



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M .../2011

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : CHIMIE

OPTION : EAUX ET DECHETS

Par

M^{elle}. BESSAHA Hassiba

Dégradation de polluant organique par procédés d'oxydation avancée combiné au rayonnement solaire : investigations sur les systèmes couplés.

Soutenu le / / 2011 devant le jury composé de :

Président :	Mr A. GHOMARI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Mr BOURAADA	Maître de conférences	Université de Mostaganem
	Mr M R. GHEZZAR	Maître de conférences	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M ^{elle} F. ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

Cette modeste contribution a été réalisée au sein du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation « **STEVA** » de l'université de Mostaganem.

Je remercie vivement son directeur le professeur **A. ADDOU** de m'y avoir accueilli et prodiguer enseignements et guidances indispensables et utiles à l'accomplissement de cet objectif didactique et à mon introduction dans les ramifications de ce vaste et inépuisable monde de la recherche.

Je tiens à témoigner de ma très grande gratitude au professeur **F. ABDELMALEK** pour la confiance dont elle m'a gratifiée en me proposant à ce noble thème et d'avoir à le diriger judicieusement et avec dextérité.

C'est aussi qu'avec vos précieux et inestimables conseils, j'ai pu fructifier mon savoir et savoir-faire élémentaires et partant, je ne peux à votre égard qu'estime et respect indestructibles.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Mr A. GHOMARI** Professeur à l'Université de Mostaganem, en acceptant de présider le jury de soutenance.

J'adresse, de même, mes sincères remerciements à **Mr M R. GHEZZAR**, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements. Je le remercie également d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que **Mr M. BOURAADA** trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer en acceptant de prendre part au jury.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire **STEVA** pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

En fin, je remercie ceux qui ont veillé sur moi depuis toujours, ceux qui m'ont fait confiance, qui m'ont soutenu sans faille dans tous mes projets, Merci **Mes Parents**.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la dégradation d'un colorant xanthène appelé « Erythrosine » (Er) dans des milieux homogène et hétérogène.

En milieu homogène, la décoloration et la dégradation de ce colorant a été effectuée par photolyse directe à 254 nm, solaire et sous un temps nuageux. Il a été constaté que ce colorant subit plus rapidement la photolyse sous les rayons solaires.

En milieu hétérogène, les expériences ont montré que l'adsorption d'Er sur TiO₂ Degussa P25 en l'absence du rayonnement UV a été négligeable. La décoloration et la dégradation par photocatalyse hétérogène à 365 nm et sous les rayons solaires sont nettement plus élevées par rapport à la photolyse directe dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, une étude cinétique a révélé que le processus de décoloration suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Nous avons également étudié l'influence de quelques paramètres tels que : l'addition du H₂O₂, la variation de concentration initiale en polluant et du catalyseur.

Le traitement d'Er par couplage entre un procédé photochimique suivi d'adsorption sur charbon actif a démontré que les taux en décoloration et en dégradation d'Er sont améliorés.

Mots clés : Erythrosine, photodégradation, photocatalyse hétérogène, TiO₂, rayonnement UV, adsorption, charbon actif, modèle L-H.

الملخص

هذا العمل يهدف لدراسة اختزال صبغة "الإريثروزين" في البيئة المتجانسة وغير المتجانسة.

في الوسط المتجانس تم إزالة هذه الصبغة بواسطة التفكك الضوئي المباشر عند 254 نانومتر، وتحت ضوء الشمس والغيوم. وجد أن الاختزال كان أسرع في ضوء الشمس.

أما في الوسط غير المتجانس، أظهرت التجارب أن ادمصاص الإريثروزين على ديغوسا P25 TiO_2 في غياب الأشعة فوق البنفسجية مهمة. في حين اختزال الصبغة بواسطة الأنظمة UV_{365}/TiO_2 و $solare/TiO_2$ كان أسرع مقارنة مع التفكك الضوئي المباشر تحت نفس الشروط التجريبية.

وعلاوة على ذلك، كشفت الدراسة أن عملية الحركية تناسب نموذج Hinshelwood - Langmuir.

كذلك تمت دراسة بعض العوامل مثل: إضافة H_2O_2 ، التركيز الابتدائي للملوث و الوسيط الضوئي TiO_2 .

كما أثبتت معالجة الصبغة بواسطة الجمع بين عملية الضوئية تليها الإدمصاص على الفحم المنشط أن مستويات الاختزال كانت مثالية.

الكلمات المفتاحية : الإريثروزين، التحلل الضوئي المباشر ، التحلل الضوئي غير المتجانسة ، ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، الأشعة فوق البنفسجية، الإدمصاص، الفحم المنشط، النموذج L-H.

Abstract

The aim of this work is study the degradation of a xanthene dye called "Erythrosine" (Er) in homogeneous and heterogeneous environments.

In a homogeneous medium, discoloration and degradation of Er was carried out by direct photolysis at 254 nm, solar and in the clouds. It was found that this dye was photolyzed more rapidly in sunlight.

In a heterogeneous medium, the experiments showed that the adsorption of Er on the TiO₂ Degussa P25 in the absence of UV radiation was negligible. Discoloration and degradation by heterogeneous photocatalysis at 365 nm and in sunlight are significantly faster compared to direct photolysis under the same conditions.

Moreover, a kinetic study revealed that the fading process follows the model of Langmuir-Hinshelwood.

Thus the influence of some parameters such as: addition of H₂O₂, the initial concentration of pollutant and the catalyst were also studied.

Erythrosine processing by coupling between a photochemical process followed by powdered activated carbon adsorption showed that the levels of discoloration and degradation of Er improved.

Keywords: Erythrosine, photodegradation, heterogeneous photocatalysis, TiO₂, UV radiation, adsorption, activated carbon, L-H model.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie théorique

Partie I : La pollution des eaux par les matières colorantes

I.1 Introduction	3
I.2 Définition d'un colorant	3
I.3 La couleur des colorants	4
I.4 Domaines d'utilisation des colorants	4
I.5 Classification des colorants	5
I.5.1 Colorants azoïques.....	5
I.5.2 Colorants anthraquinoniques.....	5
I.5.3 Colorants triphénylméthane.....	6
I.5.4 colorants indigoïdes.....	6
I.5.5 Colorants nitrés et nitrosés.....	7
I.5.6 Colorants xanthène.....	7
I.5.7 colorants phtalocyanines.....	8
I.6 Effets nocifs des colorants synthétiques.....	8
I.6.1 Sur l'environnement.....	8
I.6.2 Sur la santé humaine.....	9
I.7 Méthodes conventionnelles de traitement des colorants	10
I.7.1 traitement biologique.....	10
I.7.1.1 Traitement aérobie.....	10
I.7.1.2 Traitement anaérobie.....	10
I.7.2 Coagulation-floculation.....	11
I.7.3 Séparation membranaire.....	11
I.7.4 Adsorption.....	11
I.7.4.1 Définition.....	11
I.7.4.2 Type d'adsorption.....	12
➤ <i>Adsorption chimique</i>	12
➤ <i>Adsorption physique</i>	12
I.7.4.3 Facteurs influençant l'adsorption.....	12

Partie II :La dégradation des colorants par les Procédés d'Oxydation Avancée « POA ».

II.1 Introduction.....	13
II.2 Les procédés non photochimiques.....	14
II.2.1 Ozonation (O ₃).....	14
II.2.2 Péroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂).....	14
II.2.3 Fenton.....	14
II.3 Les procédés photochimiques homogènes.....	15
II.3.1 photolyse directes.....	15
II.3.2 photolyse d'Ozone.....	15
II.3.3 photolyse de peroxyde d'hydrogène	16
II.3.4 photolyse de péroxonation	16
II.3.5 photoFenton.....	16
II.4 Les procédés photochimiques hétérogènes « la photocatalyse hétérogènes (TiO ₂) »	16
II.4.1 Généralités.....	16
II.4.2 Principe de la photocatalyse hétérogène	17
II.4.3 Choix du TiO ₂	18
II.4.4 Facteurs influençant la photocatalyse	20
II.4.4.1 Le potentiel d'hydrogène pH.....	20
II.4.4.2 Les accepteurs d'électron.....	21
II.4.4.3 Le flux lumineux.....	22
II.4.4.4 La concentration en photocatalyseur.....	23
II.4.4.5 La concentration initiale en polluant	23

Partie expérimentale

Partie III : Méthodes de traitement et d'analyses

III.1 Introduction.....	26
III.2 Le polluant à dégrader.....	26
III.2.1 Propriétés physiques et chimiques d'Er.....	27
III.2.2 Domaines d'utilisation d'Er.....	27
III.2.3 Toxicité d'Erythrosine.....	28
III.3 Photocatalyseur.....	28
III.4 Adsorption par le charbon actif	29
III.5 Dispositif d'irradiation.....	29

III.6 Méthodologie analytique.....	30
III.6.1 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène « DCO »	30
III.6.1.1 Mode opératoire.....	30
III.6.1.2 Equations mises en jeu.....	30
III.6.2 Principe de la spectrophotométrie UV/Visible	31
III.6.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'Er.....	32
III.6.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	32
Partie IV : Dégradation d'Erythrosine par photocatalyse hétérogène à base de « TiO₂ ».	
IV.1 Introduction.....	34
IV.2 Effet du pH sur la longueur d'onde.....	34
IV.3 traitement d'Erythrosine en utilisant une lampe UV.....	35
IV.3.1 Photolyse directe (UV ₂₅₄).....	35
IV.3.2 Application de la photocatalyse hétérogène sur l'Erythrosine (UV ₃₆₅ /TiO ₂)	36
IV.3.2.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	36
IV.3.2.2 Optimisation de la masse du TiO ₂	37
IV.3.2.3 Décoloration et dégradation d'Er par la photocatalyse hétérogène (UV ₃₆₅ /TiO ₂)	38
IV.3.3 Etude du traitement d'Er par le système UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	40
IV.3.3.1 Influence de la photolyse par H ₂ O ₂ sur la décoloration d'Er.....	40
IV.3.3.2 Optimisation de la concentration du H ₂ O ₂ en présence du système UV ₃₆₅ / TiO ₂	41
IV.3.3.3 Etude de la décoloration et de la dégradation d'Er par le système UV ₃₆₅ /TiO ₂ /H ₂ O ₂	42
IV.3.4 Etude du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood	44
IV.3.4.1 Application du modèle L-H en présence du système UV ₃₆₅ /TiO ₂	45
IV.3.4.2 Application du modèle L-H sur l'Er traité par le système UV ₃₆₅ /TiO ₂ /H ₂ O ₂	47
IV.4 Traitement solaire d'Erythrosine.....	49
IV.4.1 Photolyse solaire	49
IV.4.2 Photocatalyse d'Er par le procédé TiO ₂ /solaire.....	51
IV.4.3 Photocatalyse solaire d'Er en présence TiO ₂ et H ₂ O ₂	52
IV.4.4 Application du modèle cinétique de L-H sous le soleil.....	54
IV.4.4.1 Cinétique de L-H en présence du système solaire/TiO ₂	54

IV.4.4.2 Application du modèle L-H au du système solaire/TiO ₂ / H ₂ O ₂	55
IV.5 Etude comparative du traitement d'Er par UV et par le soleil.....	57
IV.5.1 Photolyse directe d'Er.....	57
IV.5.2 Photocatalyse hétérogène d'Er en présence du TiO ₂ seul.....	58
IV.5.3 Photocatalyse hétérogène d'Er en présence du TiO ₂ et H ₂ O ₂	69
IV.5.4 comparaison de l'étude cinétique.....	60
IV.5.5 comparaison du modèle cinétique de L-H.....	61
Partie V : Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.	
V.1 Introduction.....	62
V.2 Temps de contact.....	62
V.3 Effet de la masse du charbon actif.....	63
➤ Cinétique d'adsorption.....	65
V.4 Couplage entre un procédé photochimique et l'adsorption par charbon actif.....	67
V.4.1 Procédé photochimique (UV)/Adsorption.....	67
V.4.2 Procédé photochimique solaire /Adsorption.....	69
V.5. Etude comparative sur le traitement par couplage (procédé photochimique/adsorption) d'Er.....	70
Conclusion générale.....	73
Bibliographie.....	75

De nos jours, tout le monde s'accorde à dire que notre biosphère subit sans répit des actes destructibles et irresponsables de l'homme entraînant par voie de conséquence un déséquilibre naturel bouleversant substantiellement notre cadre de vie créé par le seigneur des univers.

Le développement industriel sans retenue, animé essentiellement par le profit immédiat a permis d'atténuer énormément les conditions difficiles de la vie en permettant à la masse d'en profiter des divers produits sans cesse améliorés. Mais le revers de la médaille de cette industrialisation, qui a dépassé toute mesure, est l'effondrement progressif du cadre de vie dû aux émissions des gaz toxiques (CO_2 , NO_x , SO_x ,...). Ces derniers contribuent principalement au réchauffement climatique en plus des déversements d'énormes quantités d'eaux riches en polluant organiques synthétiques (hydrocarbures, colorants, ...), peu ou non biodégradables, dans les lacs, les cours d'eaux, la mer,... détruisant ainsi la faune et la flore.

Pour freiner un tant soit peu cette action dommageable, la réduction de la charge polluante par le traitement approprié de ces rejets (gazeux ou liquides) s'impose avec acuité.

La présente étude est consacrée au traitement des eaux colorées eu égard que ce type de polluant constitue l'une des plus grandes classe des composés organiques synthétiques et il se caractérise par sa toxicité et par résistance à l'autoépuration. Notre approche se fonde sur le choix d'un colorant universel appartenant à la famille xanthène appelé « Erythrosine » que nous avons traité par différentes techniques qui sont :

- La photolyse directe et la photocatalyse hétérogène à base du dioxyde de Titane qui sont des techniques nouvelles destructives appartenant aux Procédés d'Oxydation Avancée « POA ». Elles reposent sur la production, in situ, des radicaux hydroxyles hautement réactifs, non sélectifs et susceptibles de décomposer des molécules réfractaires en molécules biodégradables ou en composés minéraux.
- L'adsorption est un phénomène de surface, basée sur la fixation du polluant sur un support appelé adsorbant. Ce type de traitement consiste à transférer les molécules du polluant d'une phase liquide vers une autre solide.

Ce mémoire est constitué de deux parties distinctes :

La partie théorique qui concerne dans la partie I quelques données théoriques sur les colorants, leurs familles, structures, leurs propriétés et leur toxicité. On y trouve également les méthodes de traitement classiques employées pour l'élimination des colorants. En partie II, nous retrouvons des informations de base sur les POA et plus particulièrement sur le procédé photocatalytique à base de TiO_2 .

La partie expérimentale où sont présentés en partie III les méthodes de traitement et d'analyse utilisées au cours de nos expérimentations, et en partie IV et V les résultats expérimentaux avec interprétations. Nos expériences ont consisté à traiter l'Erythrosine par rayonnement UV (artificiel) et solaire en présence et en absence du photocatalyseur TiO_2 et H_2O_2 . Une étude comparative a été effectuée pour mettre en exergue les résultats obtenus. La photolyse directe et la photocatalyse avec TiO_2 employées pour dégrader l'Erythrosine ont couplés à l'adsorption sur le charbon actif.

Notre mémoire s'achève par une conclusion générale où sont récapitulés nos principaux résultats.

I.1 Introduction

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1]. Ce type de pollution est caractérisé par une faible demande biochimique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène élevée (DCO) [2].

Dans ce qui suit est donné un aperçu bibliographique sur les colorants, leur utilisation et la classification des ces composés et sur les méthodes classiques de traitement de ce type de pollution.

I.2 Définition d'un colorant

Les colorants sont des substances colorées, naturelles ou synthétiques, qui au contact avec un support, se fixent sur lui de façon durable en lui communiquant une certaine couleur. Actuellement la presque totalité des colorants employés sont des dérivés des hydrocarbures aromatiques. Tous les hydrocarbures sont incolores, mais l'introduction d'atomes ou de groupes d'atomes non saturés, appelés chromophores, fait apparaître la couleur en transformant l'hydrocarbure en chromogène. Le chromogène se transforme en colorant par l'introduction d'un groupement appelé auxochrome (figure I.1).

- Les chromophores sont des groupes cétoniques, nitrés ou azoïques ; c'est-à-dire, des groupements contenant des liaisons π . L'intensité de la couleur augmente avec le nombre de chromophores.
- Les auxochromes sont des radicaux salifiables : acides (COOH, SO₃H) ou basiques (NH₂, NHR, NR₂). Leur rôle est de fixer le colorant sur le support [3].

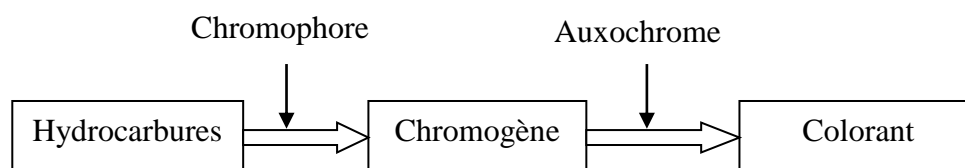


Figure I.1: transformation d'un hydrocarbure en colorant.

I.3 La couleur des colorants

La couleur des colorants est due à l'absorption de la lumière de certaines parties du spectre visible par un système étendu d'électrons π délocalisés dans la molécule de colorant. L'excitation des électrons des molécules est responsable de l'absorption d'énergie dans les régions ultraviolettes et visibles du spectre. En général, l'absorption dans cette région exige la présence d'un système de liaisons multiples conjuguées dans les molécules; elle se produit à des plus grandes longueurs d'onde lorsque le nombre de liaisons multiples conjuguées est élevé.

Les substances nous apparaissent colorées quand elles absorbent ou émettent de la lumière dans le domaine de longueur d'onde entre 400 et 800nm. L'homme perçoit la couleur qui est complémentaire au domaine de longueur d'onde que la substance colorée absorbe. Par exemple, si l'objet absorbe de la lumière entre 600 et 610 nm (orange), nous percevons alors la couleur complémentaire bleue (figure I.2) [3].

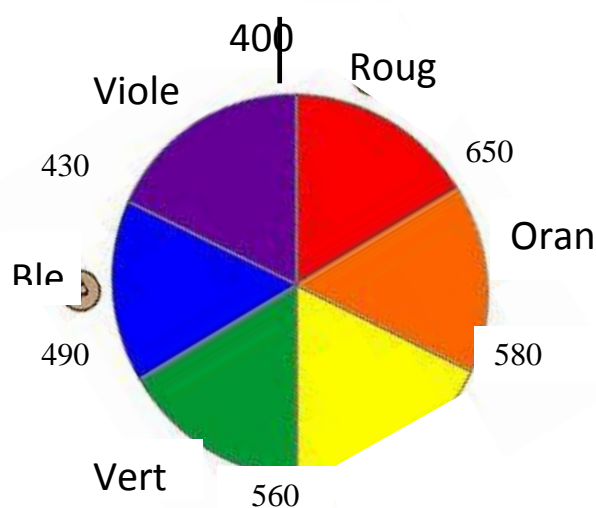


Figure I.2: Les différents colorants sont recensés à l'aide de numéros dans l'index des couleurs : C.I. (colour index). Exemple : C.I. Acid black 1, 20470 [3].

I.4 Domaines d'utilisation des colorants

Les substances colorantes servent à apporter à nous même et à notre environnement toute une panoplie de couleurs. Elles sont donc présentes tout autour de nous afin de stimuler et satisfaire nos désirs [4]. Parmi les principaux domaines où les colorants sont largement employés sont:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.5 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement ci-après est un classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [5].

I.5.1 Colorants azoïques

Cette catégorie de colorant est la plus couramment utilisée dans l'industrie textile. Elle représente plus de 50% de la production mondiale en matière colorante. Selon leur appellation, ces colorants sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque qui relie deux noyaux benzénique (-N=N-) [6]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'O₂ qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [7,8]. Le Méthyle Orange est un exemple d'un colorant azoïque représenté dans la figure I.3.

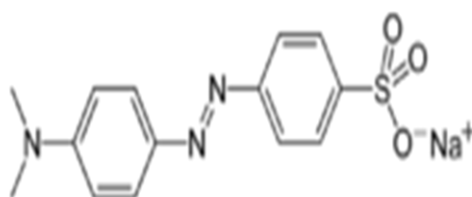


Figure I.3 : formule développée du Méthyle Orange.

I.5.2 Colorants anthraquinoniques

Leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le groupement chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. D'un point de vue commercial, ils sont les plus importants après les colorants azoïques [7]. La figure I.4 représente le squelette anthraquinonique et un exemple d'un colorant anthraquinonique qui est l'Acide Bleu 80.

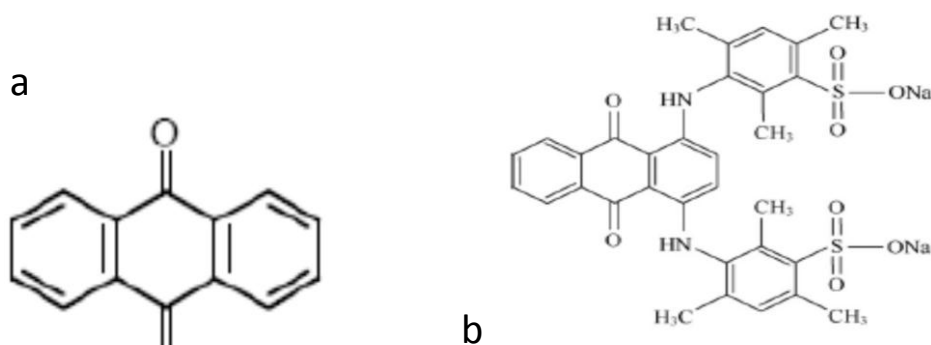


Figure I.4 : a : squelette anthraquinonique et b : structure moléculaire de l'Acide Bleu 80.

I.5.3 Colorants triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [1]. La figure I.5 représente la structure du triphénylméthane et un exemple d'un colorant de cette classe « le Phénolphtaléine ».

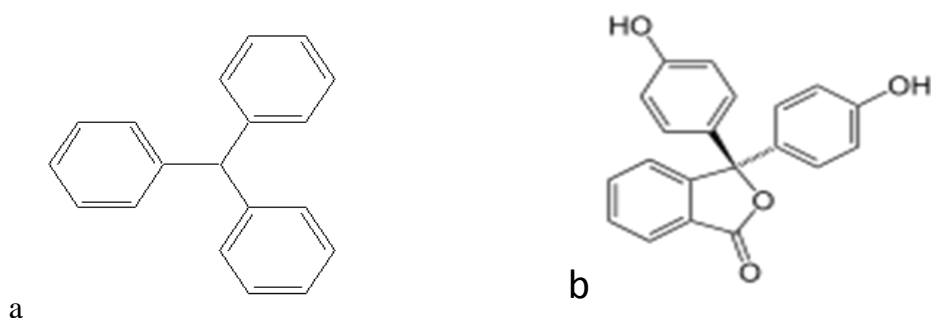


Figure I.5 : a : squelette du triphénylméthane; b : formule développée du Phénolphtaléine.

I.5.4 Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'Indigo (figure I.6) 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 [9].

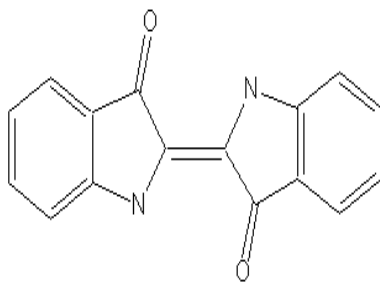


Figure I.6 structure de l'Indigo.

I.5.5 Colorants nitrés et nitrosés

Cette classe de colorants très est limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (figure I.7), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [7,9].

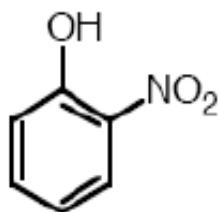


Figure I.7: squelette de nitrosés.

I.5.6 Colorants xanthène

Le xanthène est un composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques.

Par extension, on appelle xanthènes les dérivés substitués du xanthène. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines. Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillant et varient du jaune à rose rouge-bleuté tout en passant par le rose [10]. Ils sont utilisés comme colorant dans le domaine alimentaire, cosmétique, textile et impression [1].

Le squelette du xanthène et la formule chimique de l'Eosine Y (colorant xanthène) sont présentés dans la figure I.8.



Figure I.8: a : squelette du xanthène ; b : formule développée de l'Eosine Y.

I.5.7 colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [6]. Phtalocyanine de fer est un colorant appartenant à cette famille qui est représenté dans la figure I.9.



Figure I.9: Phtalocyanine de fer.

