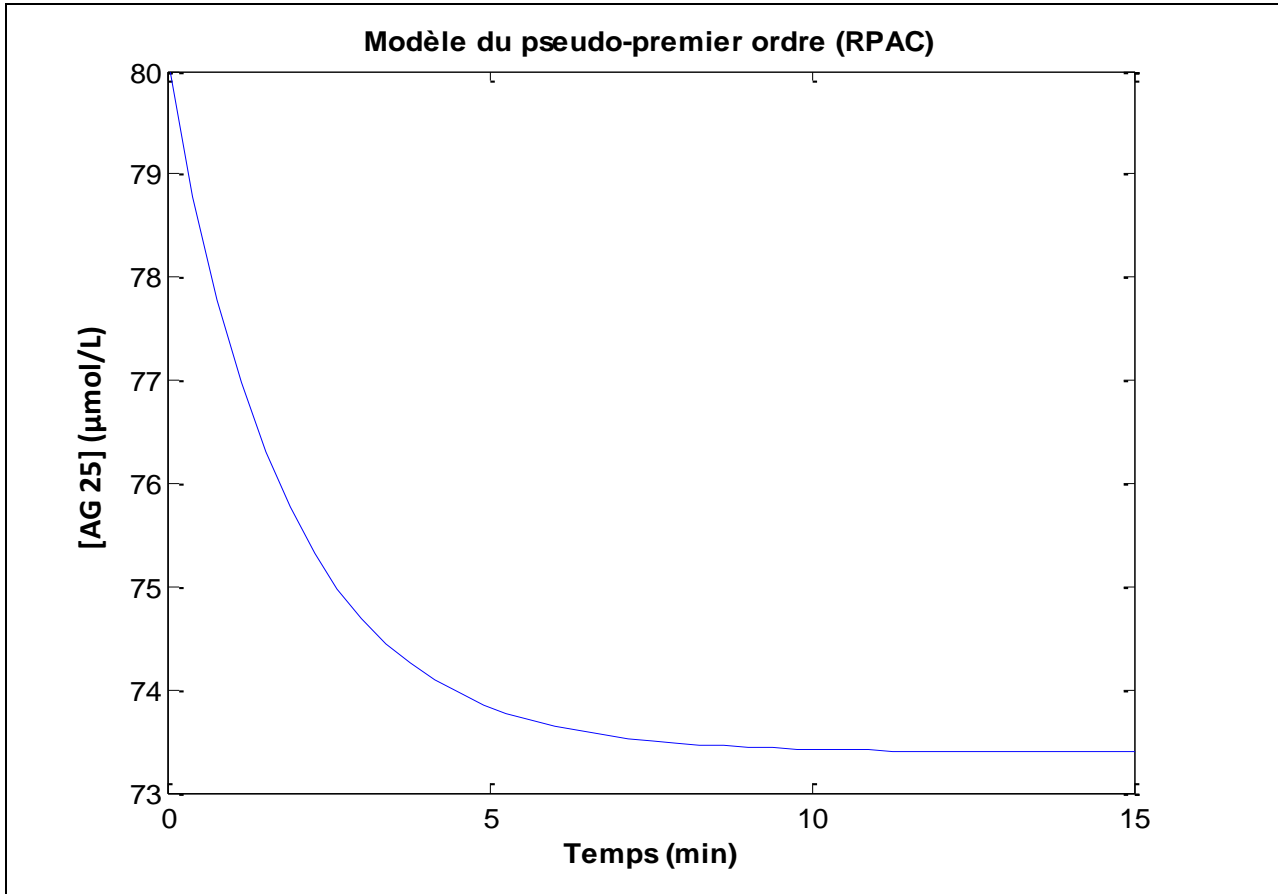
Pour résoudre l'équation (IV.28), les méthodes ODE 45 et Simulink sont utilisées.

Algorithme MATLAB avec ODE 45

```
kapp = 0.045;
C0=80;
tau = 2;
% Equation différentielle
dCdt = @(t,C) (-(kapp+1/tau)*C + C0/tau);
% Solution numérique ode 45
[a b]= ode45(dCdt,[0 15],80);
% Représentation graphique
plot(a,b,'b','linewidth',1)
title('Modèle du pseudo-premier ordre (RPAC)', 'FontWeight','bold')
xlabel('Temps (min)', 'FontWeight','bold')
ylabel('[AG 25] (µmol/L)', 'FontWeight','bold')
```

Schéma Simulink





**Figure IV.6:** Simulation de modèle du pseudo-premier ordre (RPAC) ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ).

La **figure IV.6** est le tracé par les deux méthodes numériques qui donnent la même courbe.

