



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité: Génie chimique

Thème

**Élimination d'un composé organique en solution aqueuse
par voie photocatalytique**

Présenté par :

1-HAMMADI LOUIZA
2-BEGLOUL ZINEB

Soutenue le : 15/09/ 2022 devant le jury composé de :

Président :	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	BOUZID Habib	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2021/2022

Résumé

L'élimination du colorant vert acide 25 (AG25) dans l'eau a été étudiée en présence du photo-catalyseur ZrO_2 et/ou de l'oxydant $K_2S_2O_8$ (KSO). L'oxyde de zirconium a été choisi pour ses propriétés oxydante et photosensible. Le procédé photo-catalytique sous les rayons UV provenant du soleil nous a conduit à conclure que la dégradation de l'AG25 varie dans le même sens que celle de la concentration du ZrO_2 et de la quantité du KSO en solution, et que dans les deux milieux homogène et hétérogène, la dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. Les résultats de la dégradation sont meilleurs en milieu acide dans un système homogène (KSO seul), ce qui n'est pas le cas pour un système hétérogène dans lequel la plage du pH naturel est plus favorable.

Mots clés : Dégradation photocatalytique - Réactivité - Colorant AG25 – ZrO_2 – $K_2S_2O_8$.

الخلاصة

تمت دراسة إزالة الصبغة الخضراء الحمضية 25 (AG25) في الماء في وجود المحفز الضوئي ZrO_2 و/أو المؤكسد $K_2S_2O_8$. تم اختيار أكسيد الزركونيوم لخصائصه المؤكسدة والحساسية للضوء. دفعتنا عملية التحفيز الضوئي تحت الأشعة فوق البنفسجية من الشمس إلى استنتاج أن تحلل AG 25 يختلف في نفس اتجاه تركيز ZrO_2 وكمية KSO في المحلول، وذلك في كل من الوسائط المتجانسة وغير المتجانسة، التدهور يزداد مع تناقص تركيز الصبغة الأولى. تكون نتائج التحلل أفضل في وسط حمضي في نظام متجانس (KSO وحده)، وهذا ليس هو الحال بالنسبة لنظام غير متجانس. يكون فيه نطاق الأس الهيدروجيني الطبيعي أكثر ملاءمة.

الكلمات المفتاحية : التحلل التحفيزي الضوئي – التفاعلية – الصبغة AG25 – ZrO_2 – $K_2S_2O_8$.

Abstract

The elimination of acid green dye 25 (AG25) in water has been studied in the presence of the ZrO_2 photo-catalyst and/or the $K_2S_2O_8$ (KSO) oxidant. The Zirconium oxide was chosen for its oxidizing and photosensitive properties. The photo-catalytic process under UV rays from the sun led us to conclude that the degradation of AG25 varies in the same direction as that of the ZrO_2 concentration and the KSO quantity in solution, and that in both homogeneous and heterogeneous media, degradation increases with decreasing initial dye concentration. The results of degradation are better in an acid environment in a homogeneous system (KSO alone), which is not the case for a heterogeneous system in which the natural pH is more favorable.

Keywords : Photocatalytic degradation – Reactivity – AG25 Dye – ZrO_2 – $K_2S_2O_8$.

REMERCIEMENTS

D'emblée, nous voudrions remercier Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à bien le projet à la fin de nos études.

*Ce travail a été effectué au Laboratoire Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par Madame le Professeur **F. ABDELMALEK**, à qui nous exprimons nos profonds respects et nous la remercions pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté, et aussi pour nous avoir honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements à notre encadreur Monsieur **M. GHELAMALLAH**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui nous a guidé avec ses précieux conseils et suggestions ainsi qu'à la confiance qu'il nous a témoigné pour hisser notre valeureux projet de fin d'études à bon terme.*

*Nos vifs remerciements vont également à Monsieur **H. BOUZID**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, de nous avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury.*

*Nous sommes très reconnaissantes envers Monsieur **A. ADDOU**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui nous a été d'une aide vraiment précieuse.*

*Nous ne saurions oublier tous les membres du laboratoire STEVA pour leurs encouragements et soutien et nous remercions particulièrement Madame **F. DAMEN**, technicienne du laboratoire STEVA.*

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce travail :

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis

Liste des abréviations

ABS : absorbance.

AG25 : vert acide 25.

K : Constante de vitesse

KSO : persulfate de potassium.