I.6 Effets nocifs des colorants synthétiques

I.6.1 Sur l'environnement

La production mondiale des colorants est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [11]. Ces rejets peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...)[12].

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [12].

Les données bibliographiques ont mentionné que [12]:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A.

- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l.
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan.

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [12].

I.6.2 Sur la santé humaine

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. Cette activité a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait [12] :

LOCK (1959) a montré l'existence d'une réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, JUHLIN (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. GATELAIN(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant.

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.

- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérogènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Nous citons quelques exemples [12]:

- Les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc....
- Les dérivées du triphénylméthane tels que le vert lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. ...
- Les dérivées du diphenylamine comme l'auramine.
- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc.

I.7 Méthodes conventionnelles de traitement des colorants

I.7.1 traitement biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

I.7.1.1 Traitement aérobie

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques sont récalcitrants, et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant [13].

I.7.1.2 Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités

importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. Venceslau et al. ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques [1].

I.7.2 Coagulation-floculation

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [14,15, 16].

I.7.3 Séparation membranaire

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran».

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [1].

I.7.4 Adsorption

I.7.4.1 Définition

L'adsorption est un phénomène dans lequel les molécules d'une phase liquide ou gazeuse (adsorbat) se fixent à la surface d'un solide appelé « adsorbant ». Ils existent plusieurs

adsorbants utilisés pour la fixation des colorants tel que : le charbon actif, les zéolithes, les argiles activées,... [17].

I.7.4.2 Type d'adsorption

En générale, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz-solide ou liquide-solide. Selon le type de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption.

➤ *Adsorption physique*

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus [18].

➤ *Adsorption chimique*

Met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaisons covalentes) et qui modifie la structure moléculaire du soluté. En général l'adsorption chimique est plus lente, très sensible à la température, irréversible et s'accompagne d'une forte variation d'énergie. La désorption est difficile, elle peut s'exercer à des températures très élevées [19].

I.7.4.3 Facteurs influençant l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rendent leur étude beaucoup plus difficile à interpréter. Ces paramètres sont [17] :

- ✚ La surface spécifique de l'adsorbant.
- ✚ La concentration du soluté
- ✚ La nature de l'adsorbant
- ✚ La nature de l'adsorbat
- ✚ La température
- ✚ La vitesse d'agitation
- ✚ Le pH
- ✚ Le temps de contacts

II.1 Introduction

La pollution de notre planète est entrain de détruire l'équilibre écologique. Ce problème est dû à la présence d'une large gamme des composés organiques non biodégradable et toxique pour les êtres vivants. Les colorants, par exemple, représentent une classe importante des ces polluants. Ils sont principalement issus des industries textiles causant la contamination des eaux de surfaces et des eaux souterraines [20].

Afin de réserver nos ressources naturelles, les effluents industriels chargés en matières colorantes doivent d'être dépollués puis rejetés dans le milieu accepteur. Le traitement biologique de ces rejets est devenu inefficace à cause de la stabilité chimique des colorants [1], ainsi que leur traitement par les méthodes conventionnelles sert qu'à déplacer la pollution d'une phase à une autre. La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire.

Les techniques d'oxydation avancée « POA » sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux. Elles sont basées sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort comme les radicaux hydroxyles °OH responsables de la minéralisation des polluants organiques[6].

D'une manière générale, il existe différentes voies de production de ces entités : à partir de voies non photochimiques et photochimiques [12]. Le tableau II.1 regroupe les principales techniques des POA.

Tableau N°1 : les principales techniques des POA [6].

	Nom du procédé	produits mis en jeux
Procédés non photochimiques	Ozonation	O ₃
	Péroxonation	O ₃ /H ₂ O ₂
	Fenton	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺
Procédés photochimiques homogènes	Photolyse directe	UV
	Photolyses de l'Ozone	O ₃ /UV
	Photolyses de peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂ /UV
	Photolyses de péroxonation	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
Procédés photochimiques hétérogènes	Photocatalyse homogène (Photo-Fenton)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV
	photocatalyse hétérogène	TiO ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
		ZnO/UV
		ZnO/H ₂ O ₂ /UV

Dans cette partie, nous allons donner des notions fondamentales sur les techniques d'oxydation avancée et présenter une étude détaillée sur la photocatalyse hétérogène en se basant sur des travaux publiés dans le domaine.

II.2 Les procédés non photochimiques

II.2.1 Ozonation (O₃)

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (O_3/O_2) = 2.07 \text{ V}$). Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique. Il est à noter que la minéralisation totale n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone. Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel. La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau. Ainsi que son transfert de masse très faible [6].

II.2.2 Péroxonation (O₃/H₂O₂)

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq.II.1) :



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃, la forte consommation énergétique, les réactions parasites consommant les HO[•] et le type de polluant (Hernandez *et al.*, 2002). En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent [21].

II.2.3 Fenton

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire les coûts de fonctionnement dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton [21].

La réaction principale, permettant la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu aqueux est présentée ci-dessous (Eq.II.2):



Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction [22].

II.3 Les procédés photochimiques homogènes

II.3.1 photolyse directes

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq.II.3) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eq.II.4 et II.5).



Le traitement des organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable [13].

II.3.2 photolyse d'Ozone

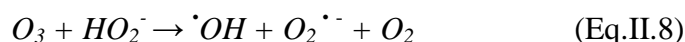
L'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a photolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité (Eq.II.6):



Celui-ci réagit alors avec une molécule d'eau, en solution aqueuse, pour former du peroxyde d'hydrogène (Eq.II.7 et II.1):



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO_2^- (Eq.II.8), soit par photolyse de H_2O_2 (Eq.II.9) soit par la réaction directe entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq.II.1) :





Ce procédé reste limité à cause du prix élevé d'O₃ et son inefficacité dans le traitement des effluents possédant une turbidité élevée [21].

II.3.3 photolyse de peroxyde d'hydrogène

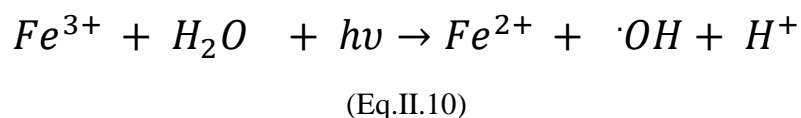
Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq.II.9). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration) [1].

II.3.4 photolyse de péroxonation

L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantages des radicaux hydroxyles. Ce procédé combine en effet plusieurs voies conduisant à la formation de ces radicaux (Eq.II.1, II.6, II.7, II.8 et II.9) mais il faut noter que la faible solubilité d'O₃ et sa lente réactivité avec le H₂O₂ limite l'application de cette technique [21].

II.3.5 photoFenton

L'irradiation dans ce système permet d'augmenter la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à la régénération des ions ferreux par la réduction de fer ferrique (Eq.II.10), sous l'effet d'irradiations UV, issus de la réaction Fenton (Eq.II.2) [14, 23, 24 et 25].



II.4 Les procédés photochimiques hétérogènes « la photocatalyse hétérogènes (TiO₂) »

II.4.1 Généralités

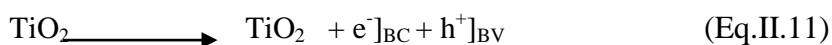
Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 et dès 1975. Carey *et al.* proposèrent la nouvelle technique TiO₂-UV pour déchlorer les polychlorobiphényles. Actuellement, la minéralisation des composés organiques en phase gazeuse ou en solution est possible, ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, du traitement de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien.

En ce qui concerne les applications dans le domaine du traitement des eaux, de nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes tels que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, les tensioactifs et divers composés aromatiques [11].

II.4.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

Elle repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS ,etc) par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-) [12].

En prenant l'exemple du dioxyde de titane (TiO_2), son excitation par un rayonnement lumineux est caractérisé par une longueur d'onde inférieure ou égale à 365 nm (Bande Gap = 3,23 eV) conduisant à la formation de radicaux très oxydants (comme les radicaux hydroxyles). Lors de l'irradiation de ce semi conducteur un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (une vacance cationique notée « h^+ » (un trou h^+), en même temps un site de réduction (un électron noté e^-) (Eq.II.11) [26].



La figure II.1 représente les différents phénomènes qui se déroulent lors de la réaction photocatalytique sur une particule de TiO_2 .

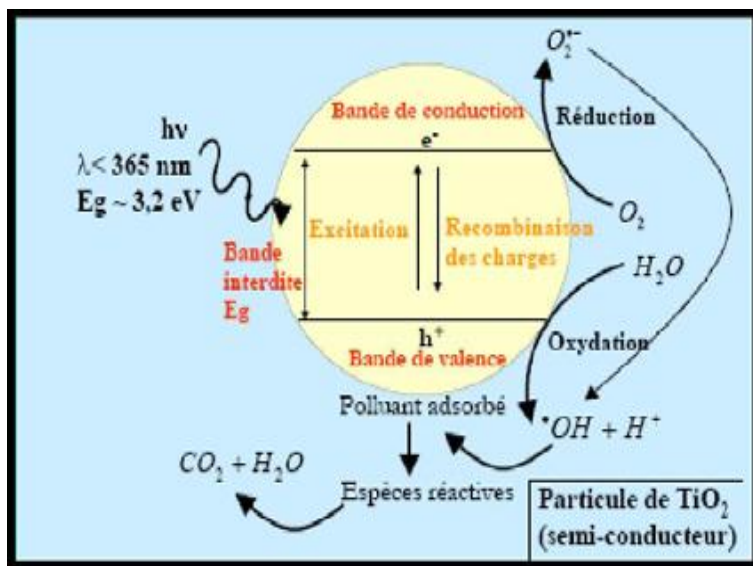
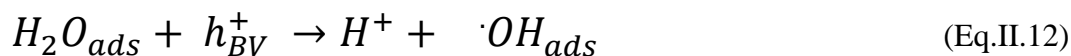
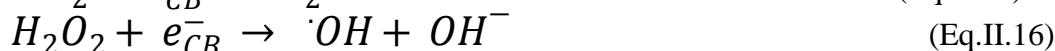


Figure II.1: mécanisme réactionnel de la réaction photocatalytique (TiO_2) [27]

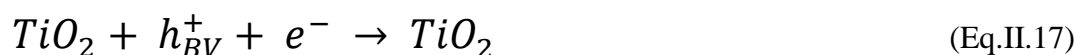
Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (de l'Eq.II.12 à Eq.II.14) en formant des radicaux hydroxyles et R^\bullet :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. Cette réaction limite la recombinaison e^-/h^+ (Eq.II.15 et Eq II.16) :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) (Eq.II.17) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [12].

II.4.3 Choix du TiO_2

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [27] :

- il est stable, peu onéreux, non toxique (Sous forme de nanoparticules il est classé comme matière Cancérigène Mutagène Reprotoxique , susceptible à provoquer le cancer du poumon);
- c'est le photocatalyseur le plus efficace ;
- il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante ;
- l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

Le TiO_2 cristallise sous l'une de ces trois formes connues : anatase (figure II.2), rutile (figure II.3) ou brookite (figure II.4). Les structures cristallines anatase et rutile sont actives en photocatalyse contrairement à la forme brookite.

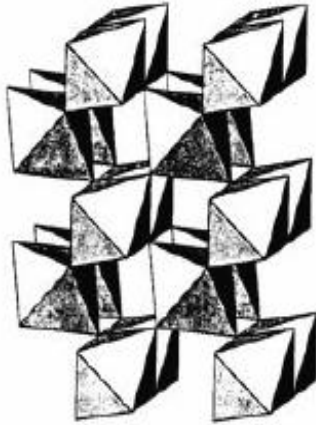


Figure II.2: structure cristallographique du rutile [12].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure II.3).



Figure II.3: structure cristallographique de l'anatase [12]

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure II.4).

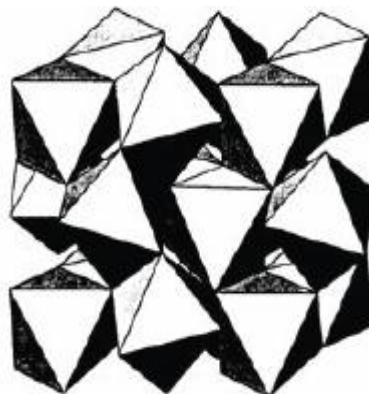


Figure II.4 : structure cristallographique de brookite [12]

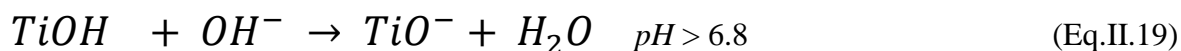
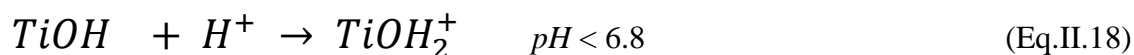
II.4.4 Facteurs influençant la photocatalyse

Parmi les facteurs principaux qui influent sur la vitesse de la réaction photocatalytique sont :

II.4.4.1 Le potentiel d'hydrogène pH

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation de polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter vu les multiples rôles qu'il joue. En solution, le pH agit significativement sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés quand il s'agit de photocatalyseurs en suspension. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{pzc}). Le point de charge zéro du TiO₂ P25 est égal à 6.8. La surface de TiO₂ est positivement chargée dans des conditions acides (pH < 6.8), pendant qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin (pH > 6.8) [29].

Le pH de la solution conduit à l'ionisation de la surface de semi-conducteurs suivant les réactions ci-après (Eq.II.18 et Eq.II.19) :



La modification de charges présentes à la surface du catalyseur joue sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface de TiO₂, étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu [29].

D'autre part, les radicaux $\bullet OH$ peuvent être formés durant la réaction qui se produit entre les trous et les ions hydroxyde. Les trous sont considérés comme les espèces oxydantes majoritaires pour un pH acide, alors que les radicaux hydroxyles sont prédominants à pH basique. Ce constat favorise logiquement l'efficacité du processus photocatalytique à pH élevé. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai, car il faut prendre en considération la nature ionique des molécules en réaction. Le cas des colorants représente un bon exemple. Le bleu de méthylène, un colorant cationique, voit sa dégradation largement favorisée à pH alcalin alors que la disparition de l'Orange G (colorant anionique) à pH élevé ne bénéficie pas de l'importante concentration en radicaux $\bullet OH$. L'Orange II (OII) se trouve sous différentes formes ioniques selon le pH de la solution (figure II.5). À faible pH (domaine 2-9), la forme anionique, HL⁻, est prédominante en solution. À des valeurs élevées du pH (pH > 10), la concentration de la forme ionique, L²⁻, devient l'espèce prédominante [29].

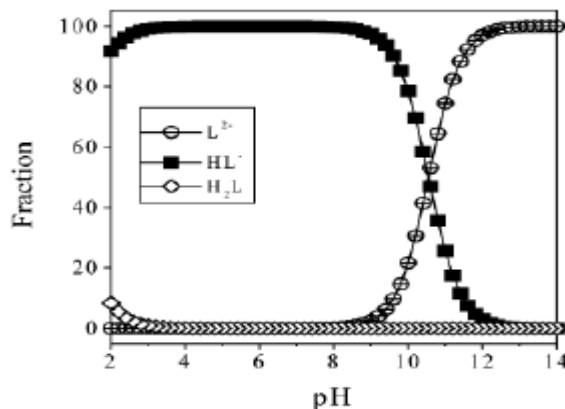


Figure II.5 : espèces ioniques de l'Orange II présentes en solution en fonction du pH (STY, 2003).

Le pH influe sur l'adsorption des colorants modifiant ainsi leur vitesse de dégradation. A pH < 6, l'adsorption du colorant augmente au niveau de la surface de TiO_2 comme le résultat de l'attraction électrostatique entre la surface de TiO_2 chargée positivement et le colorant. À pH > 6.8, le colorant est chargé négativement et ne s'adsorbe qu'en faible quantité au niveau de la surface de TiO_2 à cause de la répulsion électrostatique liée à l'augmentation de la densité des groupements TiO^- en surface [29].

II.4.4.2 Les accepteurs d'électron

Dans la réaction photocatalytique, la recombinaison électron/trou est un facteur très important qui limite le processus de dégradation. A cet effet l'ajout d'accepteur d'électron dans la solution à traiter permet d'empêcher cette recombinaison ce qui conduit à produire plus des radicaux hydroxyles et par conséquent d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène. Il existe plusieurs additifs utilisés dans ce type de traitement, parmi lesquels : $S_2O_8^{2-}$, BrO_3^- , H_2O_2 , O_2 ,...etc [30].

En prenant un exemple représenté dans la figure II.6. Ces résultats obtenus par M. Muruganandham, M. Swaminathan lors du traitement du Réactif Jaune 14 (RY 14) montrent que le taux de décoloration et la dégradation augmente proportionnellement en fonction de la concentration du H_2O_2 . Au-delà de cette concentration (optimum) la vitesse de la décoloration et de la dégradation reste inchangeable.

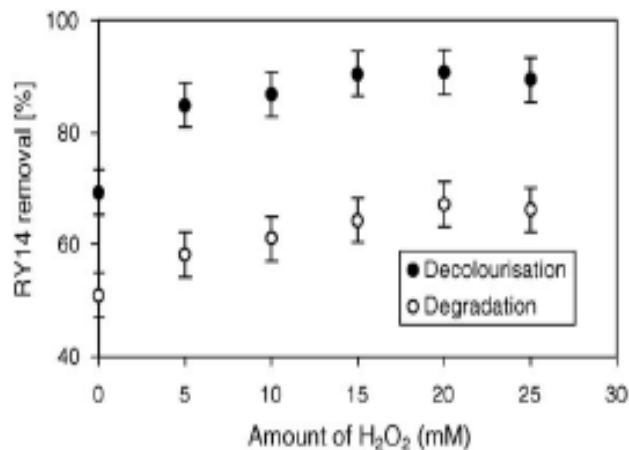


Figure II.6: effet du H₂O₂ sur la décoloration et la dégradation du RY14. (TiO₂-P25 = 4 g/l, [RY14] = 5×10⁻⁴ mol/l, pH 5.5±0.1, irradiation time = 20 min) [30].

II.4.4.3 Le flux lumineux

Plusieurs d'études ont conclu que le profil de la variation du taux de dégradation en fonction de l'intensité lumineuse est divisé en 03 parties [29, 31 et 32]:

1. Pour les faibles intensités, la vitesse de dégradation des molécules en solutions augmente linéairement avec l'intensité de la lumière (premier ordre),
2. Pour des intensités intermédiaires, la vitesse évolue selon la racine carrée de l'éclairement,
3. pour des éclaircissements élevés, la vitesse de la réaction photocatalytique devient indépendante de l'éclairement

Le tracé représenté dans la figure II.7 est un exemple sur l'évolution de la décoloration et la dégradation du RY14 en fonction de l'intensité des rayonnements UV.

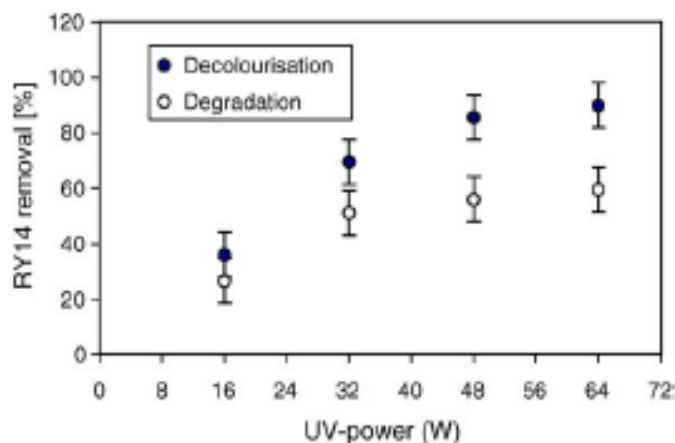


Figure II.7: effet de l'intensité d'irradiation UV sur la décoloration et la dégradation du RY14. ([RY14] = 5×10⁻⁴ mol/l, pH 5.5±0.1, irradiation time = 20 min) [30].

II.4.4.4 La concentration en photocatalyseur

Il est clairement que la photocatalyse hétérogène dépend étroitement du semi-conducteur utilisé. La quantité de ce derniers, sa pureté et ses propriétés physiques comme : la cristallinité, la taille des particules et la surface spécifique constituent un ensemble de paramètres modifiant la vitesse de la réaction photocatalytique.

La figure II.8 montre que, pour les 02 cas (ZnO et TiO₂), la décoloration augmente avec l'augmentation de la masse du semi-conducteurs jusqu'à l'obtention d'un taux maximal. Au delà de cette valeur, la décoloration diminue.

La première étape est expliquée par [33]:

- 1) une augmentation des sites d'adsorption du colorant ;
- 2) une absorption meilleure du flux photonique ;
- 3) une augmentation dans la concentration des radicaux hydroxyles responsable de la dégradation.

Tandis que la deuxième étape, la diminution est due à la mauvaise pénétration des rayonnements UV et le phénomène d'effet d'écran devient prédominant [33].

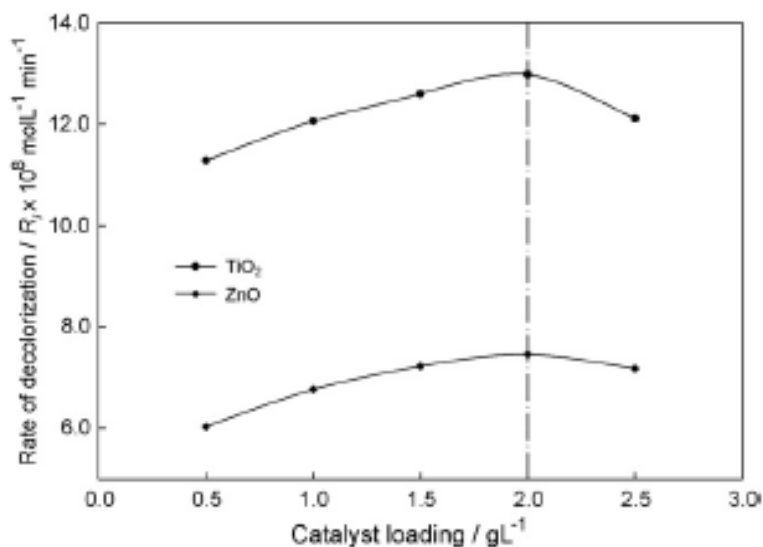


Figure II.8: effet de la quantité du photocatalyseur sur le taux de la décoloration d'Erythrosine ([ER] =22.0μ mole; pH =6.0) [33].

II.4.4.5 La concentration initiale en polluant

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Il est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes [34,27]:

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

L'expression de la cinétique de dégradation des composés organiques du second ordre selon le Modèle L-H est (Eq.II.20) :

$$V = k' \phi_{OH} \phi_{C.O} \quad (\text{Eq.II.20})$$

Avec :

V : la vitesse initiale de la dégradation ou la disparition du composé organique

k' : la constante cinétique du second ordre.

ϕ_{OH} et $\phi_{C.O}$: les fractions des sites occupés par les radicaux hydroxyles et par les composés organiques respectivement [2].

L'équation précédente peut être écrite par une cinétique du pseudo premier ordre selon la formule suivante (Eq.II.21) [34] :

$$V = \frac{dC}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot K_{ads} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad (\text{Eq.II.21})$$

Où:

V: Vitesse de la réaction de dégradation du composé organique

C : Concentration du composé organique

t : Temps d'irradiation

k_{LH} : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique après la linéarisation de l'équation II.20 (Eq.II.22) :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{LH} \cdot K_{ads}} \cdot C_0 \quad (\text{Eq.II.22})$$

Où :

V₀ et **C₀** : la vitesse de dégradation et la concentration initiale du composé organique respectivement.

La figure II.9 représente les résultats de la décoloration du 2-Chlorophénol obtenus par S. Chergu, Bouafia et R. Alloune. Ses résultats montrent que la décoloration est rapide pour les

faibles concentrations et pour les premières minutes du traitement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption des molécules est rapide par suite de la disponibilité de sites actifs.