#### b. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

D'après les relations (IV.24) et (IV.27), l'équation différentielle de ce modèle sera :

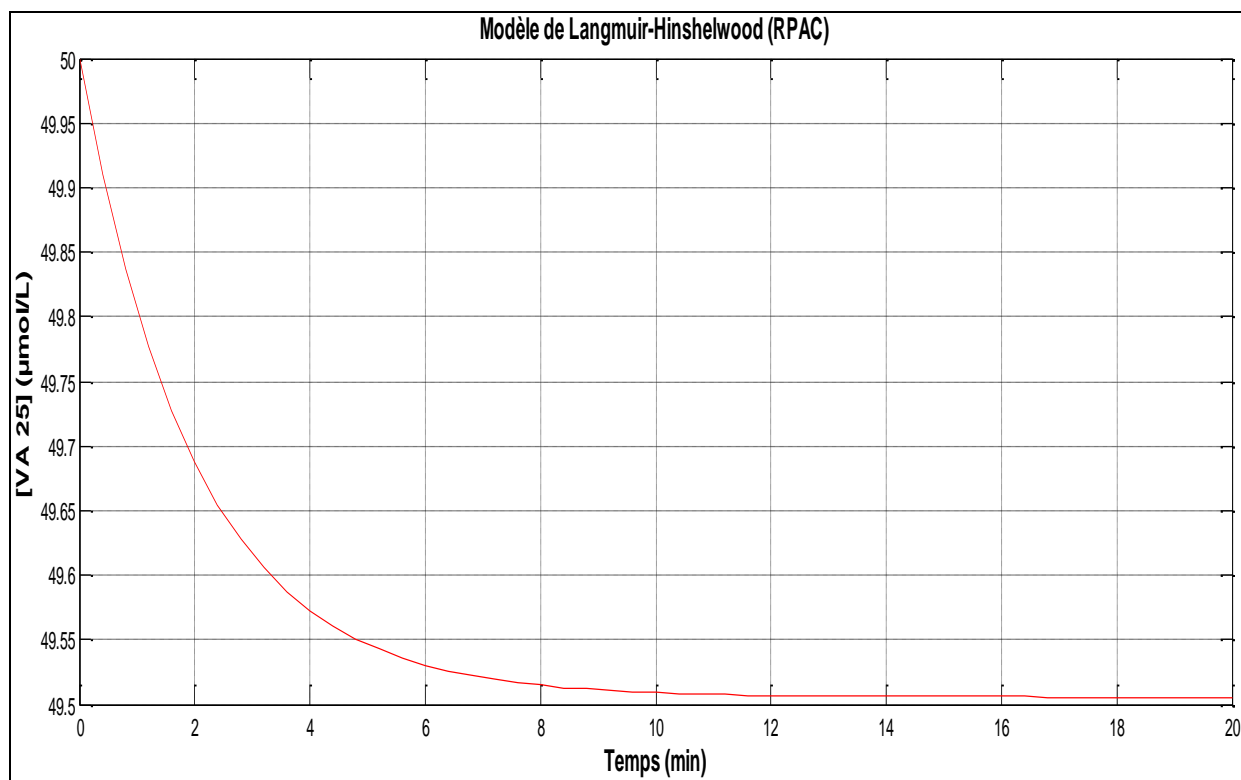
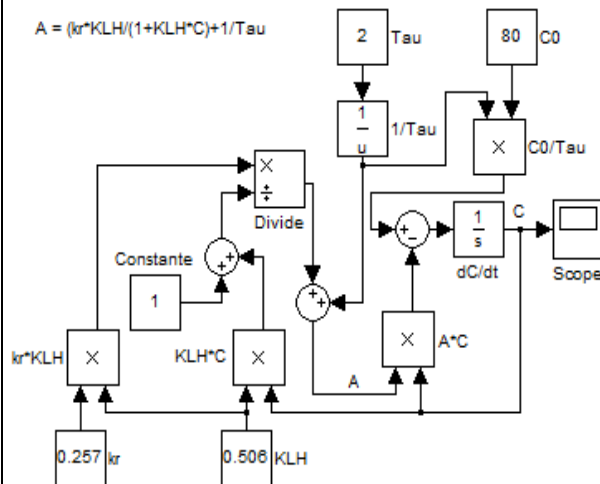
$$\frac{d C_A}{dt} = - \left( \frac{k_r K_{L-H}}{1 + K_{L-H} C_A} + \frac{1}{\tau} \right) C_A + \frac{C_0}{\tau} \quad (\text{IV.29})$$

En adoptant les mêmes procédures de résolution de l'équation (IV.29) (ODE 45 et Simulink), la **figure IV.7** représente le tracé de la courbe obtenue.

**Algorithme MATLAB avec ODE 45**

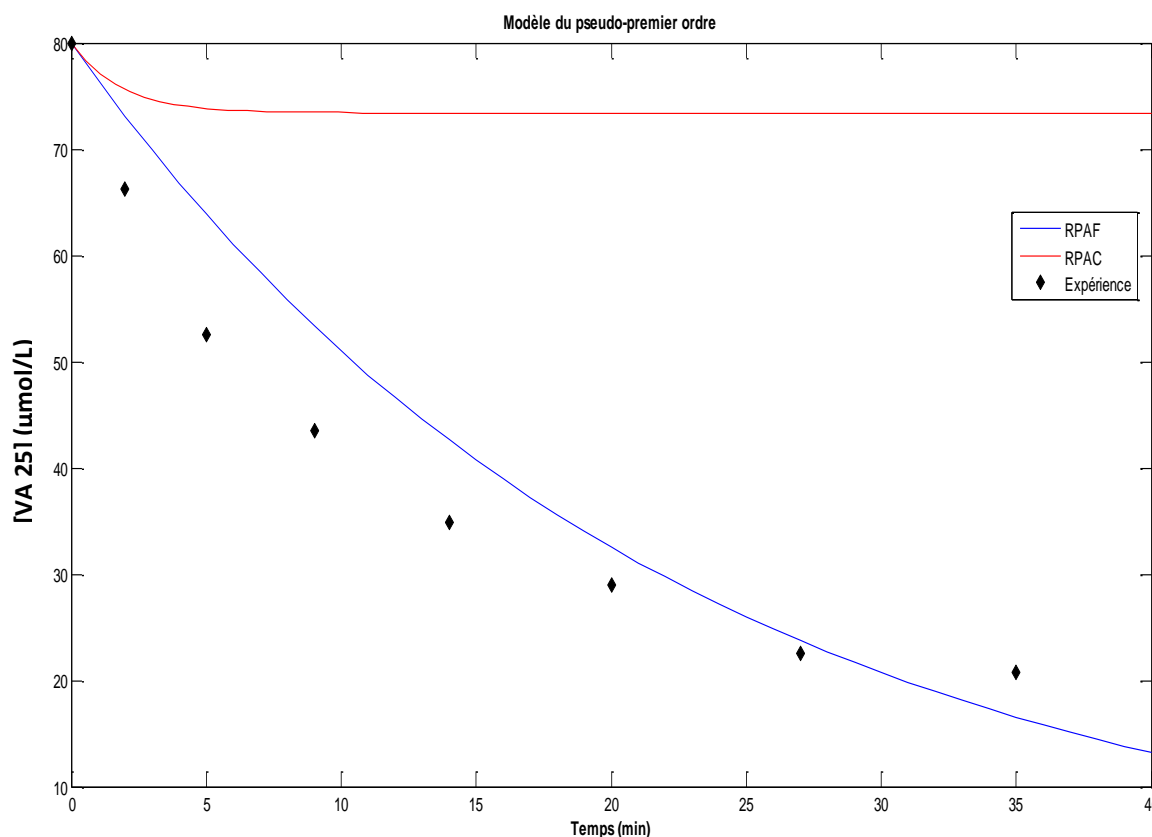
```
kr = 0.257;
KLH = 0.506;
C0 = 50;
Tau = 2;
% Equation différentielle
dCdt = @(t,C) (-
((kr*KLH)/(1+KLH*C)+1/Tau)*C+C0/Tau
);
% Solution numérique ode 45
[a b]= ode45(dCdt,[0 20],50);
% Représentation graphique
plot(a,b,'r','linewidth',1)
title('Modèle de Langmuir-
Hinshelwood
(RPAC) ','FontWeight','bold')
xlabel('Temps
(min) ','FontWeight','bold')
ylabel(' [VA 25]
(µmol/L) ','FontWeight','bold')
```