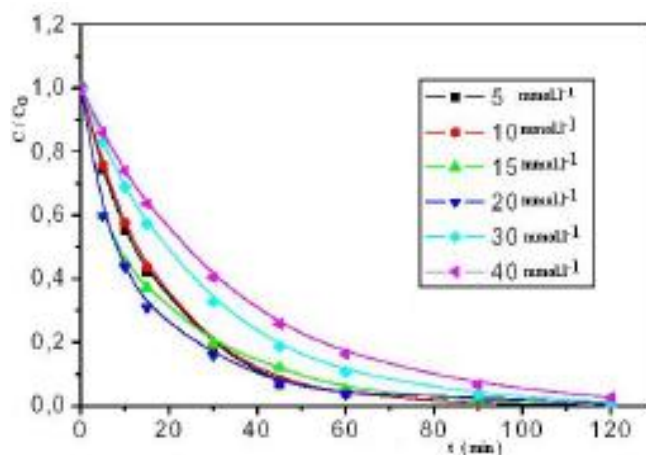


Figure II.9: Variation de la concentration de 2-chlorophénol au cours du temps d'irradiation [34]

L'application du modèle cinétique linéaire du L-H sur les résultats du 2-chlorophénol est schématisée dans la figure II.10. La bonne valeur du coefficient de détermination ($R^2 = 0.998$) conforte les hypothèses faites et indique la validité du modèle pour type de réacteur utilisé [34].

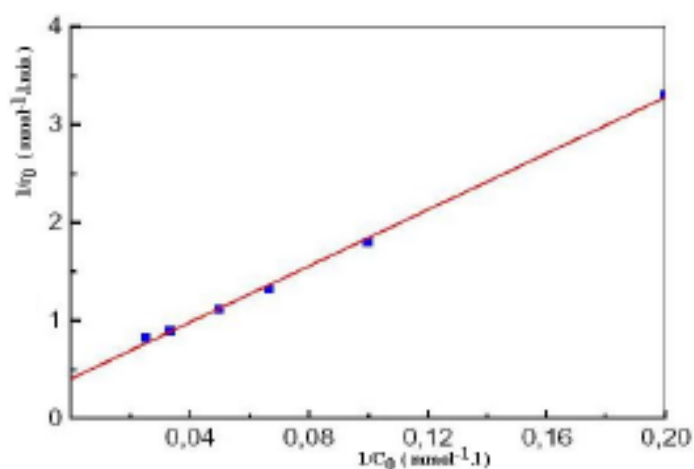


Figure II.10: linéarisation du modèle de langmuir-Hinshelwood [35].

III.1 Introduction

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques d'un colorant anionique qui est l'Erythrosine « Er », ainsi que les méthodes de traitement d'analyses utilisées durant le traitement de notre polluant qui sont : la demande chimique en oxygène « DCO » et la spectrophotométrie UV/Visible.

III.2 Le polluant à dégrader

Le polluant choisi est un colorant universel appelé « Erythrosine ». Ce dernier est un colorant de synthèse porte 02 charges négatives (Er^{2-}) et appartenant à la famille des colorants xanthène. Il a une structure organique complexe qui est schématisée dans la figure III.1[36].

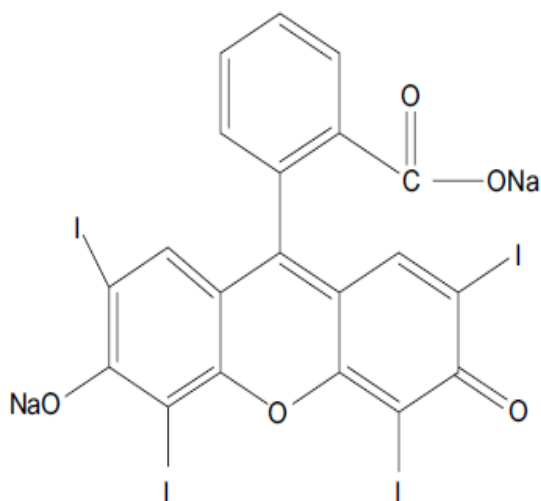




Figure III.1 : formule développée d'Erythrosine.

III.2.1 Propriétés physiques et chimiques d'Er

Le tableau III.1 regroupe les principales propriétés physiques et chimiques d'Er.

Tableau III.1 : Les propriétés physiques et chimiques d'Er.

Quelques synonymes	1. sel disodique de l'acide (tétraiodo-2,4,5,7-oxydo-3-oxo-6-xanthényl-9)-2 benzoïque . 2. Colorant alimentaire rouge E127. 3. Acide rouge 51
Formule brute	$C_{20}H_6I_4O_5Na_2$
Masse moléculaire	879,86 g/mole
Etat solide	 poudre
Couleur	 rouge
Solubilité dans l'eau	élevée
Odeur	inodore

III.2.2 Domaines d'utilisation d'Er

Ce colorant est largement utilisé dans le monde et dans différents domaines.

Parmi ces derniers, on peut citer [37]:

- Industries textiles : pour la laine, la soie et nylon.
- Produits alimentaires : les fruits en conserves, biscuits, chocolats, crèmes glacées, jus, chwing-gums,....etc.
- Domaines médicales.
- Produits cosmétiques.
- Encres d'impressions.

III.2.3 Toxicité d'Erythrosine

L'Er est couramment rencontré dans les rejets industriels et par conséquence peut causer des menaces diverses chez l'être humains [37]. Il a été signalé que l'E 127 provoque une hyperactivité dans quelques cas, en plus de son possible lien avec la mutabilité. Comme il provoque également une augmentation à la photo sensibilité chez les personnes sensibles à la lumière du soleil [38]. Ce colorant peut aussi affecter l'activité de la thyroïde à cause de la présence des iodures dans sa molécule et à des faibles concentrations endommage l'ADN dans les organes gastro-intestinaux [37].

Aux États-Unis, des études sérieuses et convaincantes commandées par la FDA (Food and Drug Administration) en 1983 prouvent que ce colorant cause des tumeurs à la glande thyroïde des rats de laboratoire. Cependant, la recommandation de la FDA au fait de bannir l'Érythrosine a été rejetée par des pressions de la part du gouvernement de Ronald Reagan à l'époque[39]. Bien que couramment utilisée dans la plupart des pays du monde, l'érythrosine est moins utilisée aux États-Unis (le Rouge Allura E129 la remplaçant généralement). La FDA a, en 1990, mis en place une interdiction partielle de l'érythrosine, citant des recherches montrant que des doses élevées ont causé le cancer chez le rat. En Juin 2008, le Centre Scientifique d'Intérêt Public (CSPI) a demandé à la FDA une interdiction complète de l'érythrosine aux États-Unis" [39].

III.3 Photocatalyseur

Le photocatalyseur utilisé est du dioxyde de titane TiO_2 -P25, fourni par la société Degussa (Frankfort, Allemagne), contenant 80% d'anatase et 20% de rutile (photographie III.1). La taille des particules est de 30 nm, la surface spécifique de $50 \text{ m}^2/\text{g}$.



Photographie III.1 : le dioxyde de titane TiO_2 -P25.

III.4 Adsorption par le charbon actif

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur placé sous agitation figure III.2).

L'adsorbant utilisé est un charbon activé à l'état poudre (photographie III.2) du marque sigma-Aldrich.

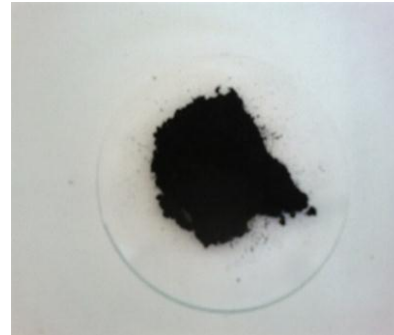
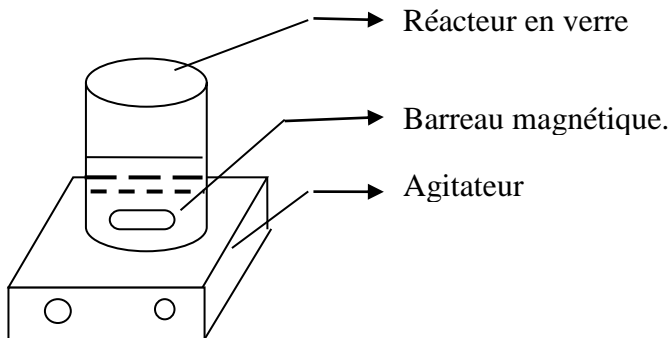
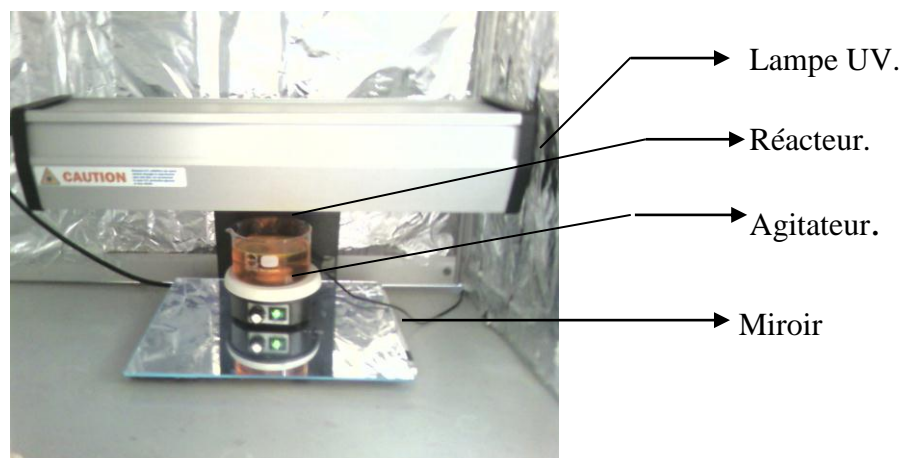


Figure III.2 : réacteur d'adsorption.

Photographie III.2 : le charbon actif.

III.5 Dispositif d'irradiation

La photographie (III.3) représente le système d'irradiation utilisé dans notre travail. Il est constitué par un réacteur en 'pyrex', une lampe UV assurant l'émission de deux longueurs d'ondes : 254 et 365nm et un agitateur assurant l'homogénéité du milieu réactionnel. La surface intérieure est recouverte par papier aluminium afin de refléter les rayons émis par la lampe. Le photoréacteur solaire est constitué par le même réacteur, placé sous le soleil. L'homogénéité du milieu réactionnel est assurée par une agitation magnétique.



III.6 Méthodologie analytique

III.6.1 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène « DCO »

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisé pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau [13].

La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) (catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

L'excès de bichromate de potassium est dosé par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc' [7].

Un essai à blanc sera réaliser où l'échantillon à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

III.6.1.1 Mode opératoire

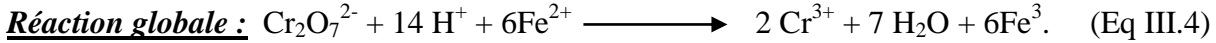
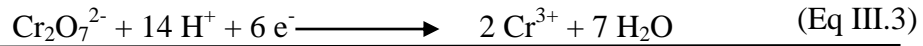
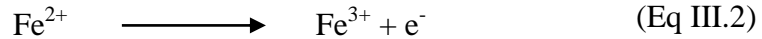
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement. Le volume de l'échantillon est complété à 75 ml avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé [7].

III.6.1.2 Equations mises en jeu

- La réaction suivante (Eq III.1) représente l'oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium:



- Les demi-réactions d'oxydoréductions (Eq III.2 et Eq III.3) entre l'excès des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et les cations Fe^{2+} (sel de Mohr) sont :



La valeur de DCO est calculée à partir de la relation suivante (Eq III.5):

$$\text{DCO}(\text{mgd}'\text{O}_2 / \text{l}) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (\text{Eq III.5})$$

Où :

V_2 : Volume en mL de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en mL de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (mole/l) ;

La DCO est le paramètre que nous avons utilisé pour calculer les taux de dégradation à travers la formule suivante (Eq III.6):

$$\% \text{ dégradation} = \frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} * 100 \quad (\text{Eq III.6})$$

Avec :

DCO_0 et DCO_t : absorbances initiale et à l'instant t.

Remarque :

Dans le cas de l'étude d'adsorption, il est question de taux d'élimination et non pas la dégradation.

III.6.2 Principe de la spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [40].

Lorsqu'une lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse un échantillon, une partie de celle-ci est absorbée par les solutés. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . [14].

D'après la loi de BEER-LAMBERT, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante [40] :

$$A = \log(I_0 / I) = \varepsilon.l.C \quad (\text{Eq III.7})$$

Où :

A : absorbance ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire ;

C : concentration de l'échantillon ;

l : épaisseur de la cuve ;

Dans cette étude, le suivi de la décoloration de nos échantillons a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible 'OPTIZEN 2021' équipé de deux lampes : deutérium (190-350 nm) et halogène (350 – 1100 nm) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 mm [41].

La spectrophotométrie UV-Visible, nous a permis de suivre la décoloration des solutions lors des différents traitements, la formule utilisée donnant les taux de décoloration est comme suit (Eq III.8) :

$$\% \text{ décoloration} = \frac{Abs_0 - Abs_t}{Abs_0} * 100 \quad (\text{Eq III.8})$$

Avec :

Abs₀ et Abs_t : absorbances initiale et à l'instant t.

III.6.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale d'Er

Nous avons effectué un balayage de longueur d'onde d'une solution d'Er à 223 mg/l. Le spectre obtenu est représenté sur la figure III.2.

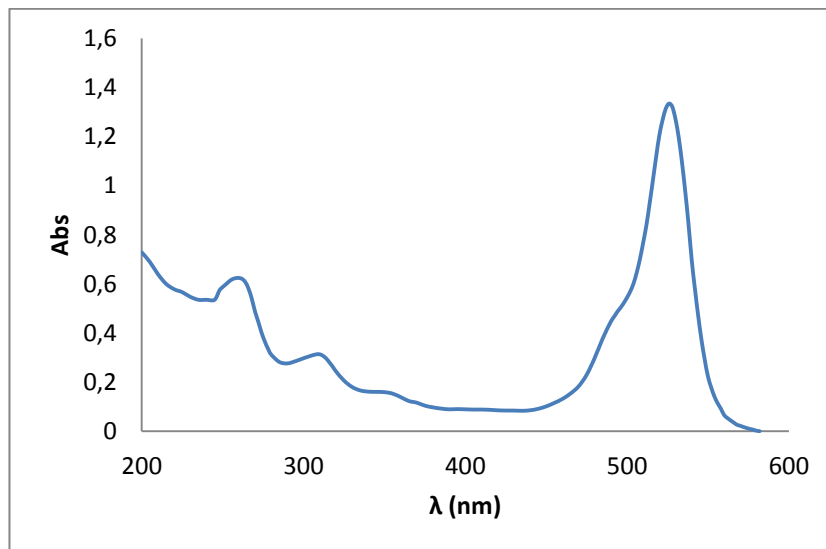


Figure III.2: spectre UV-visible d'une solution d'Erythrosine à pH naturel (5,57).

D'après le graphe, il apparaît que les pics d'absorption d'Er sont : 261, 306 et à 526 nm. Les 02 premiers pics sont dus aux cycles aromatiques tandis que le pic à 526 nm est du au groupement chromophore [33]. Cette valeur va être utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

III.6.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour obtenir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance des solutions filles de concentration allant de 25 à 300 mg/l, à $\lambda = 526$ nm. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III.2 et représentées graphiquement dans la figure III.3.

Tableau III.2 : les valeurs d'absorbance des solutions filles d'Erythrosine.

C (mg/l)	0	25	50	100	200	300
Abs	0	0,17	0,31	0,62	1,22	1,79

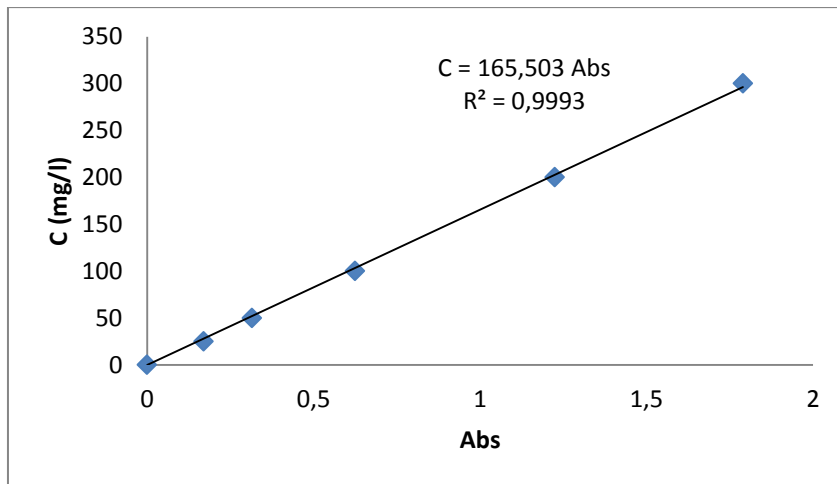


Figure III.3 : la courbe d'étalonnage d'Er.

On remarque que la droite a un coefficient de détermination égale à 0,999 ce qui indique une bonne linéarisation. Dans la suite de notre étude, nous allons utiliser la formule ci-dessous (Eq III.9) afin de déterminer les concentrations résiduelles de notre polluant.

$$[\text{Er}] = 165,506 * \text{Abs} \quad (\text{Eq III.9})$$

IV.1 Introduction

L'objectif de cette partie de travail est d'essayer de dégrader l'Erythrosine par la photocatalyse TiO₂ en utilisant l'UV généré artificiellement et l'irradiation solaire. Pour cela, nous allons présenter les résultats d'optimisation de quelques paramètres (masse du photocatalyseur et la concentration en peroxyde d'hydrogène), étudier les cinétiques de la décoloration et de la dégradation lors du traitement de notre polluant par différentes techniques (UV/TiO₂, UV/ TiO₂/ H₂O₂, solaire/TiO₂ et solaire/ TiO₂/H₂O₂) et établir une étude comparative.

IV.2 Effet du pH sur la longueur d'onde

Dans le but de connaître le comportement de l'Erythrosine dans différents milieux : acide, neutre et basique. Nous avons préparé des solutions à 223 mg/l en ajustant le pH entre 2 et 11 par des solutions de soude et d'acide chlorhydrique. La figure IV.1 représente les spectres UV-visible de ces solutions dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 600 nm.

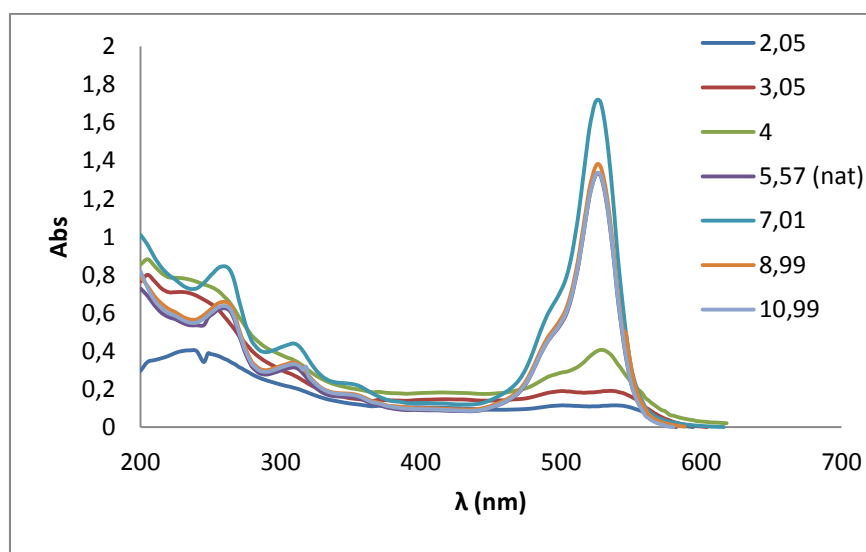


Figure IV.1: variation de l'Abs d'Er en fonction de la longueur d'onde à différents pH.

A partir des courbes obtenues, on remarque que l'effet du pH sur le comportement d'Er principalement en milieu acide (pH < 4,9) où nous avons observé un précipité de couleur rouge et l'atténuation de la couleur de solution. Les bandes d'adsorption à 261, 306 et 526 nm se maintiennent à leurs longueurs d'onde caractéristiques mais leurs intensités diminuent en fonction de l'acidité du milieu. La solution reste stable dans une gamme de pH comprise entre 4,9 à 11,6 [36].

Le comportement du colorant « Erythrosine » vis-à-vis le pH limite les choix le type de traitement. Certains procédés seront inappropriés car ils fonctionnent à pH acide, nous citons comme exemple le procédé Fenton qui nécessite un pH autour de 3 et la technique électrique plasma Glidarc dont la propriété est d'acidifier les solutions cibles. Dans ces conditions, nous avons porté notre choix sur la photocatalyse hétérogène avec TiO₂.

IV.3 traitement d'Erythrosine en utilisant une lampe UV

IV.3.1 Photolyse directe (UV₂₅₄)

Dans la perspective de montrer l'influence des rayons UV₂₅₄ seuls sur la dégradation du colorant, nous avons effectué une étude préliminaire d'irradiation directe [1]. Dans nos expériences nous avons travaillé avec un volume de 200 ml d'Er à 223 mg/l dans le photoréacteur. Les résultats enregistrés sont résumés dans le tableau IV.1 et représentés graphiquement par les figures IV.2 et figure IV.3.

Tableau IV.1 : résultats de la dégradation et la décoloration par photolyse directe.

t(h)	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation
0	207,4	0,0	148,8	0,0
1	194,6	6,1	144	3,2
2	188,7	9,0	134,4	9,7
4	170,0	18,0	115,2	22,6
6	157,1	24,3	115,2	22,6
8	143,0	31,0	112,8	24,2

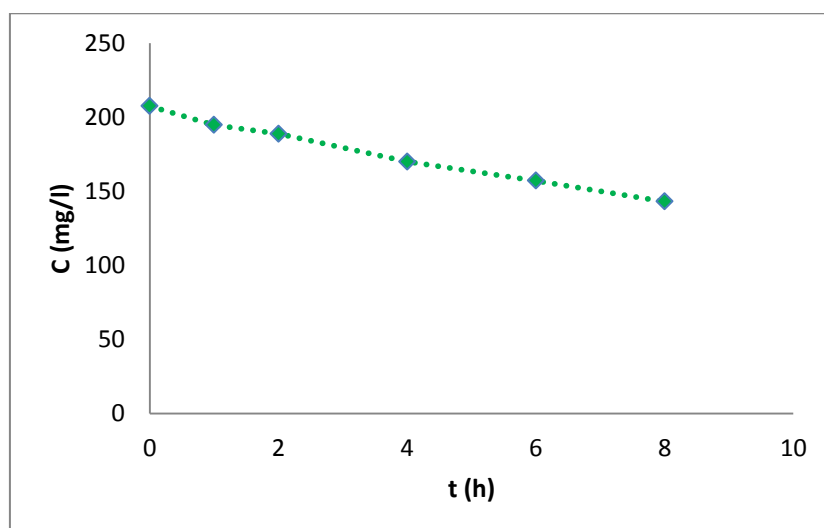


Figure IV.2 : évolution de la concentration résiduelle d'Er traité par photolyse directe.

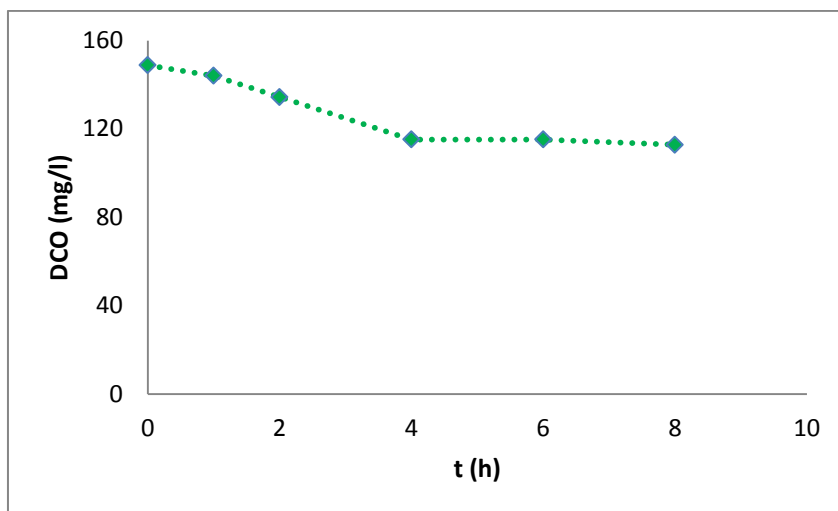


Figure IV.3: suivi de la dégradation d'Er traité par photolyse directe.

Les résultats obtenus montrent que les taux de décoloration et de dégradation de l'Er sont faibles. Un traitement de 8 heures donne seulement 31% de décoloration et 24% de dégradation.

Cette insuffisance nous conduit à catalyser la réaction des rayonnements UV sur la solution à traiter. En tenant compte de l'influence du pH sur l'Erythrosine et l'impossibilité de travailler en milieu acide, nous avons retenu donc : la photocatalyse hétérogène avec TiO₂.