**Schéma Simulink**

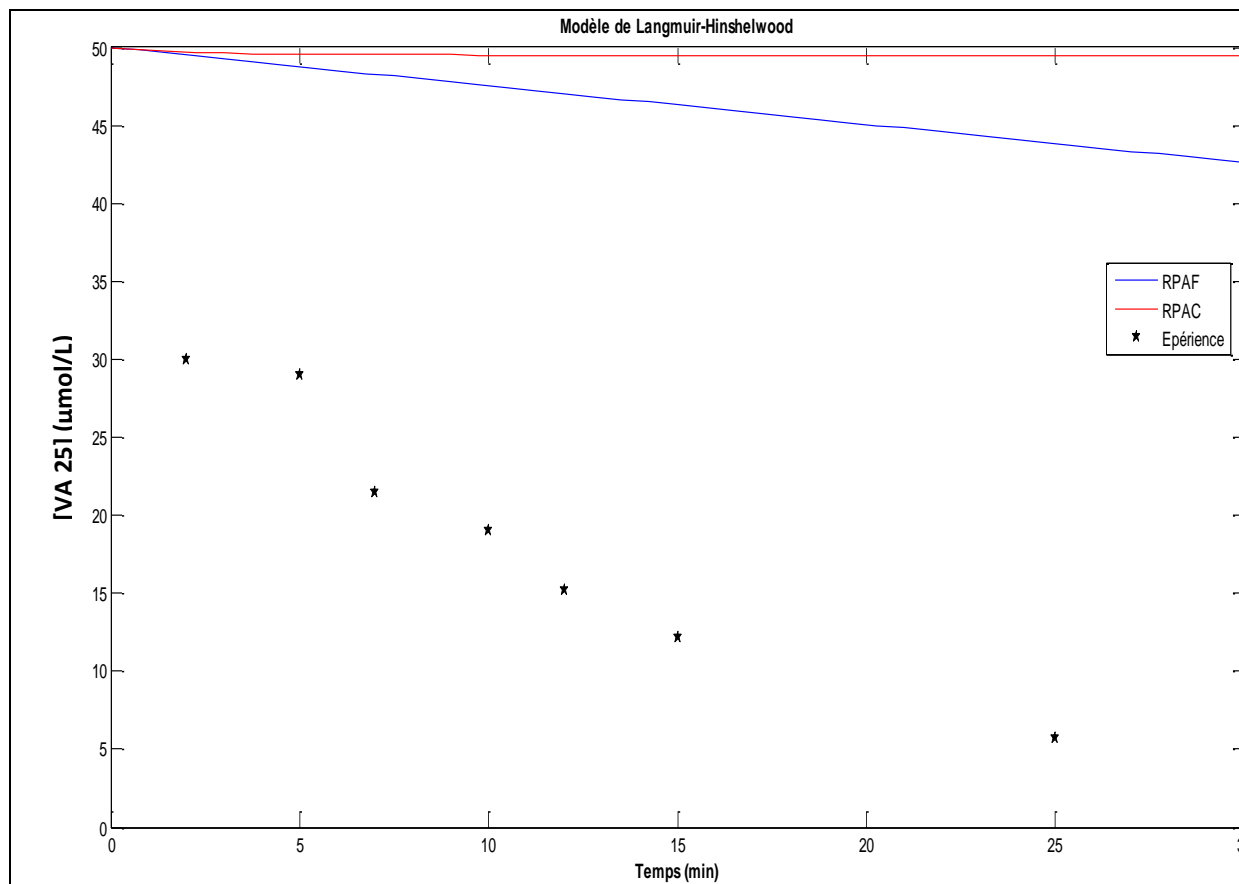


**Figure IV.7:** Simulation du modèle de Langmuir-Hinshelwood (RPAC) ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ).

Les calculs montrent un compromis acceptable entre les deux types de réacteurs fermé et ouvert. Un compromis qui ne se traduit pas par un ajustement idéal entre valeurs prédites et celles obtenues par les expériences. Les allures des courbes obtenues par la modélisation sont de nature descendantes et traduisent en conséquence la diminution du substrat en fonction du temps de traitement. Ceci peut être expliqué par les dysfonctionnements liés à l'écoulement du fluide d'une part, et celui de la dispersion très hétérogène des particules de catalyseur d'une autre part. Pour mieux voir cet aspect, les **figures (IV.8-9)** sont résumées ci-après :



**Figure IV.8:** Comparaison de la cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre en RPAF et RPAC ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ).



**Figure IV.9:** Comparaison de la cinétique du modèle de Langmuir-Hinshelwood en RPAF et RPAC ( $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$ ).

La cuve agitée fermé avec une cinétique de pseudo premier ordre a une meilleure représentation du modèle hydrodynamique de la réaction photocatalytique en présence de ZnO. Des expériences faisant appel à la distribution du temps de séjour (DTS) peuvent donner les mêmes constatations.

Le réacteur utilisé qui est continu contient des zones parfaitement agitées avec des entrées et sorties. Cette similitude a été ajustée en fonction du temps de passage  $\tau = \frac{V}{Q}$ . Pour le cas de cette étude,  $\tau = 2 \text{ min}^{-1}$  semble réaliser le meilleur ajustement entre expériences et modèle. Ceci doit être confirmé par des observations pendant l'expérience afin de choisir des ordres de grandeurs de débit et de volume proches de la réalité.

## **Conclusion**

Dans ce dernier chapitre, nous avons abordé la modélisation de la dégradation photocatalytique du vert acide (AG 25) par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui résultent des réactions successives suite aux irradiations solaires sur le photocatalyseur ZnO. Cette modélisation suit deux modèles cinétiques: le pseudo-premier ordre et le modèle de Langmuir-Hinshelwood, qui sont largement utilisés dans le domaine de la modélisation photocatalytique à cause de leur simplicité et leur efficacité à donner des résultats qui s'approchent de l'expérience. La cinétique du modèle L-H prend la constante de l'adsorption du photocatalyseur en considération contrairement à la cinétique du pseudo-premier ordre.

La modélisation a été réalisée dans deux types de réacteurs : fermé et continu. Les résultats obtenus d'après une simulation à l'aide des outils numériques (ODE 45, SIMULINK) montrent que la dégradation photocatalytique est plus efficace dans le réacteur fermé, par contre dans le réacteur continu elle est presque négligeable.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail a été atteint, et les résultats obtenus sont satisfaisants. On peut dire que le semi-conducteur utilisé (l'oxyde de zinc) est efficace grâce à sa grande capacité d'absorption des irradiations solaires.

Cette étude a été réalisée à ciel ouvert sous les radiations solaires avec une moyenne de l'indice UV de 5. La forme géométrique de la cuve agitée affecte le temps globale de la décoloration d'AG 25, qui a une relation directe avec le taux de contact des particules de ZnO avec la lumière, mais il existe aussi d'autres paramètres qui influent sur la dégradation du colorant tel que: le pH, la concentration initiale d'AG 25, la dose de ZnO, l'intensité des irradiations solaires. Le colorant vert acide 25 (AG 25) en présence du photocatalyseur l'oxyde de zinc (ZnO) atteint un taux de dégradation de 77.56 % ([AG 25] = 80  $\mu\text{mol/L}$ , [ZnO] = 2 g/L).

La modélisation nous a aidé à donner des indications sur le traitement de la dégradation, et utilisation des deux modèles : pseudo-premier ordre et Langmuir-Hinshelwood dans le réacteur fermé et ouvert, donne des résultats acceptables en interprétant les courbes obtenues par la simulation. Les allures de ces courbes descendantes montrent qu'il y a une dégradation qui est plus efficace dans la cuve agitée (réacteur fermé).

L'utilisation des modèles mathématiques, a l'avantage de minimiser le nombre des expériences et par conséquent un impact sur l'aspect économique (minimiser la consommation des produits chimiques).

## RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Edward N.A., et Stothers J.B. : Dye. [HTML] (March 5<sup>th</sup>, 2019), disponible sur: <https://www.britannica.com/technology/dye>, page consultée le 17/05/2020.
- [2] Mohamed A. Hassaan, Ahmed El Nemr. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*. Vol. 1, No. 3, 2017, pp. 64-67.  
doi: [10.11648/j.ajese.20170103.11](https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11)
- [3] Fghire R., Elbouhali H., Esshaimi M., Khouhaddo A. : Caractérisation d'un Colorant Naturel. [HTML] (2006), disponible sur: [https://www.memoireonline.com/01/09/1898/m\\_Caracterisation-Dun--Colorant-Naturel0.html](https://www.memoireonline.com/01/09/1898/m_Caracterisation-Dun--Colorant-Naturel0.html), page consultée le 17/05/2020.
- [4] Benamraoui F., 2014. Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister : Génie Chimique. Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (Algérie), 103p.  
<http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/bitstream/123456789/1871/1/m%c3%a9moire.PDF>
- [5] Keycolor : The evolution of textile dyes: History and development. [HTML] (January 12<sup>th</sup>, 2016), disponible sur: <http://www.keycolour.net/blog/the-evolution-of-textile-dyes-history-and-development/>, page consultée le 19/05/2020.
- [6] Sara J. Kadolph : Natural Dyes. [HTML], disponible sur: <https://fashion-history.lovetoknow.com/fashion-clothing-industry/natural-dyes>, page consulté le 19/05/2020.
- [7] James P. Bernard : A brief history of synthetic dyes . [HTML] (July 16<sup>th</sup>, 2018), disponible sur: <http://www.fsw.cc/synthetic-dyes-history/>, page consulté le 19/05/2020.
- [8] The Rough Science webteam : The birth of (synthetic) dyeing. [HTML] (August 30<sup>th</sup>, 2019), disponible sur : <https://www.open.edu/openlearn/history-the-arts/history/history-science-technology-and-medicine/history-science/the-birth-synthetic-dyeing>, page consulté le 19/05/2020.
- [9] Ouyahia H., et Mortada Z., 2013. Elaboration, caractérisation de l'oxyde d'étain. Application à la photocatalyse par la dépollution. Mémoire de Licence : Génie des Matériaux. Université Dr Moulay Tahar-Saida, 66p.  
[https://pmb.univ-saida.dz/buscopac/doc\\_num.php?explnum\\_id=310](https://pmb.univ-saida.dz/buscopac/doc_num.php?explnum_id=310)
- [10] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24 (3),209–238.  
<https://doi.org/10.7202/1006453ar>
- [11] Barclay S., Buckley C. Waste minimisation guide for the textile industry, a step towards cleaner production. the pollution research group, university of Natal Durban. South Africa, for the south africa. waster research commission. janvier 2000, volume 1, 92p.  
[http://www.tex.tuiasi.ro/biblioteca/carti/Articole/Waste\\_Minimisation\\_Guide\\_for\\_the\\_Textile\\_Industry\\_A\\_Step\\_Towards.pdf](http://www.tex.tuiasi.ro/biblioteca/carti/Articole/Waste_Minimisation_Guide_for_the_Textile_Industry_A_Step_Towards.pdf)