IV.3.2 Application de la photocatalyse hétérogène sur l'Erythrosine (UV₃₆₅/TiO₂)

IV.3.2.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction molécules à dégrader et la surface du catalyseur [6].

Cette étude permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants. Les expériences réalisées à l'obscurité ont consisté à introduire une suspension d'Erythrosine (223 mg/l) en présence de TiO₂ à 1g/l. A des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. Une fois centrifugé, l'échantillon est analysé par spectrophotométrie UV/Visible. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2 et illustrés dans la figure IV.4.

Tableau IV.2: étude de l'équilibre d'adsorption du TiO₂ sur le colorant.

t (min)	0	5	10	20	30	40	60	90
C (mg/l)	220,8	218,3	220,0	219,3	218,8	219,0	219,1	219,9

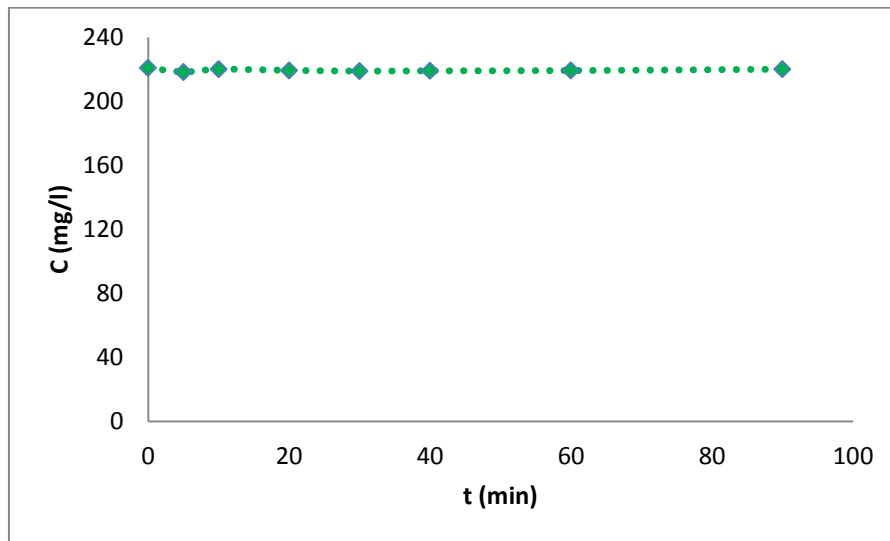


Figure IV.4: évolution de l'adsorption d'Erythrosine sur le TiO₂.

La courbe montre que la variation de la concentration d'Er en fonction du temps est négligeable, cela indique une faible adsorption de notre colorant à la surface du TiO₂ (aux environs de 0,1%). Dans le reste de nos expérimentations nous avons fixé le temps d'équilibre à 30 min avant de procéder à l'irradiation.

IV.3.2.2 Optimisation de la masse du TiO₂

Dans le but d'obtenir de bons résultats lors du traitement photocatalytique d'Erythrosine, nous avons déterminé le taux de décoloration à différentes concentrations en TiO₂ (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 et 4.0 g/l) en traitant un volume de 200 ml de notre colorant à 223 mg/l. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 2h d'irradiation, après centrifugation, la lecture de l'absorbance a été effectuée à 526 nm. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3 et illustrés par la figure IV.5.

Tableau IV.3: optimisation de la masse du TiO₂.

[TiO ₂] (g/l)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
% décoloration	0	26,3	43,0	48,5	49,3	49,0	48,2	49,2

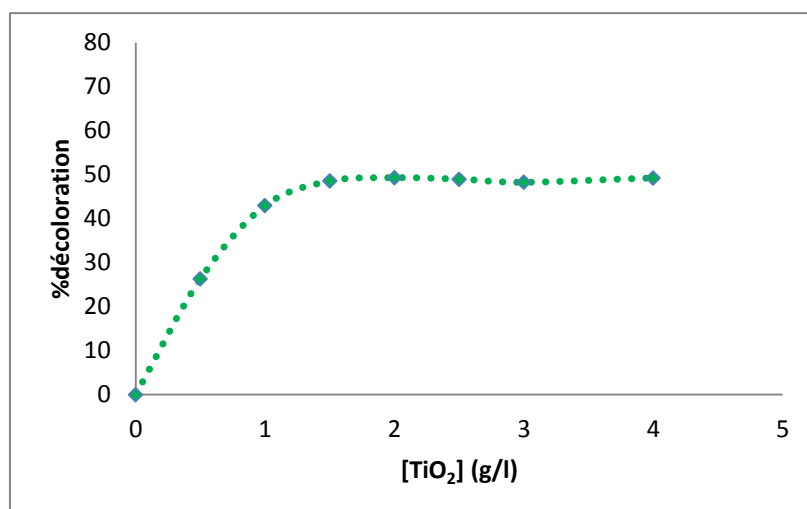


Figure IV.5: évolution du taux de décoloration en fonction de la masse du TiO₂.

La courbe obtenue indique une augmentation rapide du taux de décoloration entre 0 et 1.5 g/l en TiO₂. Au delà de cette valeur, la décoloration reste stable à cause de la mauvaise pénétration des rayons UV, l'opacité de la solution donne lieu à l'effet écran. [33]. En se basant sur ces résultats, nous avons choisi de travailler avec une concentration en TiO₂ égale à 1,5 g/l, comme dose optimale.

IV.3.2.3 Décoloration et dégradation d'Er par la photocatalyse hétérogène (UV₃₆₅/TiO₂)

Dans cette expérience, nous avons suivi la décoloration et la dégradation du colorant pendant 180 min en traitant l'Er en présence de 1,5g/l de TiO₂. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.4 et illustrés dans la figure IV.6 et figure IV.7.

Tableau IV.4 : résultats de la décoloration et de la dégradation d'Er par le système UV₃₆₅/TiO₂.

t(min)	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation
-30	217,0	0,0	148,8	0,0
0	218,6	0,0	148,8	0,0
10	214,5	1,1	-	-
20	196,6	9,4	-	-
30	164,8	24,0	129,6	12,9
60	143,3	33,9	115,2	22,6
90	131,7	39,3	105,6	29,0
120	111,7	48,5	96	35,5
150	102,9	52,5	96	35,5
180	103,3	52,4	96	35,5

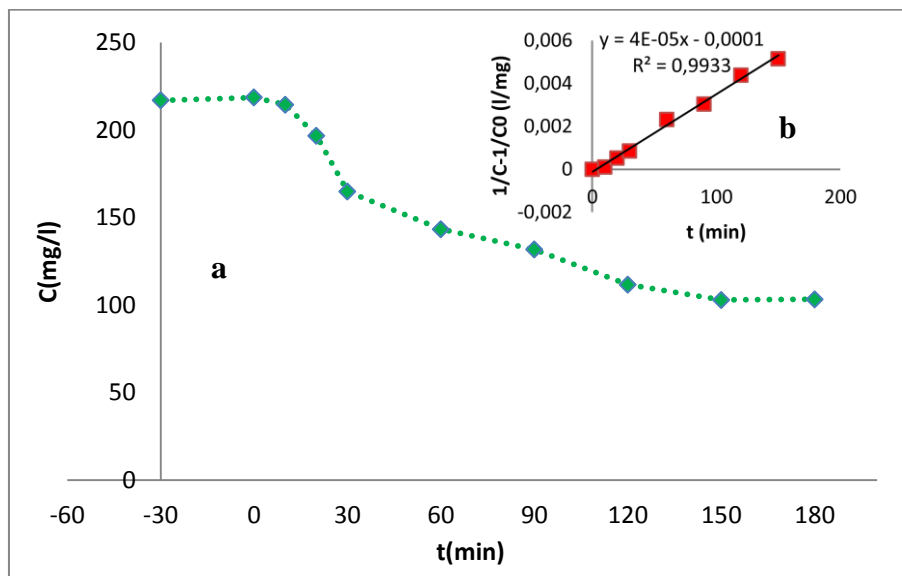


Figure IV.6 : a : évolution de la décoloration d'Er par UV₃₆₅/TiO₂ ; b : cinétique de décoloration de pseudo second ordre.

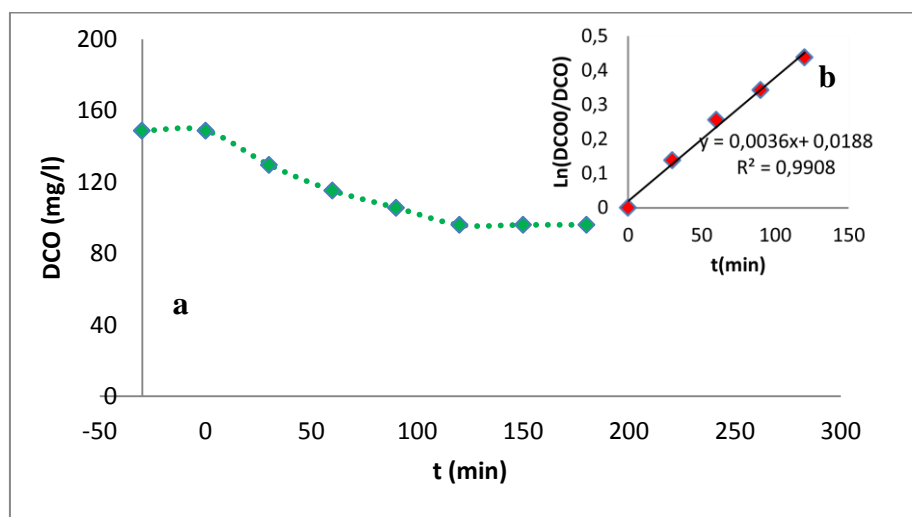


Figure IV.7 : a : variation de la dégradation d'Er en fonction du temps par UV₃₆₅/TiO₂ ; b : cinétique de dégradation de pseudo premier ordre.

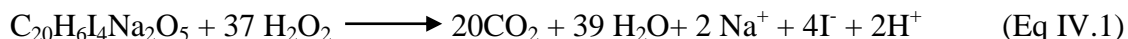
Les pourcentages de décoloration et de dégradation après 180 min d'irradiation, en présence du photocatalyseur, sont respectivement 52,4 et 35,5%. Il apparaît clairement que l'ajout du TiO₂ améliore les taux de la décoloration et de la dégradation par rapport aux résultats enregistrés dans la photolyse directe qui est nettement inférieure 20% pour les deux cas.

La décoloration de l'Er par photocatalyse avec TiO₂ suit une cinétique de pseudo second ordre (figure IV.6.b) avec une constante cinétique de $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, par contre la dégradation suit la cinétique du pseudo premier ordre (figure IV.6.a) avec une constante cinétique de $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

IV.3.3 Etude du traitement d'Er par le système UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂

IV.3.3.1 Influence de la photolyse par H₂O₂ sur la décoloration d'Er

Le but de cette expérience est de connaître l'effet de la photolyse du peroxyde d'hydrogène à 365 nm sur la décoloration du colorant. Théoriquement la réaction entre l'Er et le H₂O₂ qui conduit à l'étape de la minéralisation est la suivante :



Nous avons suivi la décoloration de la solution d'Er en fonction du temps à différentes concentrations en H₂O₂ (4,7 – 23,5 – 73,3 – 489,5 mmole/l). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.5 et exprimés par la figure IV.8.

Tableau IV.5 : résultats de la décoloration d'Er par photolyse directe du H₂O₂.

[H ₂ O ₂] (mmole/l)	t (min)	0	5	20	30	60	90	120
4,7	C (mg/l)	211,2	212,7	211,2	211,5	210,3	-	-
	%décoloration	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	-	-
23,5	C (mg/l)	217,1	214,8	210,8	211,0	210,7	-	-
	%décoloration	0,0	1,1	2,9	2,8	3,0	-	-
73,3	[Er](mg/l)	217,1	218,0	214,5	213,5	213,2	-	-
	%décoloration	0	0	1,2	1,7	1,8	-	-
489,5	[Er](mg/l)	212,8	189,7	183,9	179,6	165,0	147,9	130,9
	%décoloration	0,0	10,9	13,6	15,6	22,5	30,5	38,5

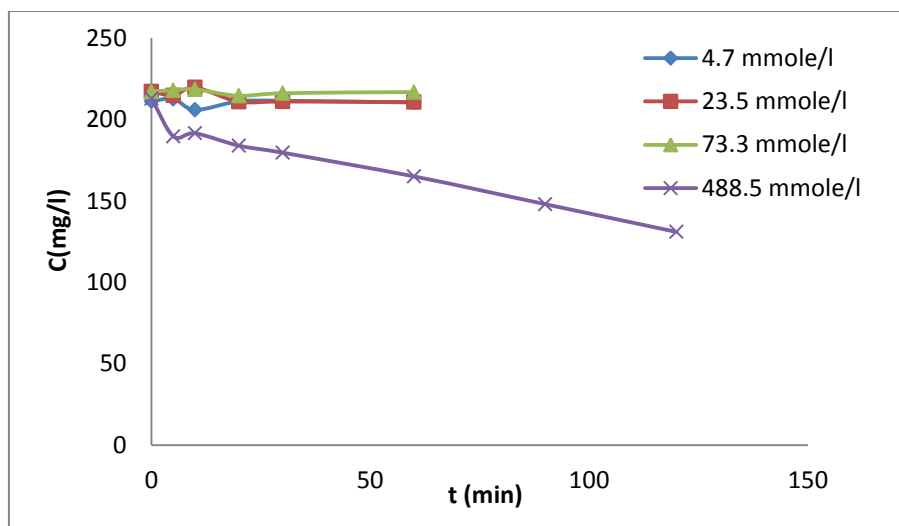


Figure IV.8 : évolution de la concentration d'Er traité par photolyse en présence du H₂O₂.

Les résultats montrent que le peroxyde d'hydrogène n'a aucun effet sur la décoloration dans la gamme 4,7 jusqu'à 73,3 mmole/l. Par contre lorsqu'on utilise une concentration élevée de 488,54 mmole/l nous avons obtenus un taux de 38,5% qui été de 9% en absence du H₂O₂.

IV.3.3.2 Optimisation de la concentration du H₂O₂ en présence du système UV₃₆₅/ TiO₂

L'addition du peroxyde d'hydrogène dans le système UV₃₆₅/ TiO₂ joue le rôle d'un accepteur d'électron en empêchant la recombinaison é/h et par conséquent devrait améliorer la dégradation de notre polluant. Nous avons traité l'Er en présence de 1,5 g/l en TiO₂ et du H₂O₂ à différentes concentrations : 4,7 - 9,4 - 18,7 - 28,1 et 47,0 mmole/l. Les valeurs enregistrées sont regroupées dans le tableau IV.6 et exprimées graphiquement par la figure IV.9.

Tableau IV.6 : suivi de la décoloration d'Er traité par le système UV₃₆₅/ TiO₂/ H₂O₂.

[H ₂ O ₂] (mmole/l)	t (min)	0	30	60	120
4,7	C (mg/l)	221,4	172,1	116,5	67,8
	%décoloration	0,0	22,3	47,4	69,4
9,4	C (mg/l)	222,9	190,5	102,8	61,7
	%décoloration	0,0	14,5	53,9	72,3
18,7	C (mg/l)	221,4	166,3	88,7	21,5
	%décoloration	0,0,	24,9	56,0	90,3
28,1	C (mg/l)	223,4	152,6	58,6	16,0
	%décoloration	0,0	31,7	73,8	92,8
47,0	C (mg/l)	222,9	143,7	56,3	13,7
	%décoloration	0,0	35,6	74,8	93,8

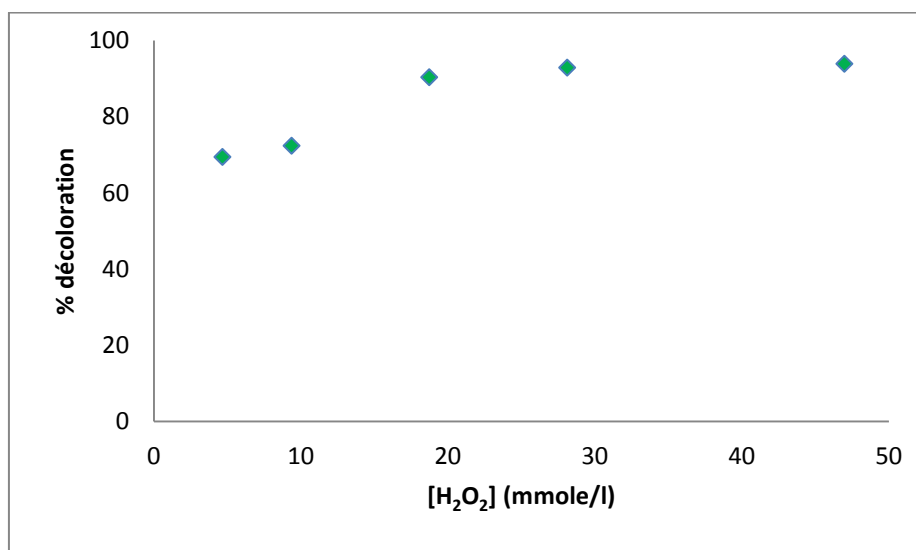
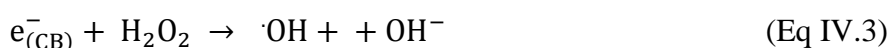
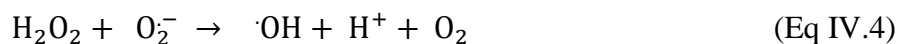


Figure IV.9 : taux de décoloration d'Er par le système UV₃₆₅/ TiO₂/ H₂O₂ après 2h d'irradiation.

La figure montre que le taux de décoloration augmente proportionnellement avec la concentration du H₂O₂ (de 4,7 jusqu'à 18,7 mmole/l).

Un traitement de 2h sans H₂O₂ donne 48,5% de décoloration. Ce taux passe 90,3% en présence de 18,7 mmole/l de H₂O₂. Ces résultats sont expliqués par une série de réaction [30]:





Lorsque la concentration du peroxyde d'hydrogène est supérieure à 18,7 mmole/l, le taux de décoloration reste stable. Ce palier est dû à la présence des réactions secondaires (Eq IV.5 à Eq IV.7) qui consomment les radicaux hydroxyles :



IV.3.3.3 Etude de la décoloration et de la dégradation d'Er par le système

UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂

Cette expérience consiste à suivre l'évolution de la décoloration et de la dégradation d'Er en présence du TiO₂ (1,5 g/l) et de H₂O₂ (4,7 mmole/l). Nous avons effectué des prélèvements à différents temps allant de 60 jusqu'à 210 minutes. Les résultats d'analyse en concentration résiduelle et en DCO sont rassemblés dans le tableau IV.7 et exprimés graphiquement dans les figures IV.10 et IV.11.

Notons qu'en utilisant une concentration de 18,7 mmol/l en H₂O₂, la mesure de la DCO a été perturbée, les valeurs obtenues ont été supérieures à la valeur initiale. C'est pourquoi, nous avons tenté l'expérience avec une concentration plus faible que celle utilisée dans l'étude de la décoloration. Nous jugeons que la dégradation serait mieux appréciée avec une autre méthode analytique que la DCO car parmi les interférences de cette méthode, la présence de réducteurs qui réagissent avec le bichromate de potassium et fausse la valeur de la DCO.

Tableau IV.7 : taux de décoloration et de dégradation d'Er traité par le procédé UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂.

t(min)	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation
-30	224,3	0,0	158,4	0,0
0	223,3	0,4	158,4	0,0
60	126,6	43,5	158,4	0,0
90	101,8	54,6	115,2	27,3
120	66,4	70,4	96,0	39,4
150	61,4	72,6	100,8	36,4

180	25,6	88,6	96,0	39,4
210	18,9	91,6	96,0	39,4

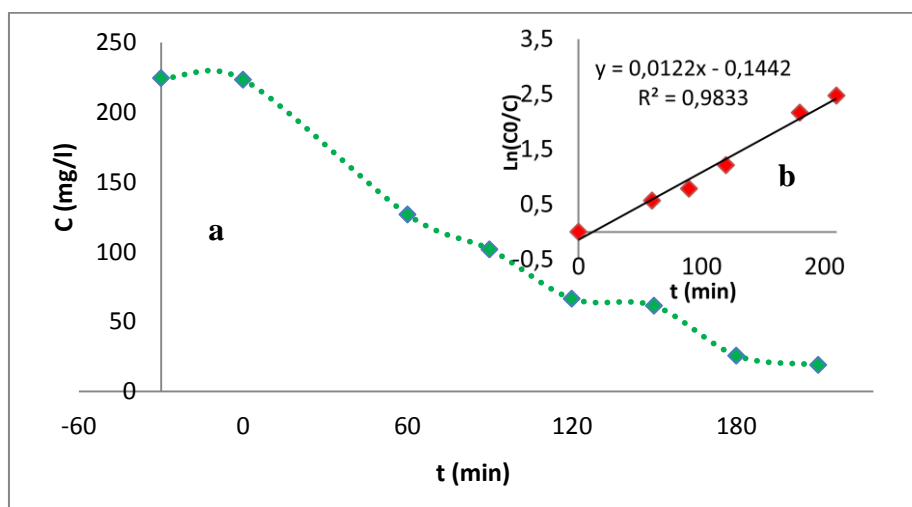


Figure IV.10 : a : évolution de la concentration résiduelle d'Er traité par UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂ ; b : cinétique de la décoloration de pseudo premier ordre.

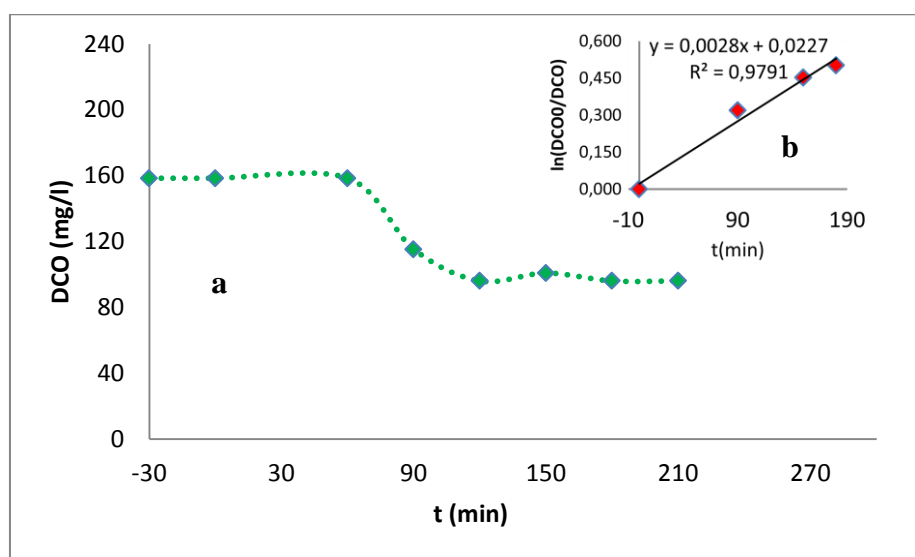


Figure IV.11 : a : évolution de la dégradation d'Er traité par UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂; b : cinétique de dégradation de pseudo premier ordre.

La figure IV.10.a montre une diminution de la concentration résiduelle d'Erythrosine. Le traitement par cette technique a provoqué une chute de 91,59% après 3h d'irradiation.

La cinétique de décoloration est déterminée par le tracé du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps de traitement. La représentation graphique est donnée par la figure (IV.10.b), prouve que la réaction est pseudo ordre 1 avec une constante de vitesse égale à $0,0122 \text{ min}^{-1}$.

L'analyse de la figure IV.11.a montré que la DCO diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante (39,4 %) même après prolongation du temps de traitement. La

représentation de la cinétique de dégradation (figure IV.11.b) montre que la réaction est de pseudo premier ordre avec une constante égale à 0,0028 min⁻¹.

En comparant avec celui obtenu lors du traitement par traité UV₃₆₅/TiO₂ sans H₂O₂ nous remarquons une légère amélioration. Nous nous attendons à de meilleurs résultats, or le peroxyde d'hydrogène semble interfère avec les réactifs de la méthode analytique DCO.

IV.3.4 Etude du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. L'expression de la vitesse de la réaction s'écrit :

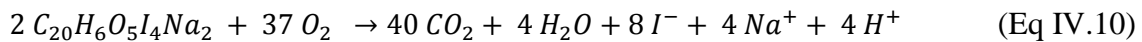
$$V_{LH} = \frac{K_{ads} k_{LH} \cdot C}{K_{ads} \cdot C + 1} \quad (\text{Eq IV.8})$$

La linéarisation de la formule ci-dessus, nous donne :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_{LH}} + \frac{1}{k_{LH} \cdot K_{ads}} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (\text{Eq IV.9})$$

Cette dernière équation nous permet de déterminer les constantes d'adsorption et de L-H en traçant l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale.