- [12] Kurbus T., Slokar Y.M., le Marechal A.M. The study of the effect of the variable on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. *Dyes Pigment* 54 (2002) 67-78.  
[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00033-5](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00033-5)
- [13] Perkins, W. S., J. F. Judkins and W. D. Perry, (1980), "Removation of Dyebath Water by Chlorination or Ozonation", Auburn University.  
[http://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Removation%20of%20Dyebath%20Water%20by%20Chlorination%20or%20Ozonation&author=WS.%20Perkins&author=JF.%20Judkins&author=WD.%20Perry&publication\\_year=1980](http://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Removation%20of%20Dyebath%20Water%20by%20Chlorination%20or%20Ozonation&author=WS.%20Perkins&author=JF.%20Judkins&author=WD.%20Perry&publication_year=1980)
- [14] Chang CN., Lin JG., Chao A.C., Liu CS. (1996) Decoloring Mechanisms of Dye Stuff by Chemical Oxidation. In: Pawłowski L., Lacy W.J., Uchrin C.G., Dudzińska M.R. (eds) *Chemistry for the Protection of the Environment 2. Environmental Science Research*, vol 51. Springer, Boston, MA, p. 143-153.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0405-0\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0405-0_16)
- [15] Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). Advanced Oxidation Process–Based Nanomaterials for the Remediation of Recalcitrant Pollutants. *Nanomaterials for Wastewater Remediation*, 33–48.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804609-8.00003-0>
- [16] Atalay S., & Ersöz G., 2015. Advanced Oxidation Processes for Removal of Dyes from Aqueous Media. *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, p. 83-177.  
<https://doi.org/10.1002/9781118721001.ch3>
- [17] Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat. Res*, 34, 2 (2000) 366- 377.  
[https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(99\)00173-6](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(99)00173-6)
- [18] Solozhenko, E. G., Soboleva, N. M., & Goncharuk, V. V. (1995). Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*, 29(9), 2206–2210.  
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00042-j](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00042-j)
- [19] Tzitzis M., Vayenas D.V., Lyberatos G. PRETREATMENT OF TEXTILE INDUSTRY WASTEWATERS WITH OZONE. *Wat. Sci. Tech*, 28, 9 (1994) 151-160.  
<https://iwaponline.com/wst/article-pdf/29/9/151/23747/151.pdf>
- [20] Ince, N.H. and Tezcanlı, G. (2001) Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation. *Dyes and Pigments*, 49, 145-153.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00019-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00019-5)
- [21] Lide D.R. *Handbook of chemistry and physics*, 79e Ed, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co (1999) p. 8-86.  
[http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/download/CRC%20Press%20-%20Handbook%20of%20Chemistry%20and%20Physics%20-%2084th%20Edition%20-%202004%20\(Lide%20D.R.%20\(ed.\)\)%20\(2475s\).pdf](http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/download/CRC%20Press%20-%20Handbook%20of%20Chemistry%20and%20Physics%20-%2084th%20Edition%20-%202004%20(Lide%20D.R.%20(ed.))%20(2475s).pdf)
- [22] Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat en science : Chimie analytique et physique. Université Mentouri-Constantine, 176p.  
<https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/CHE6207.pdf>