La réaction d'oxydation complète qui conduit à la minéralisation d'Erythrosine (Eq IV.10) est la suivante :



L'équation ci-dessus permet de calculer la DCO théorique (en mg/l d'O₂) selon la formule ci-après :

$$DCO_{th} = \frac{C \cdot \alpha \cdot 32}{\beta \cdot M_m} \quad (\text{Eq IV.11})$$

Avec :

C : concentration massique du colorant en mg/l.

α et β: coefficients stœchiométriques de O₂ et du colorant respectivement.

M_m : la masse moléculaire du colorant en g/mole.

Afin d'appliquer le modèle cinétique de LH sur l'Erythrosine nous avons choisi des concentrations en se basant sur la DCO théorique. Ces concentrations sont rassemblées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : les concentrations d'Er et ses correspondances en DCO théoriques.

DCO _{théo} (mg/l d'O ₂)	C (mg/l)
25	37,2

50	74,3
100	148,6
150	223,0
200	297,3

IV.3.4.1 Application du modèle L-H sur l'Er traité par le système UV₃₆₅/TiO₂

Pour différentes concentrations en Er, nous avons déterminé l'évolution de la décoloration en présence du photocatalyseur (1,5 g/l). Les résultats enregistrés pour chaque concentration sont rassemblés dans le tableau IV.9 et représentés dans la figure IV.12.

Tableau IV.9 : étude de la décoloration de l'Er pour différentes concentrations.

C ₀ (mg/l)	t (min)	-30	0	10	20	30	60	90	120	150
37,2	C (mg/l)	37,1	40,0	24,5	15,7	9,1	4,1	3,1	2,3	0,8
	%décoloration	0,0	0,0	34,0	57,6	75,4	88,8	91,5	93,7	97,8
74,3	C (mg/l)	80,4	78,4	75,1	62,4	58,9	44,7	34,4	24,5	20,4
	%décoloration	0,0	0,0	6,6	22,4	26,7	44,4	57,2	69,5	74,7
148,6	C (mg/l)	143,8	145,3	139,0	123,6	116,0	106,2	97,3	74,5	69,7
	%décoloration	0,0	0,0	3,3	14,0	19,3	26,1	32,3	48,2	51,5
223,0	C (mg/l)	220,9	219,4	214,5	196,6	184,5	145,3	131,7	111,7	102,9
	%décoloration	0,0	0,0	2,9	11,0	16,5	34,2	40,4	49,4	53,4
297,3	C (mg/l)	291,6	293,6	285,2	277,2	271,7	245,6	215,5	173,9	138,2
	%décoloration	0,0	0,0	2,2	4,9	6,8	15,8	26,1	40,3	52,6

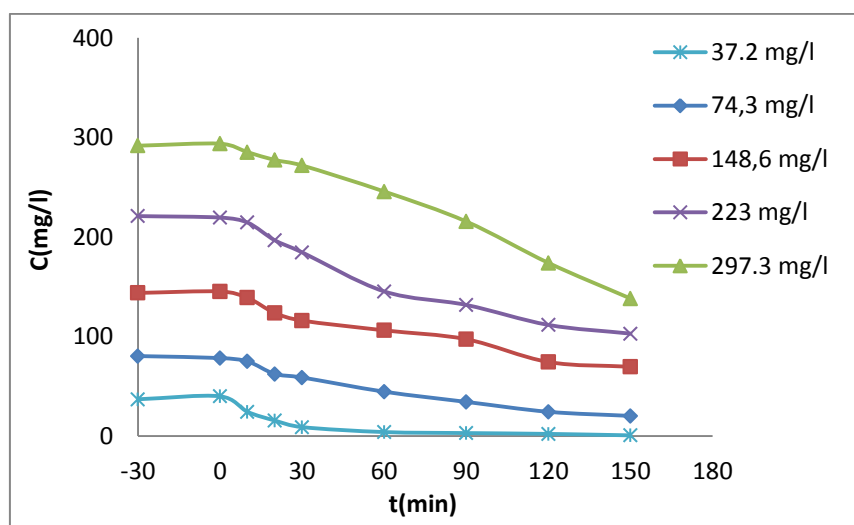


Figure IV.12 : évolution de la décoloration d'Er pour différentes concentrations.

L'efficacité du traitement photocatalytique diminue pour des solutions de colorant concentrées. Ceci est probablement dû : (i) à l'insuffisance des HO[•] générés par le plasma/TiO₂ devant l'augmentation du nombre de molécules de colorants à traiter ; (ii) les HO[•] produits à la surface de TiO₂ sont réduits à cause des molécules de colorants qui occupent les sites actifs de TiO₂ (iii) la forte concentration de la solution à traiter empêche une majeure partie d'UV de pénétrer les particules de TiO₂ 'effet écran'. Ce phénomène contribuera à diminuer la concentration des HO[•] [7].

En se basant sur ces résultats, nous avons tracé le modèle cinétique de L-H ainsi que la détermination de ses constantes. Les valeurs de la vitesse initiale calculées à partir de la figure IV.12 sont données dans le tableau IV.10 et représenté dans la figure IV.13.

Tableau IV.10 : variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale.

V ₀ (mg/l.min)	1/V ₀ (l.min/mg)	C ₀ (mg/l)	1/C ₀ (l/mg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,713	1,403	75,304	0,013
1,073	0,932	155,242	0,006
1,226	0,816	220,947	0,005

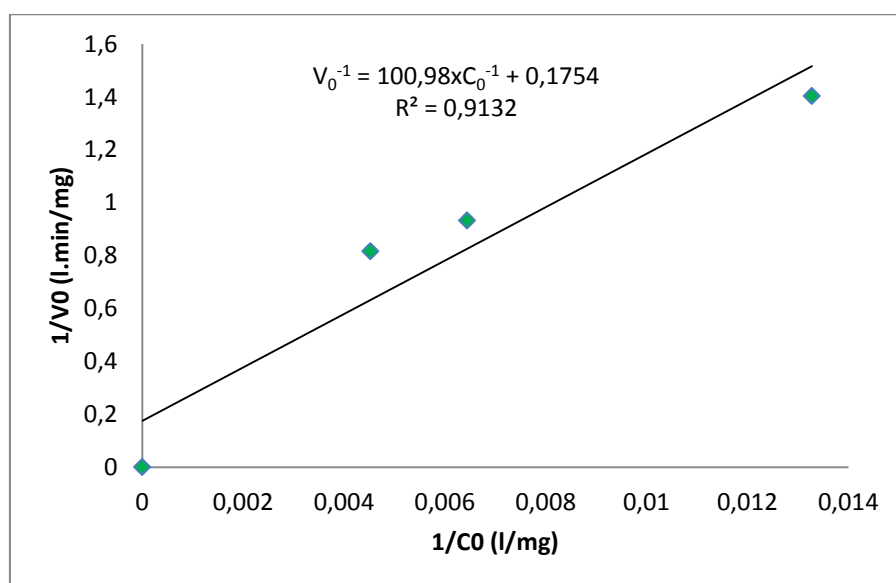


Figure IV.13: cinétique de décoloration selon le modèle L-H.

Le tracé représenté dans la figure IV.13 montre que la décoloration suit le modèle cinétique L-H avec un coefficient de détermination égale à 0,913. Les constantes de ce modèle sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation affichée dans la figure IV.13. Après un simple calcul, on trouve que: k_{LH} égale à $5,701 \text{ mg. l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et $K_{ads} = 0,002 \text{ l.mg}^{-1}$.

IV.3.4.2 Application du modèle L-H en présence du système UV₃₆₅/TiO₂/ H₂O₂

On suit le même protocole expérimental qu'avec le TiO₂ seul, mais la différence est l'addition sous agitation de H₂O₂ à une concentration de 18,84m mole/l. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.11 et présentés dans la figure IV.14.

Tableau IV.11 : suivi de la décoloration d'Er traité par le système UV₃₆₅/TiO₂/ H₂O₂

C ₀ (mg/l)	t (min)	-30	0	10	20	30	60	90	120	150
37,2	C (mg/l)	36,1	36,7	15,7	12,1	3,6	0,7	0,30	0,33	0,33
	%décoloration	0,0	0,0	56,4	57,3	89,9	98,2	99,1	99,1	99,1
74,3	C (mg/l)	88,0	84,2	58,7	39,1	29,8	10,9	8,3	3,5	4,6
	%décoloration	0,0	0,24	33,3	55,6	66,2	87,6	90,6	96,0	94,7
148,6	C (mg/l)	147,8	149,4	122,6	105,1	81,3	23,5	12,4	9,9	10,1
	%décoloration	0,0	0,0	17,0	28,9	45,0	84,1	91,6	93,3	93,2
223,0	C (mg/l)	220,9	226,4	212,3	190,5	158,5	74,1	34,4	17,4	14,9
	%décoloration	0,0	0,0	3,9	13,8	28,2	66,4	84,4	92,1	93,3
297,3	C (mg/l)	272,9	274,9	254,5	236,0	225,2	196,8	163,2	126,1	81,4
	%décoloration	0,0	0,0	6,7	13,5	17,5	27,9	40,2	53,8	70,1

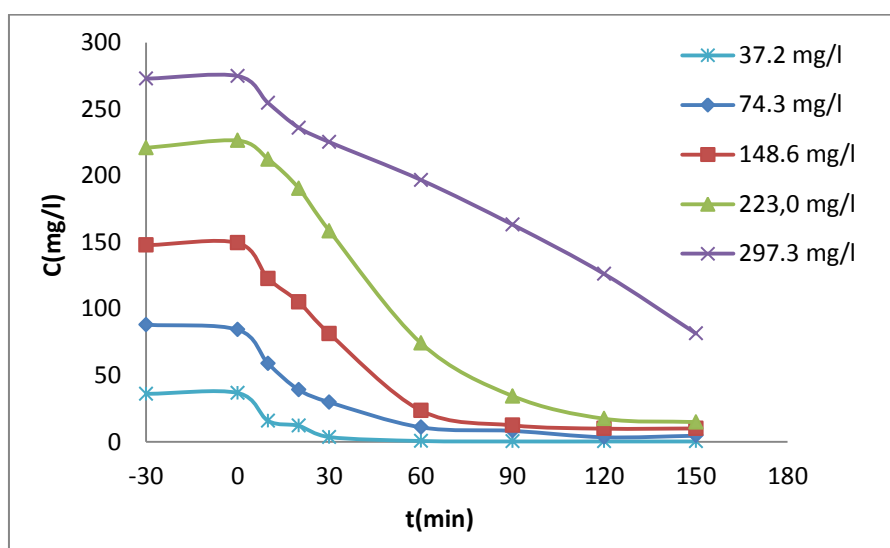


Figure IV.14 : évolution de la décoloration d'Er à différentes concentrations traité par UV₃₆₅/TiO₂/ H₂O₂.

On remarque que les taux de décoloration sont améliorés en présence du peroxyde d'hydrogène cela est dû à une augmentation dans la formation des radicaux hydroxyles responsables de la destruction du colorant.

La représentation du modèle cinétique du L-H à base de ces résultats est donnée dans le tableau IV.12 et exprimée dans la figure IV.15.

Tableau IV.12 : variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale.

V ₀ (mg/l.min)	1/V ₀ (l.min/mg)	C ₀ (mg/l)	1/C ₀ (l/mg)
0	0,0	0,0	0,0
0,604	1,656	36,080	0,028
1,448	0,691	88,048	0,011
2,068	0,484	147,794	0,007
2,689	0,372	220,947	0,005

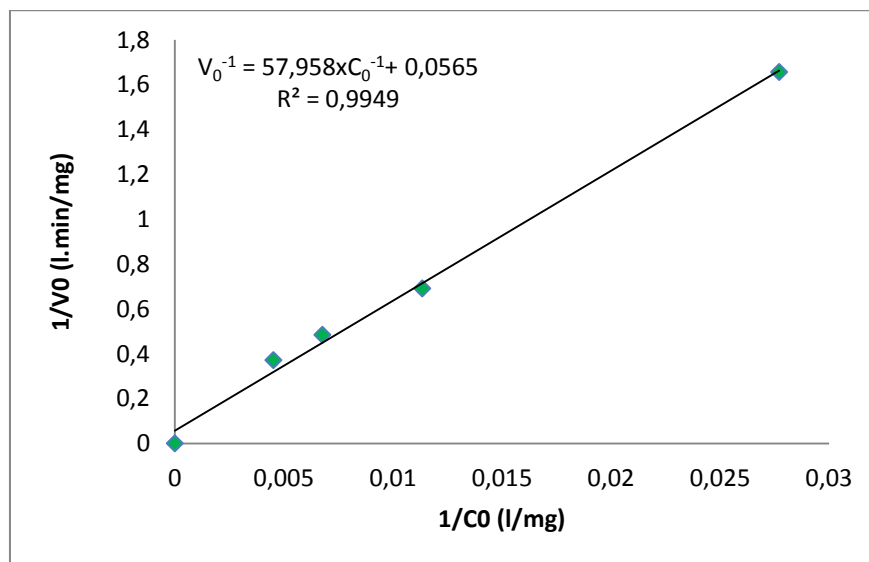


Figure IV.15 : cinétique de L-H appliquée sur l'Er traité par UV₃₆₅/TiO₂/ H₂O₂.

La droite obtenue a un coefficient de détermination de 0,995 ce qui confirme la validité de ce modèle sur la décoloration du colorant. Les valeurs des constantes du modèle L-H sont : $k_{LH} = 17,86$ mg/l.min et $K_{ads} = 0,001$ l/mg.

IV.4 Traitement solaire d'Erythrosine

L'ultraviolet est généralement la source lumineuse la plus employée dans les procédés d'oxydation avancée [42]. Ce rayonnement est généré artificiellement par des lampes à mercure ou à xénon qui sont chères, instables, et nécessitent une puissance électrique élevée [43]. Vu que la lumière solaire se compose de rayonnement ultraviolet entre 3 et 5%, nous avons mis à profit l'énergie solaire pour explorer l'aspect économique du traitement photocatalytique.

IV.4.1 Photolyse solaire

Cette expérience permet d'étudier l'efficacité des rayonnements solaires sur la décoloration et la dégradation de l'Erythrosine. Nous avons traité une solution d'Er laissé sous irradiations nuageux et solaires que nous avons placé à l'extérieur du laboratoire. Les résultats d'analyse des échantillons prélevés sont rassemblés dans le tableau IV.13 et représentés graphiquement par les figures IV.16 et IV.17.

Tableau IV.13 : évolution de la décoloration et de la dégradation d'Er traité par photolyse (nuages et solaire).

t(h)	Nuages				Solaire			
	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation
0	211,5	0,0	158,4	0,0	219,6	0,0	158,4	0,0
1	177,7	16,0	153,6	3,0	167,3	23,8	134,4	15,1
2	158,	25,3	134,4	15,1	91,0	58,5	129,6	18,2
4	91,8	56,6	120	24,2	15,6	92,9	124,8	21,2
6	29,3	86,2	110,4	30,3	9,9	95,5	115,2	27,3
7	12,9	93,9	110,4	30,3	-	-	-	-
8	-	-	-	-	9,3	95,8	100,8	36,4

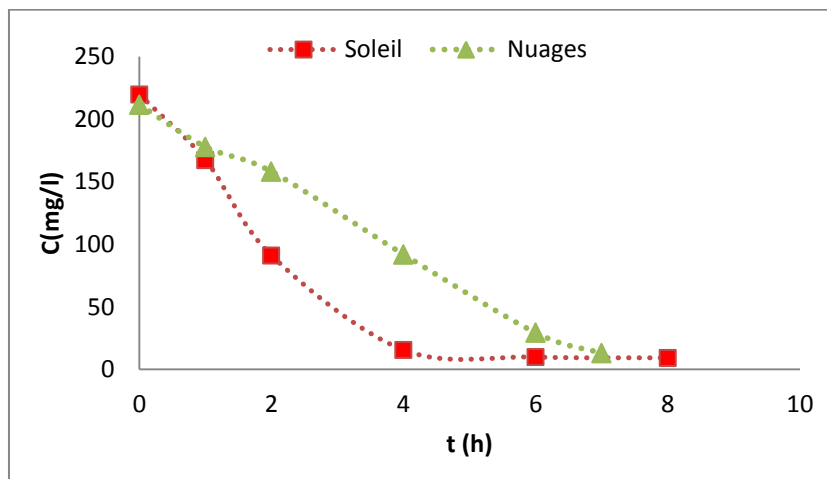


Figure IV.16 : évolution de la concentration résiduelle d'Er lors du traitement par photolyse (nuages et solaire)

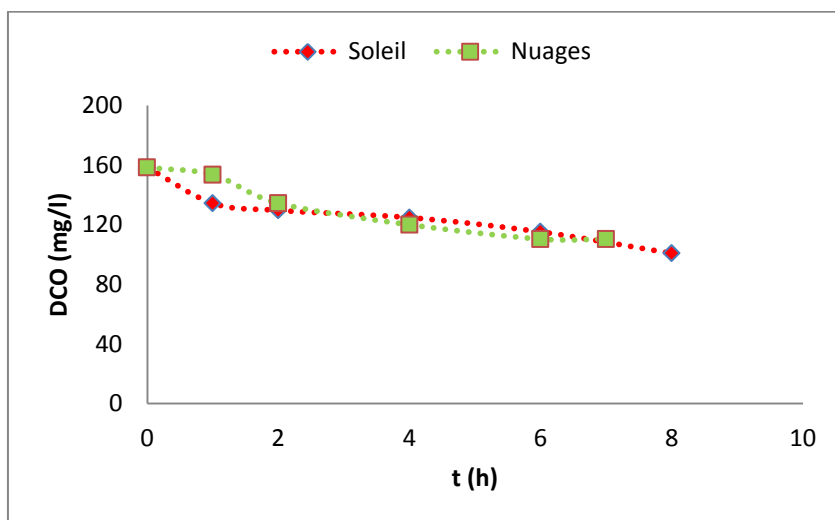


Figure IV.17 : effet de la photolyse (nuages et solaire) sur la dégradation de l'Er.

D'après la figure IV.16, la décoloration d'Erythrosine est plus rapide sous le soleil que par temps nuageux avec des taux de décoloration de 86,2 et 95,5% respectivement au bout de 6h de traitement. En ce qui concerne la dégradation, les courbes obtenues montrent que les résultats de la DCO sont presque identiques dans les 02 cas de traitement ne dépassant pas les 30% de dégradation au bout de 7h d'irradiation.

IV.4.2 Photocatalyse d'Er par le procédé solaire/TiO₂

Nous avons étudié le traitement de l'érythrosine à une concentration de 223 mg/l en présence de 1,5 g/l du TiO₂ et exposé à l'irradiation solaire. Les valeurs d'analyse obtenues sont données dans le tableau IV.14 et exprimées par les figures IV.18 et IV.19.

Tableau IV.14 : traitement d'Er par le système solaire/TiO₂.

t (min)	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation
-30	224,3	0,0	158,4	0,0
0	224,3	0,0	158,4	0,0
10	197,8	11,8	-	-
20	158,5	29,3	-	-
30	135,7	39,5	120	24,2
60	81,3	63,8	105,6	33,3
90	42,9	80,9	91,2	42,4
120	25,5	88,6	62,4	60,6
150	11,4	94,9	28,8	81,8
180	9,3	95,9	28,8	81,8
210	7,5	96,7	28,8	81,8

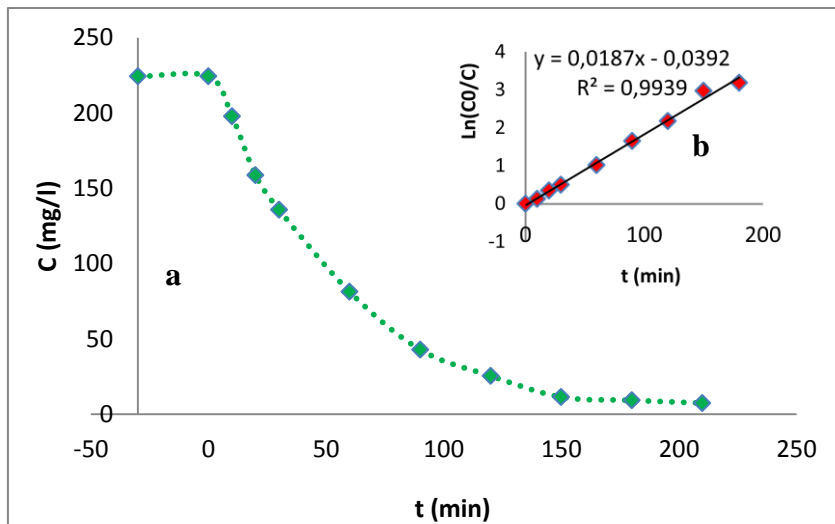


Figure IV.18: **a** : évolution de la concentration d'Er en fonction du temps ; **b** : cinétique de décoloration du pseudo premier ordre.

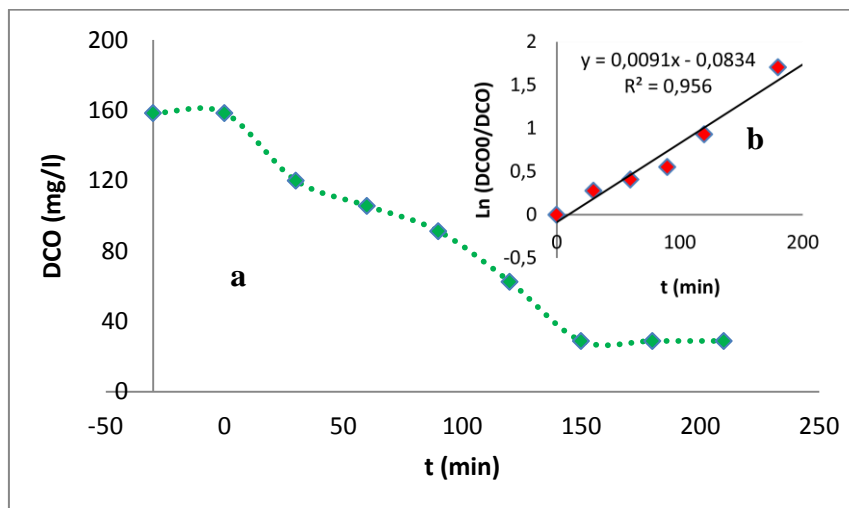


Figure IV.19 : a : évolution de la dégradation d'Er traité par solaire/TiO₂, b : cinétique de pseudo premier ordre de dégradation d'Er.

On remarque à partir de la figure IV.18.a qu'au bout de 150 minutes de traitement solaire, la décoloration est presque totale atteignant 95%. L'étude cinétique (figure IV.18.b) montre que la décoloration est de du pseudo premier ordre avec une constante égale : 0,0187 min⁻¹.

La dégradation du colorant augmente progressivement avec le temps d'exposition au soleil jusqu'à atteindre une valeur maximale de 81,8%. La cinétique de cette dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante égale à 0,0091 min⁻¹.

IV.4.3 Photocatalyse solaire d'Er en présence TiO₂ et H₂O₂

Dans le but d'obtenir de meilleurs résultats de la décoloration et de la dégradation, nous avons traité le polluant en présence du TiO₂ (1,5 g/l) et en présence d'un accepteur d'électrons « H₂O₂ » (4,7 mmole/l). Le tableau IV.14 regroupe les différents résultats obtenus et qui sont présentés graphiquement par la figure IV.20 et IV.21.