- [23] Kurt, A., Mert, B. K., Özençin, N., Sivrioğlu, Ö., & Yonar, T. (2017). Treatment of Antibiotics in Wastewater Using Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*. Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Uludağ University, Görükle Campus, Bursa, Turkey, p. 175-211.  
<http://dx.doi.org/10.5772/67538>
- [24] Jie Fu, George Z. Kyzas, 2014. Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades. *Chinese Journal of Catalysis*, p. 1-7.  
DOI: [10.1016/S1872-2067\(12\)60724-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60724-4)
- [25] Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>
- [26] Farshid Ghanbari, et Mahsa Moradi, 2016. Electrooxidation Processes for Dye Degradation and Colored Wastewater Treatment. *Advanced Nanomaterials for Wastewater Remediation*, Chapter: 3. *CRC Press*, p. 61-108.  
[https://www.researchgate.net/publication/319087665\\_Electrooxidation\\_Processes\\_for\\_Dye\\_Degradation\\_and\\_Colored\\_Wastewater\\_Treatment](https://www.researchgate.net/publication/319087665_Electrooxidation_Processes_for_Dye_Degradation_and_Colored_Wastewater_Treatment)
- [27] Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671–698.  
doi:[10.1021/cr00018a003](https://doi.org/10.1021/cr00018a003)
- [28] Sadou Dalhatou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Autre. Université de Grenoble, 2014, 202p. Français. ffNNT : 2014GRENI013ff. fftel-01288447f.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01288447/document>
- [29] Paillard, H., Doré, H. and Bourbigot, M.M. (1991) Les perspectives d'application de l'ozone catalytique en traitement des eaux à potabiliser. 10th Ozone World Congress, IOA, Monaco, 19 – 21 March.
- [30] Gottschalk C., Libra A. J., and Saupe A., 2010. Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application. Second, completely revised and updated edition, Deutsche Nationalbibliothek, 378p.  
DOI: [10.1002/9783527628926](https://doi.org/10.1002/9783527628926)
- [31] Cuerda-Correa F. M., María F. Alexandre-Franco M. F., and Fernández-González C., 2019. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water* 2020, 12, 102 : p. 1-51.  
<https://doi.org/10.3390/w12010102>
- [32] Guo, Y., Qi, P. S., & Liu, Y. Z. (2017). A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 63, 012025.  
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/63/1/012025>
- [33] Khalid, N. R., Majid, A., Tahir, M. B., Niaz, N. A., & Khalid, S. (2017). Carbonaceous-TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Ceramics International*, 43(17), 14552–14571.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.143>

- [34] Han, M., Zhu, S., Lu, S., Song, Y., Feng, T., Tao, S., ... Yang, B. (2018). Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications. *Nano Today*, 19, 201–218.  
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.008>
- [35] Koe, W.S., Lee, J.W., Chong, W.C. *et al.* An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environ Sci Pollut Res* 27, 2522–2565 (2020).  
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>
- [36] Guillard C., Kartheuser B., Lacombe S. : La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. [archive] (2011), disponible sur: [techniques-ingenieur.fr](http://techniques-ingenieur.fr), page consulté le 08/06/2020.
- [37] Kisch, H. What is Photocatalysis. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, ed by N. Serpone and E. Pelizzetti, pp.1-7. New York: Wiley. 1989
- [38] Jinkai, Z. 2007. Modified Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Photocatalysts For The Degradation Of Organic Pollutants In Wastewater. [Doctoral dissertation, National University of Singapore].  
<https://core.ac.uk/download/pdf/48625159.pdf>
- [39] Zhu, S., Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700841 : p. 1-24.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- [40] Hamidi N., Kacem M. 2017. Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène. Mémoire de Master : Chimie Inorganique et Environnement. Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, 57p.  
<http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/12268/1/Degradation-photocatalytique-de-la-rhodamine-B.pdf>
- [41] Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M., 2015; and Thirumarimurugan M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. Hindawi Publishing Corporation. *Indian Journal of Materials Science* Volume 2015, Article ID 601827, p. 1-16.  
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/601827>
- [42] Kumar A, Pandey G. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Sci & Eng Int J.* 2017;1(3):106–114.  
DOI: [10.15406/mseij.2017.01.00018](https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018)
- [43] Singh, P., Sharma, K., Hasija, V., Sharma, V., Sharma, S., Raizada, P., ... Thakur, V. K. (2019). Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Materials Today Chemistry*, 14, 100186. pp. 1-28.  
doi:[10.1016/j.mtchem.2019.08.005](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.005)
- [44] Benbessekri I., 2019. Dégradation du colorant AG 25 dans l'eau en présence de nano- Ferrite-Colbalt par un procédé photocatalytique propre. Mémoire de Master : Génie des Procédés de l'Environnement. Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 52p.  
<http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/13642/m%C3%A9moire%20IBTI%20SSEM.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- [45] Ghomri R., 2017. Etude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé. Thèse de Doctorat: Etude des surfaces et Interfaces Nano Structurées et Matériaux Emergents. Université Badji Mokhtar-Annaba, 150p.  
<http://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2017/05/These-Ghomri-Rim.pdf>
- [46] Coleman, V. A., & Jagadish, C. (2006). Basic Properties and Applications of ZnO. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, 1-20p.  
doi:[10.1016/b978-008044722-3/50001-4](https://doi.org/10.1016/b978-008044722-3/50001-4)
- [47] Brochen, S., 2012. Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Thèse de Doctorat: Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE). Université de Grenoble, 264p.  
[https://www.researchgate.net/publication/261232445\\_Proprietes\\_electriques\\_du\\_ZnO\\_monocrystallin](https://www.researchgate.net/publication/261232445_Proprietes_electriques_du_ZnO_monocrystallin)
- [48] Rodnyi, P. A., & Khodyuk, I. V. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review). *Optics and Spectroscopy*, 111(5), 776–785.  
doi:[10.1134/s0030400x11120216](https://doi.org/10.1134/s0030400x11120216)
- [49] Alioune Aidara Diouf. Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches mince de ZnO épitaxiées sous jets moléculaire et détermination à l'aide du modèle d'Ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques. Physique [physics]. Cheikh Anta Diop University, 2017. Français. fftel-01676401f.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01676401/document>
- [50] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Acid Green 25, CID=20431, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acid-Green-25> (accessed on May 20, 2020).
- [51] Ghezzer, M. R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., & Addou, A. (2007). Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(3-4), 304–313.  
doi:[10.1016/j.apcatb.2006.11.008](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008)
- [52] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan,. Photocatalytic degradation of leather dye, Acid green 16 using ZnO in the slurry and thin film forms. *Indian J. Chem. Technol.* 6 (1999) 161–165.  
<http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/16918/1/IJCT%206%283%29%20161-165.pdf>
- [53] Salem, Mohamed & Shaban, Shaban & Ismail, Sherin. (2015). Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunlight. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 5. 439.  
[https://www.researchgate.net/publication/274081582\\_Photocatalytic\\_Degradation\\_of\\_Acid\\_Green\\_25\\_using\\_ZnO\\_and\\_Natural\\_Sunlight](https://www.researchgate.net/publication/274081582_Photocatalytic_Degradation_of_Acid_Green_25_using_ZnO_and_Natural_Sunlight)
- [54] Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129.  
doi:[10.1016/s0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00107-8)
- [55] Nadjet Hadj Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe.. Autre. Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie), 2012. Français. NNT : 2012GRENA014 . tel-00781668.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00781668>