Tableau IV.14 : taux de décoloration et de dégradation d'Er traité par solaire/TiO₂/H₂O₂.

t (min)	C (mg/l)	%décoloration	DCO (mg/l)	%dégradation
-30	222,6	0,0	158,4	0,0
0	223,3	0,0	158,4	0,0
60	41,4	81,4	124,8	21,2
90	7,8	96,5	105,6	33,3
120	4,2	98,1	91,2	42,4
150	3,0	98,7	57,6	63,6
180	2,5	98,9	52,8	66,7
210	3,1	98,6	48	69,7

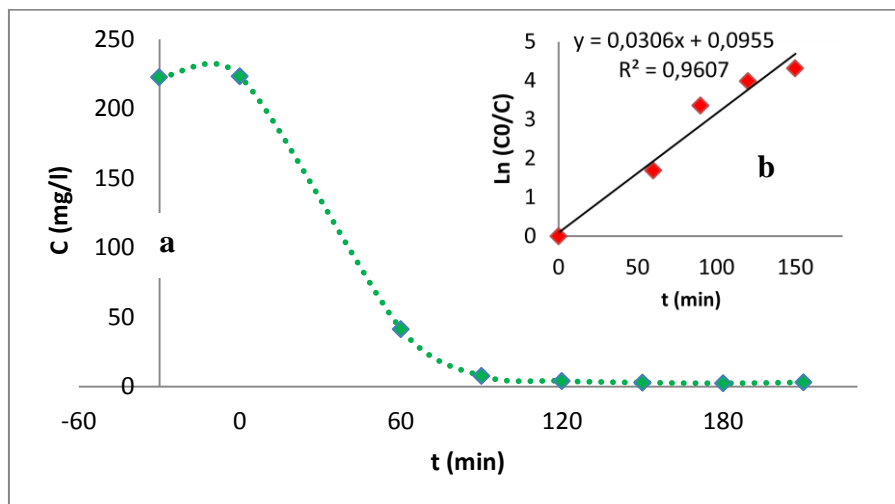


Figure IV.20 : a : évolution de la décoloration d'Er traité par solaire/TiO₂/H₂O₂; **b :** cinétique de décoloration de l'Er traité par solaire/TiO₂/H₂O₂

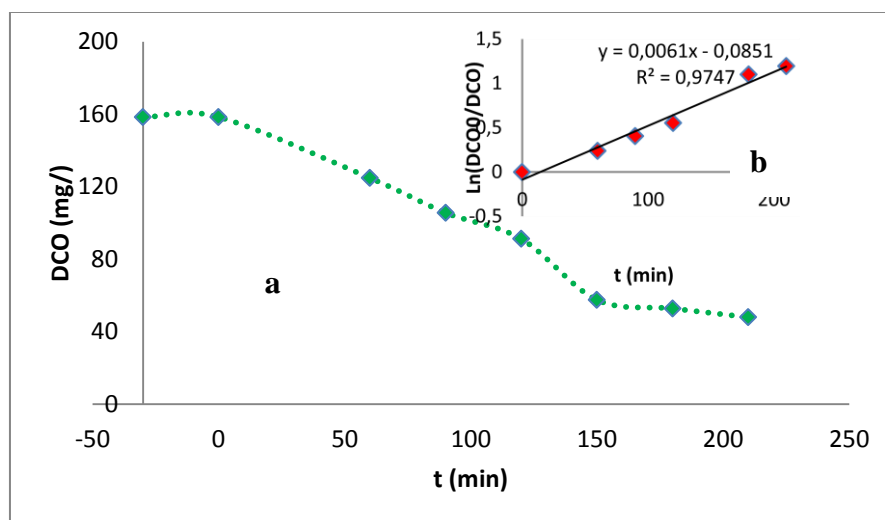


Figure IV.21 : a : évolution de la DCO d'Er en fonction du temps ; **b :** cinétique de dégradation de l'Er traité par solaire/TiO₂/H₂O₂.

On constate que le taux de décoloration est amélioré atteignant 96,5% pendant 90 minutes de traitement alors qu'il était de 80,9% lors du traitement par TiO₂ /solaire. La figure IV.20.b prouve que la décoloration suit la cinétique du pseudo premier ordre avec une constante égale à 0,0306 min⁻¹.

Le profil de la dégradation d'Er (figure IV.21.a) montre qu'au début du traitement, la DCO diminue rapidement et qu'après 150 minutes la dégradation est presque stable avec un taux égal à 66,7%. Ce taux était de 81,8% pour le traitement TiO₂/solaire nous confirmons les interférences que provoque le peroxyde d'hydrogène vis-à-vis des réactifs de la DCO. L'étude de la cinétique présentée dans la figure IV.21.b révèle que la dégradation de l'Er par photocatalyse

solaire TiO₂/H₂O₂ suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante cinétique de 0,0061 min⁻¹.

IV.4.4 Application du modèle cinétique de L-H sous le soleil

IV.4.4.1 Cinétique de L-H en présence du système solaire/TiO₂

Nous avons suivi les mêmes démarches que pour le traitement par UV₃₆₅/TiO₂ (partie IV.3.4) sauf que le traitement a été effectué sous l'irradiation solaire. Le tableau IV.15 résume les résultats enregistrés où ils sont présentés dans la figure IV.22.

Tableau IV.15 : suivi de la décoloration d'Er traité par solaire/TiO₂.

C ₀ (mg/l)	t (min)	-30	0	10	20	30	60	90	120	150
37,2	C (mg/l)	37,1	37,	10,3	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	%décoloration	0,0	0,0	72,3	94,2	100	100	100	100	100
74,3	C (mg/l)	82,7	77,3	70,2	56,8	49,1	24,7	14,1	10,8	11,2
	%décoloration	0,0	0,2	15,2	31,4	40,6	70,2	83,0	87,0	86,4
148,6	C (mg/l)	161,5	138,4	112,9	99,0	83,6	53,5	26,1	23,2	16,0
	%décoloration	0,0	0,0	30,1	38,7	48,3	66,9	83,8	85,7	90,1
223,0	C (mg/l)	224,3	222,8	197,8	158,5	135,7	81,3	31,1	31,1	31,1
	%décoloration	0,0	0,0	11,8	29,3	39,5	63,8	86,1	86,1	86,1
297,3	C (mg/l)	302,9	301,7	272,1	230,5	163,0	74,6	35,7	18,9	19,9
	%décoloration	0,0	0,0	10,2	23,6	46,2	75,3	88,2	93,8	93,4

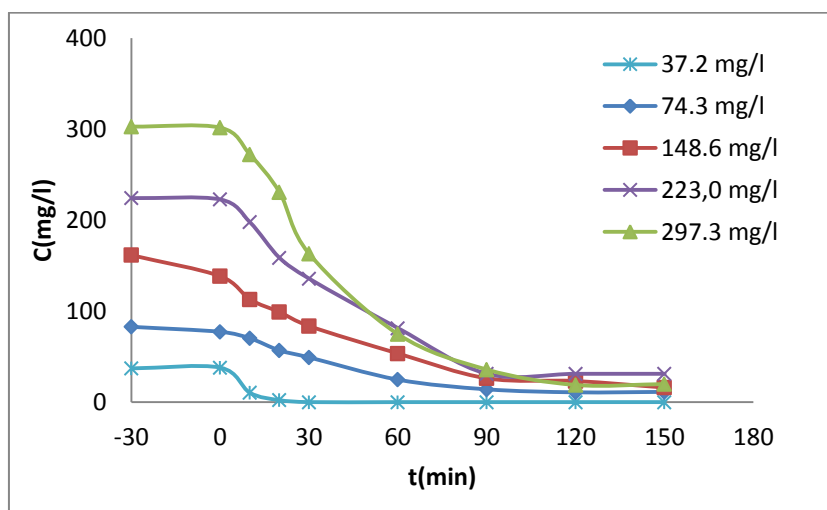


Figure IV.22 : évolution de la concentration résiduelle d'Er traité par solaire/TiO₂ à différentes concentration initiales.

D'après les courbes obtenues, on remarque que la décoloration est rapide au début du traitement (0 à 60 min pour les concentrations allant de 74,3 mg/l). En prolongeant le temps d'irradiation, le profil de vitesse de la disparition du colorant ralentit jusqu'à sa stabilisation avec des taux variant entre : 86,1 et 100% après 150 minutes d'exposition au soleil.

Les vitesses initiales calculées à partir de la figure IV.22 sont rapportées dans le tableau IV.16 et la représentation du modèle cinétique de L-H est exprimée par la figure IV.23.

Tableau IV.16 : variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale.

V0 (mg/l.min)	1/V0 (l.min/mg)	C0 (mg/l)	1/C0 (l/mg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,811	1,233	37,073	0,027
1,341	0,746	82,752	0,012
3,922	0,255	224,257	0,004
4,154	0,241	302,870	0,003

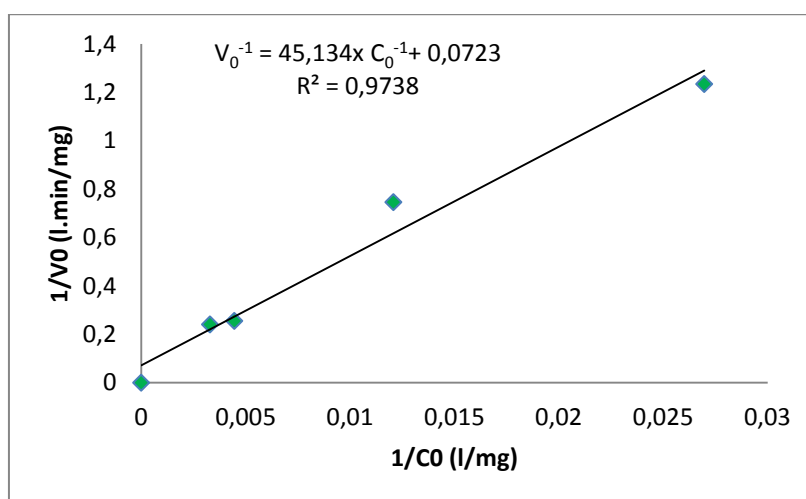


Figure IV.23 : représentation linéaire du modèle cinétique de L-H sur l'Er traité par solaire/TiO₂.

L'équation affichée sur la figure IV.23 à un coefficient de détermination de 0,974, ce qui nous renseigne sur la conformité du modèle par rapport à la décoloration avec une constante d'adsorption égale à 0,002 l.mg⁻¹ et une constante de L-H est de 13,831 mg.l⁻¹.min⁻¹.

IV.4.4.2 Application du modèle L-H au du système solaire/TiO₂ / H₂O₂

Nous avons appliqué le modèle cinétique L-H sur l'Er traité par le système solaire/TiO₂ / H₂O₂ dont les conditions sont : traitement à différentes concentrations (37,2 - 74,3 - 148,63 - 223 et 297,3 mg/l) en présence 1,5 g/l de TiO₂ et 18,74 mmole/l de H₂O₂.

Les résultats d'analyse sont rassemblés dans tableau IV.17 et représentés graphiquement par la figure IV.24.

Tableau IV.17 : suivi la décoloration d'Er traité par solaire/TiO₂ / H₂O₂.

C ₀ (mg/l)	t (min)	-30	0	10	20	30	60	90	120	150
37,2	C (mg/l)	37,1	39,5	3,5	0,17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	%décoloration	0,0	0,0	90,6	99,5	100	100	100	100	100
74,3	C (mg/l)	74,0	67,7	12,7	1,6	0,0	0,3	1,5	0,3	0,66
	%décoloration	0,0	0,24	82,8	97,8	100	99,5	98,0	99,5	99,1
148,6	C (mg/l)	147,0	134,9	103,1	82,1	65,5	5,1	5,8	4,0	4,0
	%décoloration	0,0	0,0	29,8	44,1	55,4	96,5	96,1	97,3	97,3
223,0	C (mg/l)	213,2	211,0	138,0	75,6	25,1	4,8	3,6	0,83	0,33
	%décoloration	0,0	1,0	35,2	64,5	88,2	97,7	98,3	99,6	99,8
297,3	C (mg/l)	279,9	269,8	167,8	94,7	34,4	2,1	2,5	2,5	1,2
	%décoloration	0,0	0,0	40,0	66,2	87,7	99,2	99,1	99,1	99,6

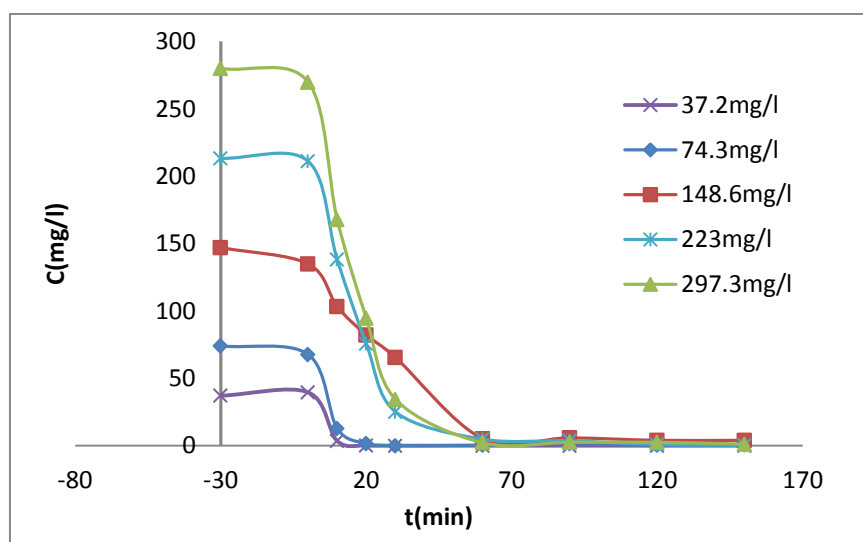


Figure IV.24 : évolution de la concentration d'Er en fonction du temps.

D'après la figure, on constate que quelque soit la concentration initiale utilisée, la décoloration du colorant est quasiment totale au bout 60 min de traitement sous les rayons solaires. Les pourcentages de disparition d'Er varient entre 97,3 et 100% en fin du traitement (150 min).

Le tableau IV.18 donne les valeurs de la vitesse initiale pour chaque concentration initiale, tandis que la figure IV.25 représente le modèle linéaire de L-H.

Tableau IV.18 : variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale d'Er traité par solaire/TiO₂ /H₂O₂.

V0 (mg/l.min)	1/V0 (l.min/mg)	C0 (mg/l)	1/C0 (l/mg)
0,0	0,0	0,0	0,0
3,608	0,277	37,073	0,027
5,495	0,182	73,980	0,014
10,195	0,098	279,866	0,004

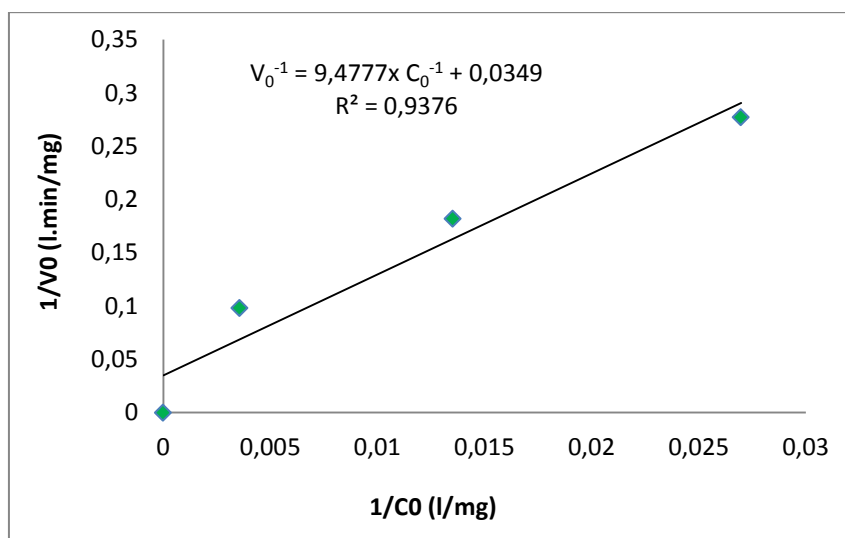


Figure IV.25 : cinétique de décoloration d'Er traité par solaire/TiO₂ / H₂O₂ selon le modèle L-H.

La vitesse de la disparition d'Er traité par le système solaire/TiO₂ / H₂O₂/ suit le modèle cinétique L-H avec un coefficient de détermination égale à 0,938. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation obtenue, nous avons trouvé 0,004 l.mg⁻¹ et 28,653 mg.l⁻¹.min⁻¹ pour la constante d'adsorption et de L-H respectivement.

IV.5 Etude comparative du traitement d'Er par UV et par le soleil

Cette comparaison nous permet d'évaluer l'efficacité de chaque technique appliquée précédemment dans le traitement de notre polluant. L'objectif est d'établir les différences qui peuvent exister entre ces techniques.

IV.5.1 Photolyse directe d'Er

Nous avons présenté dans les figures IV.26 et IV.27 les variations en pourcentage de la concentration résiduelle et de la dégradation de l'Er traité uniquement par photolyse directe sous les 03 formes d'irradiations : UV (lampe), nuages et le soleil.

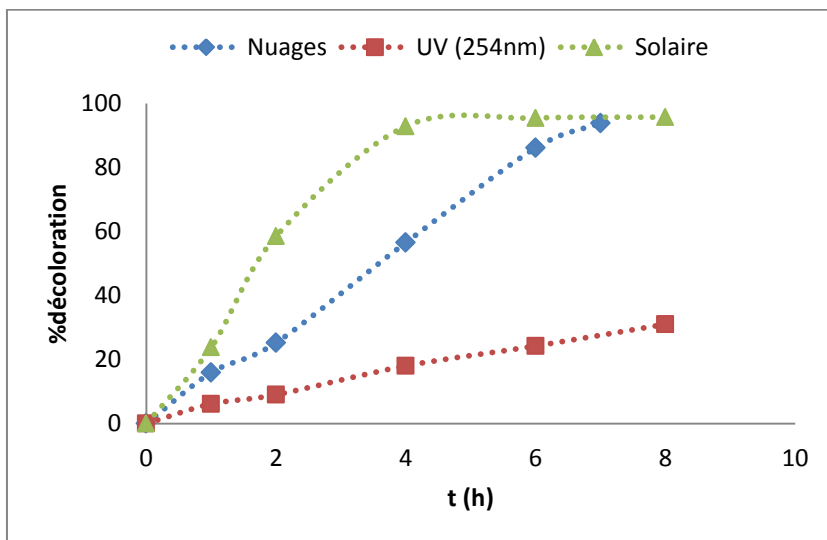


Figure IV.26 : évolution du taux de décoloration d'Er traité par photolyse directe.

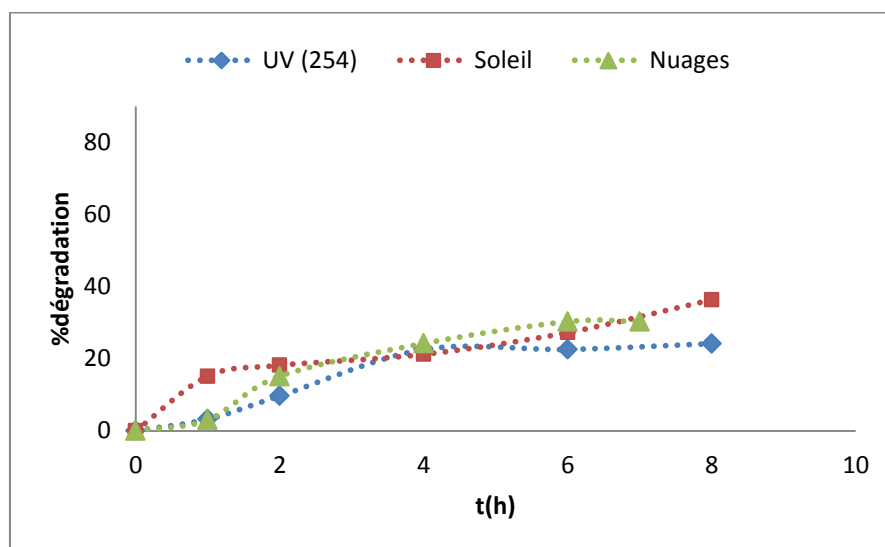


Figure IV.27 : évolution de la dégradation d'Er en fonction du temps traité par photolyse directe.

La figure IV.26 montre que la décoloration est meilleure pour le traitement sous des rayons solaire, par contre elle est faible sous l'irradiation artificielle (UV). Les courbes de la dégradation, pour les 03 sources d'irradiation, sont presque identiques et convergent vers un point commun après 4h d'irradiation avec un taux d'environ 22%.

IV.5.2 Photocatalyse hétérogène d'Er en présence du TiO₂ seul

La comparaison entre la décoloration et la dégradation d'Er traité par les systèmes UV₃₆₅/TiO₂ et solaire/TiO₂ est illustrée dans les figures IV.28 et IV.29.

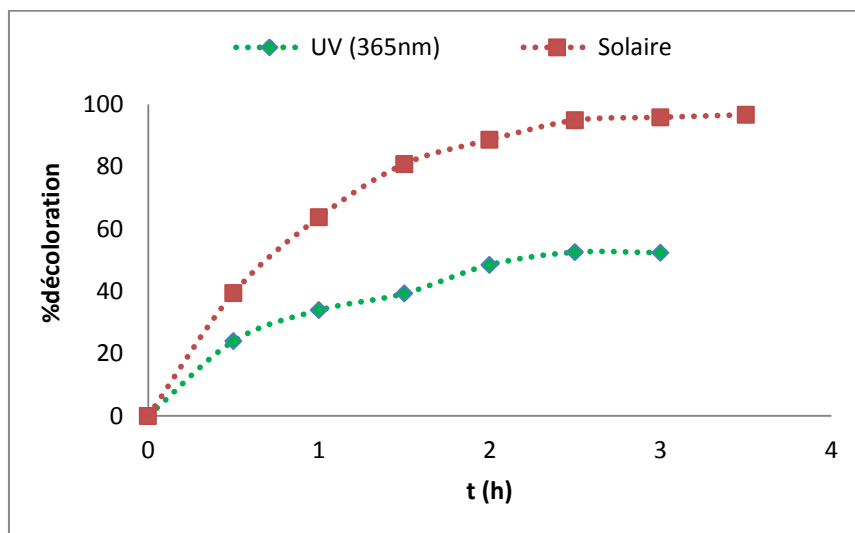


Figure IV.28 : la décoloration d'Er par photocatalyse hétérogène TiO₂

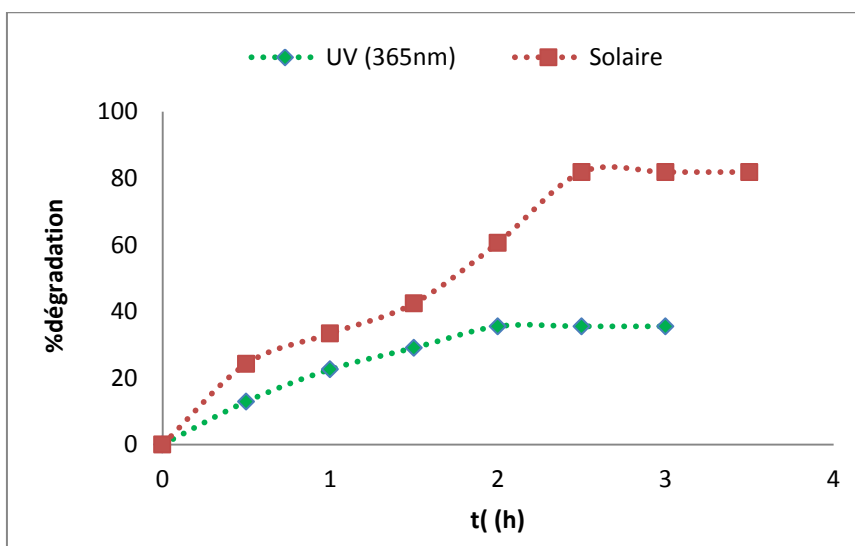


Figure IV.29 : évolution de la dégradation d'Er par photocatalyse hétérogène TiO₂.

L'analyse des figures IV.28 et IV.29 permet de conclure que les taux de la disparition du colorant et sa destruction sont largement élevés, lorsqu'on utilise le soleil comme source d'irradiation. Néanmoins, nous mettons en cause la puissance de la lampe UV dont nous disposons.

IV.5.3 Photocatalyse hétérogène d'Er en présence du TiO₂ et H₂O₂

Les résultats de la décoloration et de la dégradation d'Erythrosine par les systèmes UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂ et solaire/TiO₂/H₂O₂ sont illustrés respectivement par les figures IV.30 et IV.31.