- [56] Hustert, K., & Zepp, R. G. (1992). Photocatalytic degradation of selected azo dyes. *Chemosphere*, 24(3), 335–342.  
doi:[10.1016/0045-6535\(92\)90301-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90301-7)
- [57] Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14.  
doi:[10.1016/j.apcatb.2003.11.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010)
- [58] TURCHI, C. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122(1), 178–192.  
doi:[10.1016/0021-9517\(90\)90269-p](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-p)
- [59] Li, Y., Sun, S., Ma, M., Ouyang, Y., & Yan, W. (2008). Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO<sub>2</sub> content in the catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 142(2), 147–155.  
doi:[10.1016/j.cej.2008.01.009](https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.009)
- [60] Amani-Ghadim, A. R., & Dorraji, M. S. S. (2015). Modeling of photocatalytic process on synthesized ZnO nanoparticles: Kinetic model development and artificial neural networks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 539–546.  
doi:[10.1016/j.apcatb.2014.08.020](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.020)
- [61] Rauf MA, Ashraf SS. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem Eng J* 2009;151:10–8.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>
- [62] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551.  
doi:[10.1016/j.rser.2017.08.020](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020)
- [63] Nezamzadeh-Ejhieh A, Banan Z (2012) Kinetic investigation of photocatalytic degradation of dimethyl disulfide by zeolite a containing nano CdS. *Iran J Catal* 2:79–83.  
<https://www.sid.ir/FileServer/JE/1036220120206>
- [64] Isai, K.A., Shrivastava, V.S. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe–ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol–gel method: a comparative study. *SN Appl. Sci.* 1, 1247 (2019).  
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>
- [65] Herrmann, J.-M. (2010). Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), 85–93.  
doi:[10.1016/j.jphotochem.2010.05.015](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015)
- [66] Matthieu Petit, Lisa Michez, Jean-Manuel Raimundo, Tuhiti Malinowski, Philippe Dumas. An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation. *European Journal of Physics*, European Physical Society, 2016, 37 (6), pp.065808. [ff10.1088/0143-0807/37/6/065808](https://doi.org/10.1088/0143-0807/37/6/065808). [ffhal-01382652](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01382652).  
<https://hal-amu.archives-ouvertes.fr/hal-01382652>
- [67] Villiermaux J., 1982. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. 1<sup>er</sup> édition, 11, rue Lavoisier - F 75384 Paris Cedex 08, 394p.