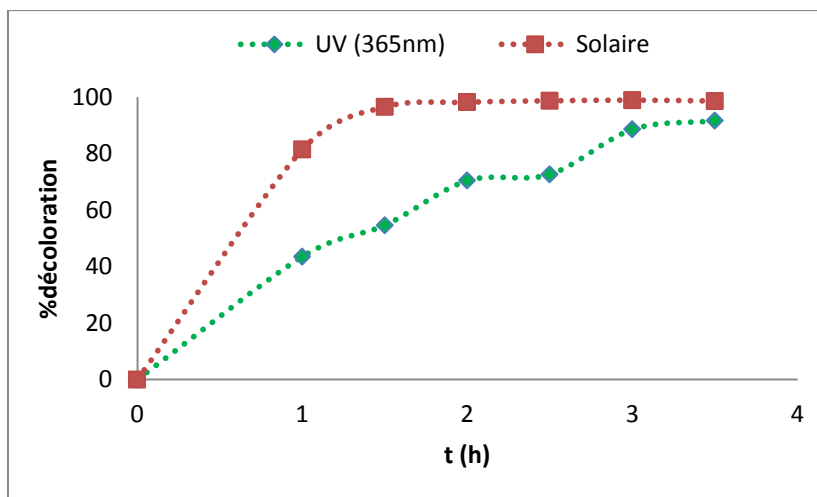


Figure IV.30 : évolution de la décoloration d'Er traité par TiO₂ et H₂O₂

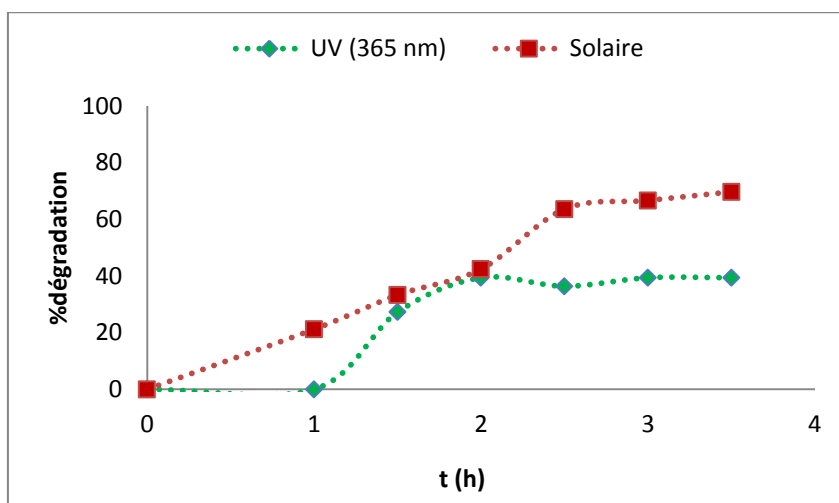


Figure IV.31 : évolution de la dégradation d'Er traité par TiO₂ et H₂O₂.

Les courbes de la décoloration et de la dégradation illustrées dans les figures IV.30 et IV.31 confirment que le traitement solaire d'Er donne des résultats satisfaisants en présence du couple TiO₂ et H₂O₂.

IV.5.4 comparaison de l'étude cinétique

Nous avons procédé à la comparaison de la vitesse de la dégradation et de la décoloration d'Erythrosine traité par des différents procédés (UV/TiO₂, UV/TiO₂/ H₂O₂, solaire/TiO₂ et TiO₂/H₂O₂). Le tableau IV.19 regroupe les résultats cinétiques sur les réactions qui se sont déroulées pendant le traitement du colorant.

Tableau IV.19: principaux résultat cinétique de décoloration et de dégradation d'Er.

Procédé	Décoloration			Dégradation		
	Ordre de la réaction	Equation	K *10 ³	ordre de la réaction	Equation	K*10 ³ (min ⁻¹)
UV ₃₆₅ /TiO ₂	second	y=4*10 ⁻⁵ *t-0,0001	0,04 l. mg ⁻¹ min ⁻¹	premier	y=0,0034*t+0,0188	3,6
UV ₃₆₅ / TiO ₂ / H ₂ O ₂	premier	y=0,0122*t-0,1442	12,2 min ⁻¹	premier	y=0,0028*t+0,0227	2,8
Solaire/TiO ₂	premier	y=0,0187*t-0,0392	18,7 min ⁻¹	premier	y=0,0091*t-0,0834	9,1
Solaire/ TiO ₂ /H ₂ O ₂	premier	y=0,0306*t+0,0955	30,6 min ⁻¹	premier	y=0,0061*t-0,0851	6,1

D'après les résultats affichés dans le tableau IV.19, on constate que l'addition du peroxyde d'hydrogène augmente la vitesse de décoloration ce qui rend le traitement solaire est plus fiable et économique.

La dégradation d'Er suit la cinétique du pseudo premier ordre pour les différentes techniques du traitement. Les valeurs des constantes cinétiques diminuent lorsqu'on ajout du peroxyde d'hydrogène à cause de ses interférences avec le bichromate utilisé dans l'analyse de la DCO.

IV.5.5 comparaison du modèle cinétique de L-H

Le tableau ci-après (IV.20) regroupe les constantes cinétiques d'adsorption et L-H obtenues après traitement d'Er par les procédés cités précédemment.

Tableau IV.20: les constantes du modèle cinétique L-H.

Procédé	Equation	K _{ads} (l.mg ⁻¹)	k _{LH} (mg.l ⁻¹ .min ⁻¹)
UV ₃₆₅ /TiO ₂	$\frac{1}{v_0} = 100,98 * \frac{1}{c_0} + 0,1754$	0,002	5,701
UV ₃₆₅ / TiO ₂ / H ₂ O ₂	$\frac{1}{v_0} = 57,958 * \frac{1}{c_0} + 0,0565$	0,001	17,857
Solaire/TiO ₂	$\frac{1}{v_0} = 45,134 * \frac{1}{c_0} + 0,0723$	0,002	13,831
Solaire/ TiO ₂ /H ₂ O ₂	$\frac{1}{v_0} = 9,478 * \frac{1}{c_0} + 0,0349$	0,004	28,653

Les constantes d'adsorption prennent des faibles valeurs comprises entre 0,001 et 0,004 l.mg⁻¹, par contre les constantes de L-H sont d'un ordre plus élevé d'un procédé à un autre atteignant une valeur maximale (28,653 mg.l⁻¹ .min⁻¹) dans le traitement d'Er par le système solaire/ TiO₂/H₂O₂.

V.1 Introduction

L'efficacité de l'adsorption pour éliminer les colorants des rejets textiles a fait de cette technique une alternative idéale aux méthodes d'oxydation. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux. Or malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes [1].

Dans cette partie nous sommes intéressés à un couplage entre une technique de POA « photocatalyse hétérogène à base de TiO_2 » et l'adsorption sur charbon actif. Nous envisageons de dégrader le polluant d'abord par photocatalyse hétérogène et ensuite par adsorption, en mode batch, avec un charbon actif en poudre.

V.2 Temps de contact

L'étude de l'adsorption d'Er sur charbon actif en poudre, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. La procédure expérimentale suivie est simple et consiste à mettre en contact 223 ppm d'Er avec du charbon actif en poudre à 0,2 g/200 ml. Après centrifugation, l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction.

La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant est déterminée par la relation suivante :

$$Q = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_r) * V}{m}$$

Avec :

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_i et C_r : concentration initiale et résiduelle du soluté respectivement (mg/l).

V : volume de la solution (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

Le tableau V.1 résume les résultats obtenus et qui sont représentés par la figure V.1.

Tableau V.1 : taux d'élimination d'Er par le charbon actif.

t (min)	C(mg/l)	Q (mg/l)	% décoloration
0	217,6	0,0	0,0
10	129,4	17,6	40,5
20	112,7	21,0	48,2
30	109,9	21,5	49,5
60	97,6	24,0	55,1
90	93,3	24,9	57,1
120	84,2	26,7	61,3
150	80,9	27,3	62,8

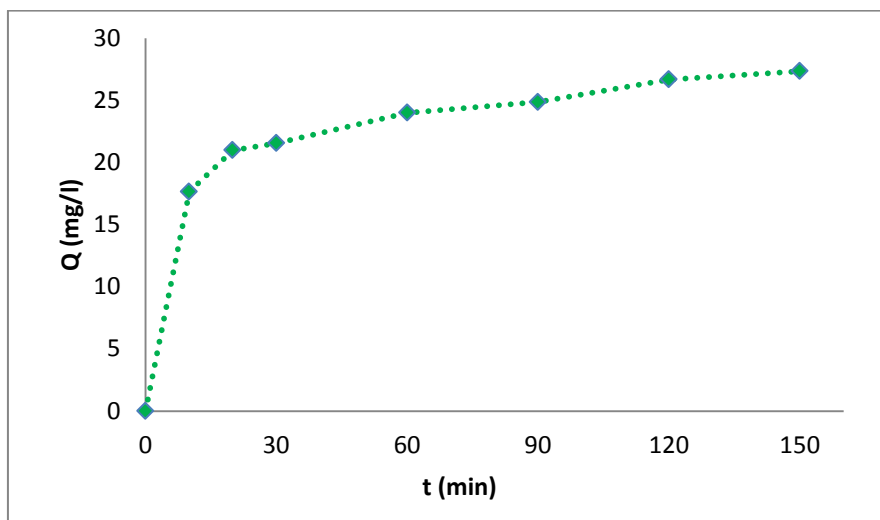


Figure V.1 : cinétique de la fixation d'Er sur le charbon actif.

D'après la figure, l'allure de la cinétique d'élimination d'Er est caractérisée par une montée rapide de la quantité adsorbée entre 0 à 30 min. Au-delà de 30 min, nous observons un ralentissement. Le temps de contact est de 120 min et il correspond à une élimination de 61,3%.

V.3 Effet de la masse du charbon actif

Nous avons fait varier la masse de l'adsorbant tout en maintenant la concentration du colorant afin d'obtenir la quantité optimale qui est, par la suite, utilisée pour éliminer l'Er et ses sous produits issus de la photocatalyse hétérogène. L'expérience a consisté à introduire, dans une série de bécher, des masses de charbon actif allant de 0,5 à 3 g/l dans un volume de 200 ml d'Er de concentration égale à 223 ppm. Les résultats enregistrés sont rassemblés dans le tableau V.2 et représentés graphiquement dans la figure V.2.

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

Tableau V.2 : évolution de la concentration d'Er en fonction du temps à différentes concentrations en charbon actif.

C _{Charbon} (g/l)	t(min)	0	10	20	30	60	90	120
0,5	C(mg/l)	217,6	161,4	154,7	154,7	156,4	154,6	155,6
	%décoloration	0,0	25,9	28,9	28,9	28,1	29,0	28,5
	Q (mg/g)	0,0	22,5	25,1	25,2	24,5	25,2	24,8
1	C(mg/l)	217,6	129,4	112,7	109,9	97,6	93,3	84,2
	%décoloration	0,0	40,5	48,2	49,5	55,1	57,1	61,3
	Q (mg/g)	0,0	17,6	21,0	21,5	24,0	24,9	26,7
1,5	C(mg/l)	217,6	84,4	70,3	53,8	42,2	33,3	26,5
	%décoloration	0,0	61,2	67,7	75,3	80,6	84,7	87,8
	Q (mg/g)	0,0	17,8	19,6	21,8	23,4	24,6	25,5
2	C(mg/l)	217,6	56,1	36,6	22,5	11,6	9,6	6,6
	%décoloration	0,0	74,2	83,2	89,7	94,7	95,6	97,0
	Q (mg/g)	0,0	16,1	18,1	19,5	20,6	20,8	21,1
2,5	C(mg/l)	217,6	28,5	11,2	6,0	4,1	3,3	2,6
	%décoloration	0,0	86,9	94,8	97,2	98,1	98,5	98,8
	Q (mg/g)	0,0	15,1	16,5	16,9	17,1	17,1	17,2
3	C(mg/l)	217,6	4,3	2,8	3,3	2,1	2,0	2,0
	%décoloration	0,0	98,0	98,7	98,5	99,0	99,1	99,1
	Q (mg/g)	0,0	14,2	14,3	14,3	14,4	14,4	14,4

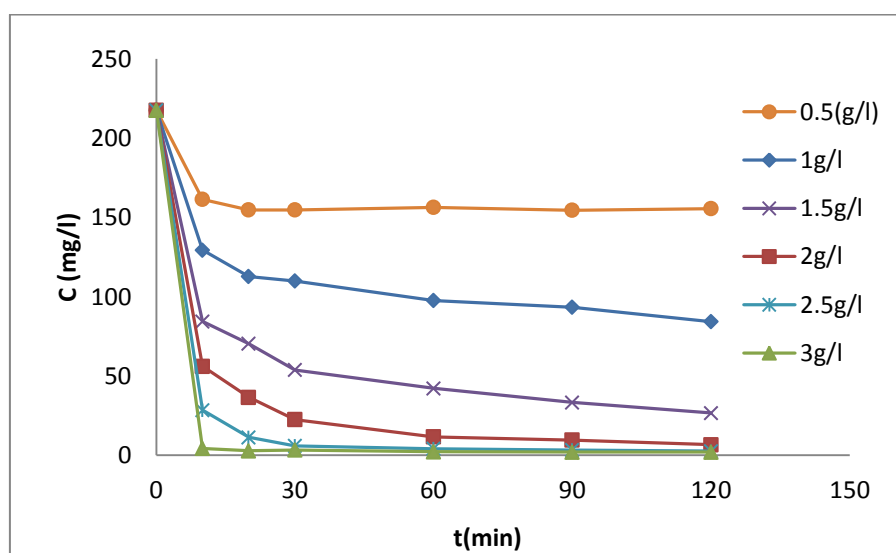


Figure V.2 : évolution de la concentration résiduelle d'Er à différentes concentrations d'adsorbant.

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

La figure V.2 montre que, l'augmentation de la masse de l'adsorbant a entraîné un accroissement du taux d'adsorption. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité de sites de fixation [18].

Après 2h de contact, nous avons mesuré la DCO pour chaque concentration en charbon actif. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : taux de décoloration et d'adsorption après 2h de contact avec le charbon actif.

C _{charbon} (g/l)	C (mg/l)	% décoloration	DCO (mg/l)	% d'élimination
0,0	221,9	0,0	148,8	0,0
0,5	155,6	29,9	100,8	32,3
1,0	84,2	62,0	52,8	64,5
1,5	26,6	88,0	19,2	87,1
2,0	6,6	97,0	14,4	90,3
2,5	2,6	98,8	4,8	96,8
3,0	2,0	99,1	0,0	100

A partir de ces résultats, nous avons choisi de travailler avec une concentration de 0,5 g/l en charbon actif dans l'étude du couplage dont le but est d'améliorer le taux d'abattement de la DCO.

➤ **Cinétique d'adsorption**

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est décrite par Lagergren donnée ci après sous la forme linéaire (Eq V.1) [17]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = -k_1 t + \ln Q_e \quad (\text{Eq V.1})$$

L'équation du modèle cinétique de second ordre décrite par Mackay est exprimée ci-après sous la forme linéaire (Eq V.2):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{Q_e^2 k_2} \quad (\text{Eq V.2})$$

Où:

Q_t et Q_e : quantité du colorant fixée par gramme de solide à l'instant t et à l'équilibre respectivement (mg/l)

k_1 et k_2 : constantes de vitesse du premier et du second ordre respectivement.

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

Ces équations sont appliquées aux résultats expérimentaux qui sont reportés dans le tableau V.4 et représenté dans la figure V.3

Tableau V.4: résultats des calculs de la cinétique d'adsorption.

C (mg/l)	t (min)	0,0	10	20	30	60	90	120
0,5	Qt (mg/l)	0,0	22,5	25,1	25,2	24,5	25,2	24,8
	t/Qt (min g /mg)	0,0	0,44	0,79	1,2	2,4	3,6	4,8
1,0	Qt (mg/l)	0,0	17,6	21,0	21,5	24,0	24,9	26,7
	t/Qt (min g /mg)	0,0	0,6	0,95	1,4	2,5	3,6	4,5
1,5	Qt (mg/l)	0,0	17,8	19,6	21,8	23,4	24,6	25,5
	t/Qt (min g /mg)	0,0	0,56	1,0	1,4	2,6	3,7	4,7
2,0	Qt (mg/l)	0,0	16,1	18,1	19,5	20,6	20,8	21,1
	t/Qt (min g /mg)	0,0	0,6	1,1	1,5	2,9	4,3	5,7
2,5	Qt (mg/l)	0,0	15,1	16,5	16,9	17,1	17,1	17,2
	t/Qt (min g /mg)	0,0	0,66	1,2	1,8	3,5	5,2	7,0
3,0	Qt (mg/l)	0,0	14,2	14,3	14,3	14,4	14,4	14,4
	t/Qt (min g /mg)	0,0	0,70	1,4	2,1	4,2	6,3	8,3

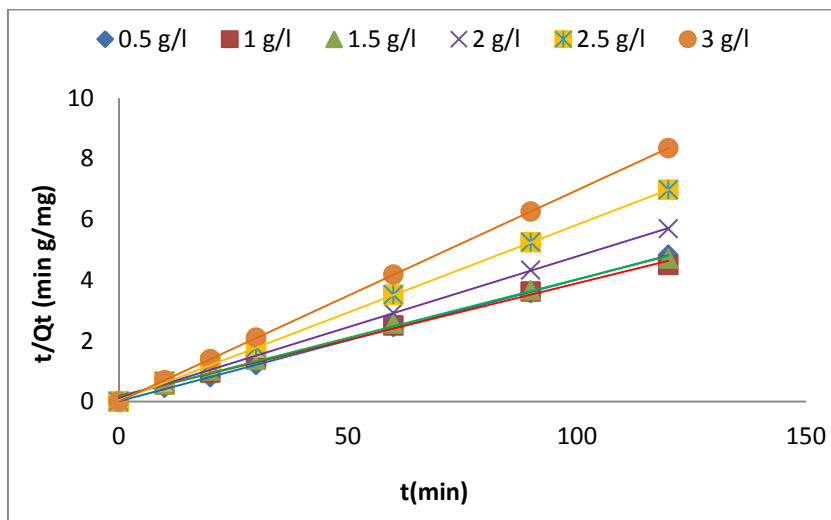


Figure V.3 : cinétique d'adsorption d'Er du deuxième ordre.

Les droites tracées ci-dessus montrent que la cinétique d'adsorption d'Er suit le modèle du pseudo second ordre. Les paramètres de l'équation du Mackay sont représentés dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : paramètres de la cinétique d'adsorption d'Er

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

C _{charbon} (mg/l)	Equation	R ²	Q _{cal} (mg/g)	Q _{exp} (mg/g)	k ₂ (g/min mg)
0,5	y = 0,04x + 0,01	1,000	25,0	24,8	0,145
1	y = 0,04x + 0,18	0,995	27,0	26,7	0,008
1,5	y = 0,04x + 0,16	0,997	25,6	25,5	0,009
2	y = 0,05x + 0,11	0,999	21,3	21,1	0,020
2,5	y = 0,06x + 0,04	1,000	17,2	17,2	0,078
3	y = 0,07x + 0,007	1,000	14,3	14,4	0,700

A partir de ces données cinétiques, on constate l'existence d'un écart très faible (varie de 0 à 1,1%) entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle de Mackay par rapport à la quantité adsorbée. Ceci justifie encore que l'adsorption d'Er peut être modélisée par le modèle du pseudo second ordre.

V.4 Couplage entre un procédé photochimique et l'adsorption par charbon actif

Cette partie présente une étude d'un traitement double entre un procédé photochimique (photolyse directe et photocatalyse hétérogène : TiO₂ et TiO₂/H₂O₂) et l'adsorption sur charbon actif en poudre.

V.4.1 Procédé photochimique (UV)/Adsorption

Dans cette expérience nous avons déterminé l'évolution de la décoloration et de la DCO lors du traitement d'une solution d'Er à 223 mg/l par :

- Photolyse directe UV₂₅₄ pendant 2h suivi d'une adsorption sur charbon actif en mode batch qui a duré également 2 h.
- Photocatalyse hétérogène UV₃₆₅/TiO₂ durant suivi d'une adsorption pendant 120 min.
- Photocatalyse hétérogène UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂, en appliquant les mêmes étapes citées ci-dessus.

Le tableau V.6 rassemble les résultats obtenus qui sont représentés par les figures V.4 et V.5.

Tableau V.6 : résultats du traitement d'Er par le couplage procédé photochimique (UV)/ l'adsorption.

t(h)	UV ₂₅₄						Adsorption			
	-0,5	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
C(mg/l)	-	207,4	202,4	194,6	192,3	188,7	127,1	124,9	123,3	124,0
%décoloration	-	0,0	2,4	6,1	7,3	9,0	38,7	39,7	40,5	40,2
DCO (mg/l)	-	148,8	146,4	144,0	139,2	134,4	-	-	-	91,2
%d'élimination	-	0,0	1,6	3,3	6,4	9,7	-	-	-	38,7
C(mg/l)	UV ₃₆₅ /TiO ₂						Adsorption			
	217,0	218,6	164,8	143,3	131,7	111,7	90,2	89,0	85,1	81,4
%décoloration	0,0	0,0	24,0	33,9	39,3	48,5	58,4	59,0	60,8	62,5

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

DCO (mg/l)	148,8	148,8	129,6	115,2	105,6	96,0	-	-	-	81,6
% d'élimination	0,0	0,0	12,9	22,6	29,0	35,5	-	-	-	45,2
	UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂						Adsorption			
C(mg/l)	224,3	223,3	179,2	126,6	101,8	66,4	20,5	15,6	13,2	12,7
%décoloration	0,0	0,44	20,1	43,5	54,6	70,4	90,9	93,1	94,1	94,3
DCO (mg/l)	158,4	158,4	177,6	158,4	115,2	96,0	-	-	-	57,6
% d'élimination	0,0	0,0	-	0,0	27,3	39,4	-	-	-	63,6

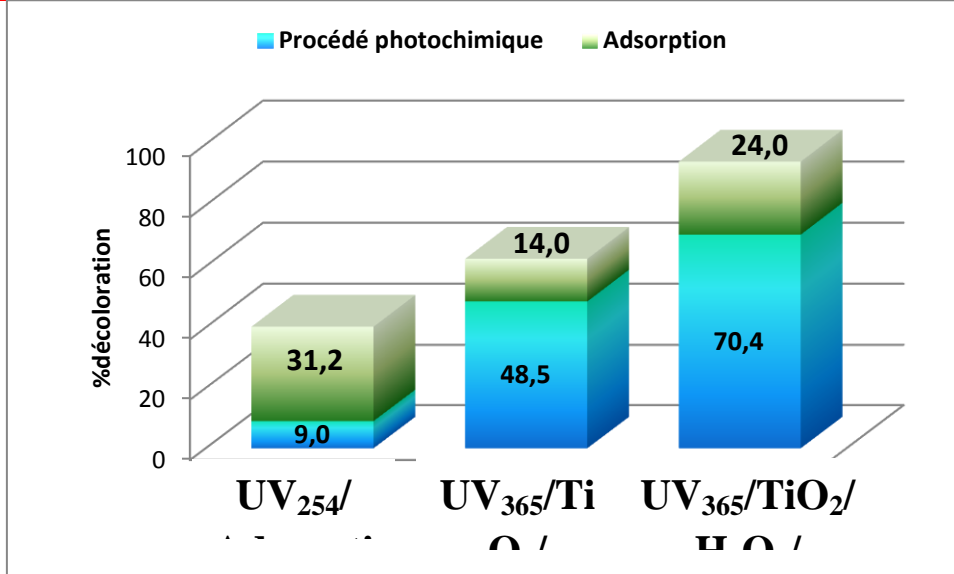


Figure V.4 : histogrammes représentant le taux de décoloration d'Er traité par UV₂₅₄, UV₃₆₅/TiO₂ et UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂ (2h) et par adsorption (2h).

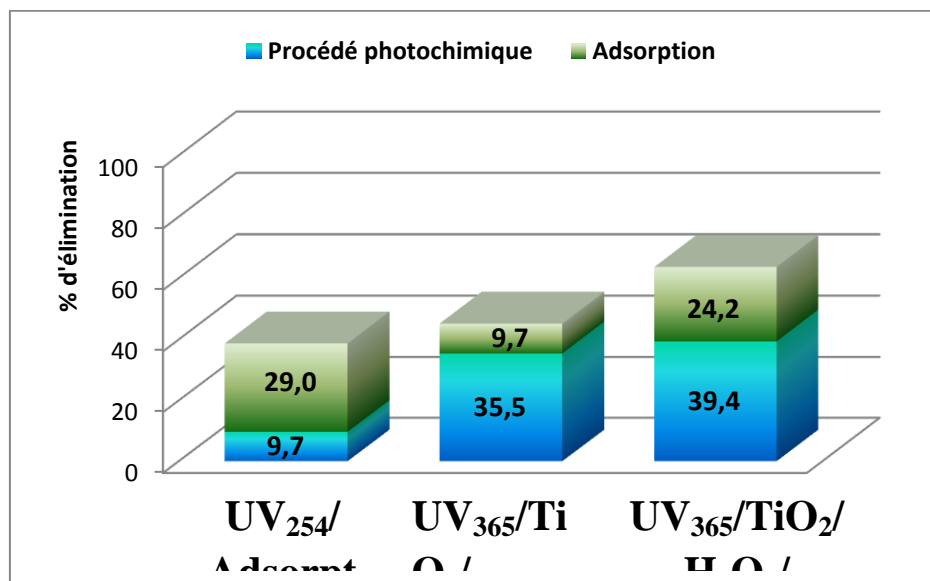


Figure V.5 : histogrammes du pourcentage d'élimination de la DCO d'Er traité par couplage.

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

L'adsorption permet d'éliminer une partie non négligeable du colorant. D'après les résultats enregistrés, le couplage augmente le taux de décoloration jusqu'à 94,4% et améliore l'abattement de la DCO à 63,6% pour le cas du système UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂/adsorption

V.4.2 Procédé photochimique solaire /Adsorption

En suivant le même protocole que précédemment (V.4.1) en remplaçant l'irradiation artificielle (UV) par une autre gratuit : le soleil.

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.7 et illustrés sous la forme des histogrammes dans les figures V.6 et V.7.

Tableau V.7 : résultats du traitement d'Er par le couplage entre un procédé photochimique (soleil) et l'adsorption sur charbon actif.

	Solaire						Adsorption			
t(h)	-0,5	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
C(mg/l)	-	219,6	178,0	167,3	102,9	91,0	48,8	46,2	43,0	46,2
%décoloration	-	0,0	19,0	23,8	53,1	58,5	77,8	79,0	80,4	79,0
DCO (mg/l)	-	158,4	144,0	134,4	129,6	129,6	-	-	-	81,6
%d'élimination	-	0,0	9,1	15,1	18,2	18,2	-	-	-	48,5
	Solaire/TiO ₂						Adsorption			
C(mg/l)	224,3	224,3	135,7	81,3	42,9	25,5	3,14	1,82	0,33	0,33
%décoloration	0,0	0,0	39,5	63,8	80,9	88,6	98,6	99,2	99,8	99,8
DCO (mg/l)	158,4	158,4	120	105,6	91,2	62,4	-	-	-	57,6
%d'élimination	0,0	0,0	24,2	33,3	42,4	60,6	-	-	-	63,6
	Solaire/TiO ₂ /H ₂ O ₂						Adsorption			
C(mg/l)	222,6	223,3	82,42	41,4	7,8	4,1	0,17	0,17	0,0	0,0
%décoloration	0,0	0,0	63,0	81,4	96,5	98,1	99,9	99,9	100	100
DCO (mg/l)	158,4	158,4	134,4	124,8	105,6	91,2	-	-	-	28,8
% d'élimination	0,0	0,0	15,1	21,2	33,3	42,4	-	-	-	81,8

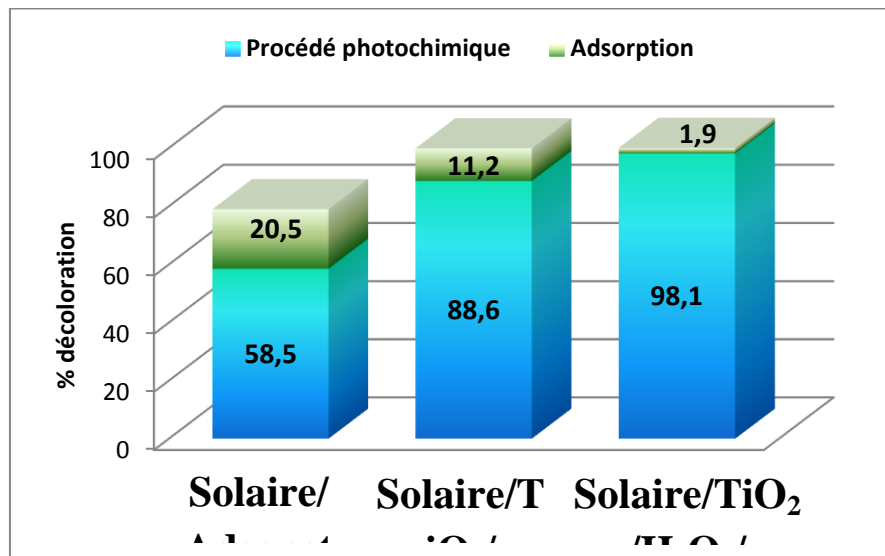


Figure V.6 : pourcentages de la décoloration d'Er traité par procédé photochimique (soleil) suivi d'une adsorption sur charbon actif.

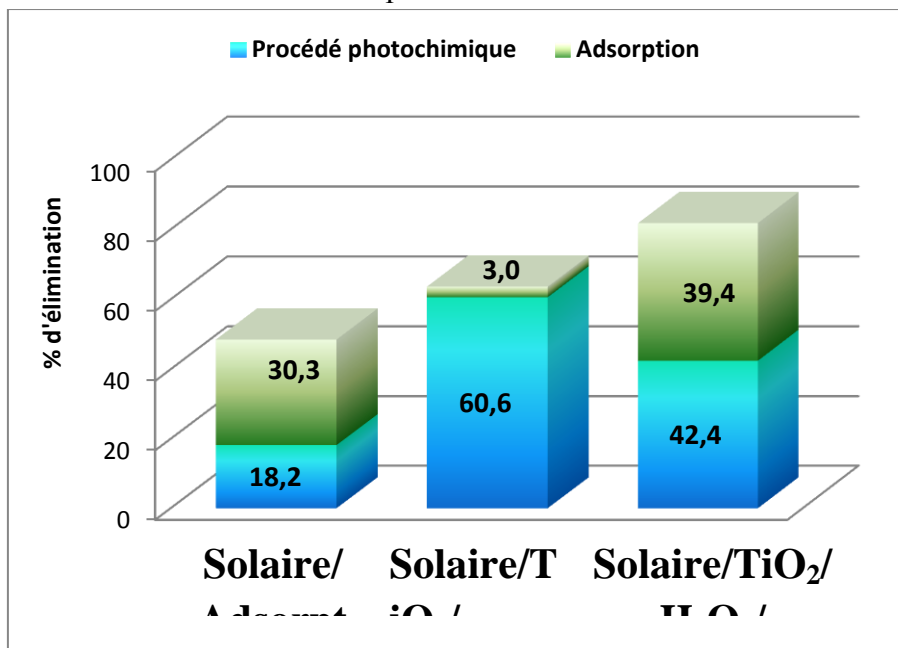


Figure V.7 : taux d'élimination de la DCO d'Er traité par les systèmes photolyse solaire, solaire /TiO₂ et solaire /TiO₂/ H₂O₂ (2h) suivi par une adsorption successivement (2h).

D'après les histogrammes (figure V.6), le traitement d'Er par les rayons solaires suivi par une adsorption sur charbon actif permet d'obtenir une décoloration totale dans les cas solaire/TiO₂ et solaire/TiO₂/ H₂O₂ et avec un taux de 79% pour le système solaire/adsorption.

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

Les taux d'abattement de la DCO (figure V.7) sont de: 48.5, 63.6 et 81,8% respectivement pour les systèmes solaire/adsorption, solaire /TiO₂ et solaire /TiO₂/ H₂O₂.

V.5. Etude comparative sur le traitement par couplage (procédé photochimique/adsorption) d'Er

Dans le but de présenter notre travail d'une manière claire et d'apprécier les écarts existant entre les différents procédés appliqués sur notre polluant ; nous avons présenté nos résultats dans les tableaux V.8 (% décoloration et % d'abattement de la DCO après 2h de traitement photochimique et 2h d'adsorption) et sur les figures V.8 et V.9.

Tableau V.8 : comparaison entre les différents procédés appliqués sur l'Er (après 2h de traitement par procédé photochimique et 2h d'adsorption sur charbon actif).

	% décoloration			% d'élimination		
	Par procédé photochimique (2h)	Par adsorption (2h)	Total	Par procédé photochimique (2h)	Par adsorption (2h)	Total
UV ₂₅₄ /Adsorption	9,0	31,2	40,2	9,7	29,0	38,7
Solaire/Adsorption	58,5	20,4	78,9	18,2	30,3	48,5
UV ₃₆₅ /TiO ₂ /Adsorption	48,5	14,0	62,5	35,5	9,7	45,2
Solaire/TiO ₂ //Adsorption	88,6	11,2	99,8	60,6	3,0	63,6
UV ₃₆₅ /TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Adsorption	70,4	24,0	94,4	39,4	24,2	63,6
Solaire/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Adsorption	98,1	1,9	100	42,4	39,4	81,8

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

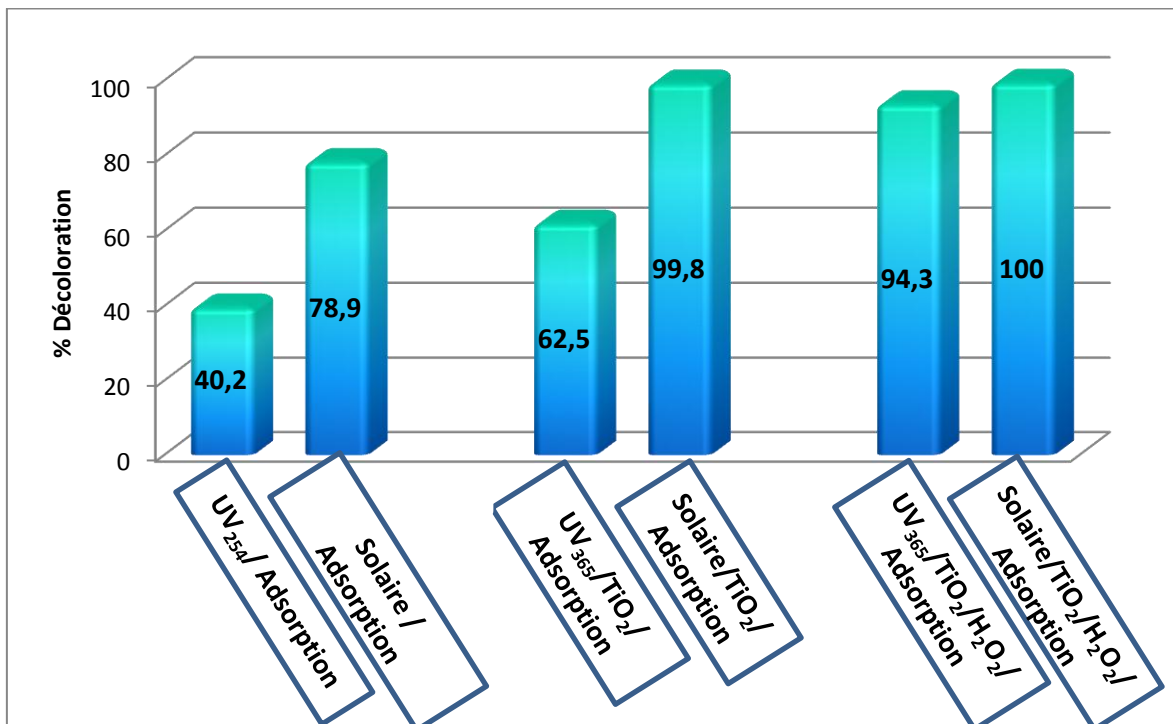


Figure V.8 : histogramme représentant la concentration d'Er éliminée par couplage procédé photochimique (2h)/l'adsorption sur charbon actif (2h).

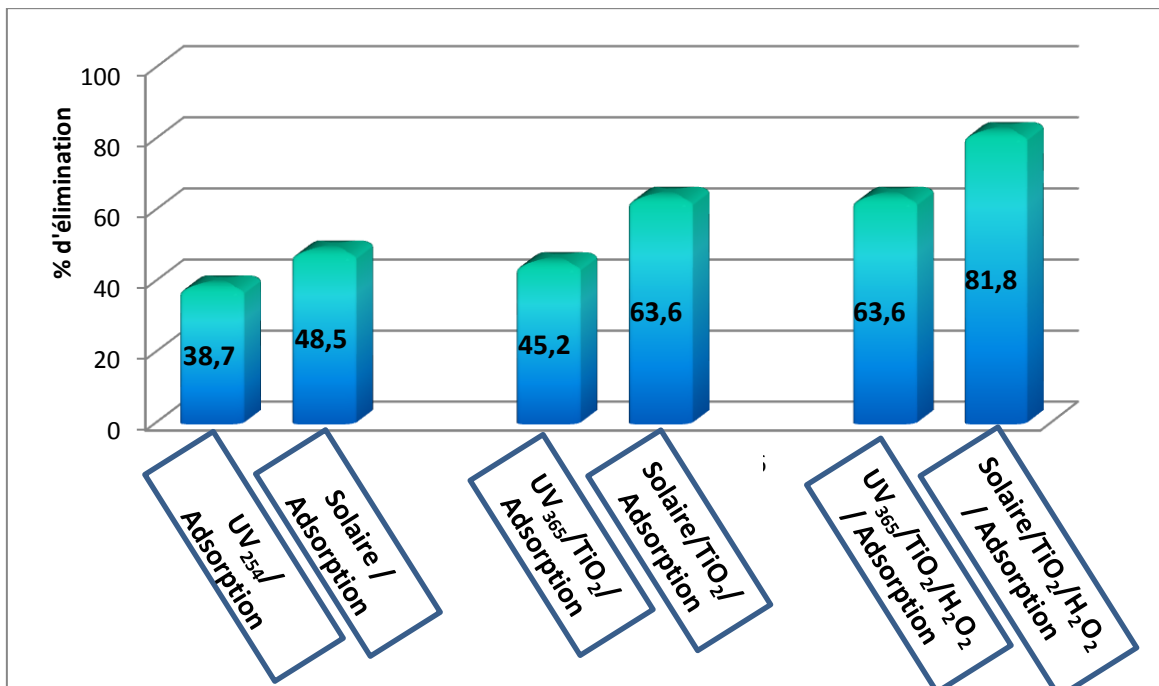


Figure V.9: histogramme représentant la DCO éliminée par couplage (pendant 2h de traitement par un procédé photochimique suivi par l'adsorption sur charbon actif durant 2h de contact).

Partie V: Traitement d'Erythrosine par système couplé entre un procédé photochimique et l'adsorption sur charbon actif.

D'après les histogrammes présentés de la figure V.8, on constate que le taux de décoloration est presque totale pour le traitement d'Er avec les systèmes : solaire /TiO₂/adsorption, UV₃₆₅ / TiO₂/ H₂O₂/adsorption et solaire /TiO₂/ H₂O₂. Dans le cas du taux d'abattement de la DCO, la figure V.9 montre que le traitement d'Er par le système solaire /TiO₂/ H₂O₂ donne la meilleure valeur (81,8%) malgré les interférences existant dans le mode d'analyse appliqué. En ce qui concerne les autres systèmes de traitement, ce taux varie entre 38,7 et 64,0 %.

Conclusion générale.

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique qui est l'Erythrosine par différents procédés. Ainsi notre recherche comporte 02 volets, le premier est axé sur la dégradation du colorant sous l'effet d'irradiation lumineuse directe et photocatalysée par le dioxyde de titane (P25) et le peroxyde d'hydrogène (en utilisant les rayons solaire et les rayons UV). Tandis que pour le deuxième, nous nous sommes intéressés à un traitement par couplage entre la photodégradation et l'adsorption, en mode batch, sur le charbon actif.

Dans la partie photochimique, l'Erythrosine a été traitée par photolyse directe où nous avons utilisé 03 types d'irradiations : sous UV₂₅₄, sous soleil et sous nuage. Les taux de dégradation obtenus lors de cette manipulation sont respectivement de 22.6, 27.3 et 30.3% après un long temps d'irradiation (6h). Par ailleurs, le traitement par photocatalyse en milieu hétérogène nous a permis de déduire que :

- L'adsorption de l'Erythrosine sur le TiO₂ P25 est négligeable.
- La masse optimale du dioxyde de titane est de 1,5 g/l.
- La comparaison des performances du traitement par les systèmes UV₃₆₅/TiO₂ et solaire/TiO₂ a donné respectivement des taux de 52,4 et 95,9% en décoloration ; 35,5 et 81,2% en dégradation après 180 min d'irradiation.
- L'addition du peroxyde d'hydrogène, aux systèmes cités précédemment, a amélioré la décoloration à 88,6 % pour le système UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂ et 98,9% pour le système solaire/TiO₂/H₂O₂ (pour la dégradation, les résultats sont affectés par les interférences vis-à-vis des réactifs de l'analyse de la DCO).
- L'étude cinétique a été présentée suivant le modèle de Langmiur-Hinshelwood.

Dans la partie traitement par couplage, nous avons étudié, en premier lieu, la rétention de notre polluant sur le charbon actif en batch où nos résultats ont prouvé que :

- L'Erythrosine fait preuve d'une forte affinité vis-à-vis du charbon actif.
- Le temps d'équilibre est de 120 min.
- La cinétique d'adsorption est du pseudo-second ordre.

Et en second lieu, nous nous sommes focalisés au couplage entre les procédés photochimiques mentionnés ci-dessus et l'adsorption sur le charbon actif. Les résultats de ce double traitement sont rassemblés dans le tableau ci-dessous pour 2 h d'irradiation et 2 h de contact avec l'adsorbant.

Conclusion générale.

Traitement par	% décoloration	% d'élimination
UV ₂₅₄ /Adsorption	40,2	38,7
Solaire/Adsorption	78,9	48,5
UV ₃₆₅ /TiO ₂ /Adsorption	62,5	45,2
Solaire/TiO ₂ /Adsorption	99,8	63,6
UV ₃₆₅ /TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Adsorption	94,3	63,6
Solaire/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /Adsorption	100	81,8

En se basant sur les résultats présentés dans ce tableau, la séquence obtenue est :

Solaire/TiO₂/H₂O₂/Adsorption > Solaire/TiO₂/Adsorption > UV₃₆₅/TiO₂/H₂O₂/Adsorption
> Solaire/Adsorption > UV₃₆₅/TiO₂/Adsorption > UV₂₅₄/Adsorption.

Pour conclure, les Procédés d'Oxydations Avancés sont des techniques fiables et utiles du point de vue de la dégradation des polluants toxiques et réfractaires en molécules biodégradables. L'utilisation de l'énergie solaire gratuite comme une source lumineuse dans ces procédés diminue substantiellement les coûts du traitement.

Nous avons noté l'efficacité du traitement par système couplé entre l'adsorption et la photocatalyse en présence de peroxyde d'hydrogène. Ce travail nous a également permis d'exploiter les modèles cinétiques appropriés à l'adsorption accompagnant ou non la dégradation.

En perspectives, nous envisageons de poursuivre ce travail en utilisant des méthodes analytiques qui n'auraient pas d'interférences vis-à-vis des réactifs que nous employons au cours de nos traitements. Nous pensons également à travailler avec des lampes UV plus adaptées aux conditions de nos expérimentations.

- [1] N.LAMRI, « Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de Magister, 2010, Université Mentouri Constantine.
- [2] E. KUSVURANA, S. IRMAKA, H. I. YAVUZ, A. SAMIL, O. ERBATUR, « Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye », *Journal of Hazardous Materials*, 119, 2005, pp. 109-116.
- [3] <http://www.scribd.com/doc/17696114/112/Classification-des-colorants>
- [4] <http://www.dermaptene.com/les-allergies-cutanees/42-allergenes-frequents-et-rares/60-colorants-azoiques>
- [5] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/5-classification-des-colorants/>
- [6] N.BARKA, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr (faculté des sciences Agadir).
- [7] N. HADDOU, « Optimisation des paramètres plasmacatalytiques pour le traitement des effluents », mémoire de Magister, 2009, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [8] J.BANDARO, « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », thèse de Doctorat, 1999, University of Peradeniya, Sri Lanka de nationalité ceylanaise.
- [9] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, pp : 661-679.
- [10] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Xanth%C3%A8ne>
- [11] R.TAFER, « photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque) », mémoire de Magister, 2007, Université Mentouri Constantine.
- [12] S.ALIOUCHE, « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes Méthodes photochimiques en milieux aqueux », thèse de Magister, 2007, Université Mentouri Constantine
- [13] E.Z. GUIVARCH, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de Doctorat, 2004, Université de Marne-La-Vallée.
- [14] M. HADDOU, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », thèse de Doctorat, 2010, Université Toulouse III - Paul Sabatier.

- [15] E. LEFEBVRE, B. LEGUBE, « Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques », *Wat. Res.*, 24, 1990, pp.591-606.
- [16] M. FRANCESCHI, A GIROU, A.M. CARRO-DIAZ, M.T. MAURETTE, E. PUESCH - COSTES, « Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method », *Wat. Res.*, 36, 2002, pp.3561–3572.
- [17] H. ZEROUALI, H. BESSAHA, « Elimination de deux colorants par une bentonite modifiée », projet de fin d'étude, 2009, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [18] O. BAGHRICHE, « Contribution de methodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse », mémoire de Magister, 2005, Université Mentouri Constantine.
- [19] K. WINNACKER, L.KUCGLER, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp : 5-17.
- [20] M. N. RASHED et A. A. El-AMIN, « Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources », *International Journal of Physical Sciences*, 2 (3), 2007, pp. 073-081.
- [21] A. DIRANY, « Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement », thèse de Doctorat, 2010, Ecole Doctorale : SIE.
- [22] R.HUCHON, « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« MEDIAS ») : Application à la conception d'un photoréacteur pilote », thèse de Doctorat, 2002, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [23] R.F.P. NOGUEIRA, A.G. TROVO, M.R.A.SILVA, R.D. VILLA, M.C.OLIVEIRA, « Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes », *Quimica Nova*, 30, 2007, pp. 400-408.
- [24] J. J. PIGNATELLO, E. OIIVEROS, A. MACKAY, « Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry », *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.* 36, 2006, 1-84.
- [25] R. BAUER, H. FALLMANN, « The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method », *Research on chemical intermediates*, 23, 1997, pp.341-354.

- [26] L. V.HOANG, « Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux », thèse de Doctorat, 2009, Ecole Doctorale : ICBG.
- [27] S. BOUAFIA, « La Dégradation Photocatalytique d'une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant », mémoire de Magister, 2004, Université Houari Boumediène.
- [28] C. SARANTOPOULOS, « Photocatalyseurs à base de par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux », thèse de Doctorat, 2007, Institut national polytechnique de Toulouse.
- [29] M. N. GHAZZAL, « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO_2 », thèse de Doctorat, 2008, Université Paul Verlaine de Metz.
- [30] M. MURUGANANDHAM, M. SWAMINTHAN, « TiO_2 -UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters », *Journal of Hazardous Materials*, 135, 2006, pp. 78–86
- [31] J.C. OLIVREIRA, G. AL-SAYYEDs, P. PICHAT, « Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions », *Environ. Sci.Technol*, 24, 1990, pp. 990–996.
- [32] Y. INEL, A. OKTE, « Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: an initial kinetic investigation of CO_2 photogeneration », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 96, 1996, pp. 175–180.
- [33] M.A. HASNAT , M.M. UDDIN, A.J.F. SAMED, S.S. ALAMA, S. HOSSAIN, «Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO_2 and ZnO surfaces», *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, pp. 471–477.
- [34] S. CHERGUI- BOUAFIA et R. AILLOUNE, « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications », *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, 2007, pp. 163 – 170.
- [35] M. EDELAHI, « Contribution à l'Etude de Dégradation in situ des Pesticides par Procédés d'Oxydation Avancés Faisant Intervenir le Fer.Application aux Herbicides Phénylurées », thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [36] M.A. HASNAT , M.M. UDDIN, A.J.F. SAMED, R.K. MAJUMDAR, « Influence of TiO_2 and ZnO photocatalysts on adsorption and degradation behaviour of Erythrosine », *Dyes and Pigments*, 75, 2007, pp. 207-212.

- [37] V. K. GUPTA, A. MITTAL, L. KURUP, J. MITTAL, « Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers», *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 2006, pp. 52–57.
- [38] <http://www.food-info.net/fr/e/e127.htm>.
- [39] <http://mangersain.medicalistes.org/E127.php?ref#reference>.
- [40] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometrie>.
- [41] R.D.MEROUANI, « Dégradation des polluants organiques en milieu aqueux par décharge électrique glidarc », mémoire de Magister, 2008, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [42] H. ZHANG, Y. PAN, X. XIANG, « Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes», *Journal of Hazardous Materials*, 141, 2007, pp. 457–464.
- [43] F. ZHANG, J. ZHAO, L. ZANG, T. SHEN, H. HIDAKA, E. PELIZZETTI, N. SERPONE, « Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂ dispersions under irradiation by visible light», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120, 1997, pp. 173-178.