H₂S₂O₄ : Acide sulfurique.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

POA : procédés d'oxydation avancée.

PZC : point de charge zéro.

Sc : semi-conducteur.

STEVA : Sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation.

UV : ultrat-violet.

V : Vitesse de réaction.

ZrO₂ : Dioxyde de zirconium.

Liste des tables

Chapitre I : Synthèse Bibliographique.

Table	Titre	Page
Table N°1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante .	2
Table N°2	Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale.	3

Chapitre II : Partie Expérimentale (Matériel et Méthodes).

Table	Titre	Page
Table N°1	Caractéristiques des produits utilisés.	11
Table N°2	Caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'AG25.	14
Table N°3	Caractéristique de l'oxyde de zirconium.	15

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse Bibliographique.

Figure	Titre	Page
Figure N°1	Dioxyde de zirconium (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse par précipitation.	5
Figure N°2	Les structures de mailles de ZrO_2 .	5
Figure N°3	Principe de la photo catalyse.	6
Figure N°4	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique.	9

Partie Expérimentale (Matériel et Méthodes).

Figure	Titre	Page
Figure N°1	Centrifugeuse type Centurion Scientific LTD.	12
Figure N°2	Spectrophotometer UV-Visible (OPTIZEN 2120).	12
Figure N°3	pH mètre HANNA instruments /pH211 microprocessor pH mètre .	12
Figure N°4	Balance analytique OHAUS.	12
Figure N°5	La chambre réactionnelle.	13

Figure N°6	Agitateur magnétique WiseStir /Wisd.	13
Figure N°7	Gauche : Spectre d'absorption UV-vis ; Droite : structure du colorant AG25.	14
Figure N°8	Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'AG25.	18
Figure N°9	Détermination du PZC du ZrO ₂ commercialisé.	17
Figure N°10	Schéma du dispositif expérimental.	17

Chapitre 3 : Résultats et discussions.

Figure	Titre	Page
Figure N°1	Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux d'adsorption en présence de ZrO ₂ commercialisé ([ZrO ₂] = 1.5 g/L).	19
Figure N°2	Effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en absence du photo catalyseur ([AG25] = 75 µmol/L).	20
Figure N°3	Effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence du photo catalyseur ([AG25] = 75 µmol/L ; [ZrO ₂] = 1.5 g/L).	21
Figure N°4	Effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence et absence de ZrO ₂ ([AG25] = 75 µmol/L ; [ZrO ₂] = 1.5 g/L ; t = 150 min).	22
Figure N°5	Influence de la concentration en ZrO ₂ sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence du K ₂ S ₂ O ₈ ([AG25] = 75 µmol/L ; [KSO] = 400 mg/L).	22
Figure N°6	Taux de décoloration de l'AG25 à l'équilibre en présence de K ₂ S ₂ O ₈ à différentes concentration en ZrO ₂ ([AG25] = 75 µmol/L ; [KSO] = 400 mg/L ; t = 110 min).	23
Figure N°7	Post-réaction après 19 h.	24
Figure N°8	Post-réaction après 90 h.	24
Figure N°9	Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration en présence de K ₂ S ₂ O ₈ ([KSO] = 400 mg/L).	25

Figure N°10	Effet de la concentration AG25 en présence de KSO et ZrO_2 ([KSO] = 400 mg/L) et ZrO_2 ([ZrO_2] = 2 g/L).	26
Figure N°11	Effet de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration à l'équilibre en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ([KSO] = 400 mg/L) et/ou ZrO_2 ([ZrO_2] = 2 g/L).	27
Figure N°12	Effet du pH sur le taux de décoloration en présence KSO seul ([KSO] = 400 mg/L et [AG25] = 75 $\mu\text{mol/L}$).	28
Figure N°13	Effet du pH sur le taux de décoloration en présence KSO et ZrO_2 ([KSO] = 400 mg/L, [ZrO_2] = 2 g/L et [AG25] = 75 $\mu\text{mol/L}$).	29
Figure N°14	Effet du pH sur le taux de décoloration à l'équilibre en présence KSO et/ou ZrO_2 ([KSO] = 400 mg/L, [ZrO_2] = 2 g/L et [AG25] = 75 $\mu\text{mol/L}$).	30

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I.1.	Introduction	2
I.2.	Les colorants	2
I.2.1.	Généralités sur colorants	2
I.2.2.	Définition	2
I.2.3.	Classification des colorants	2
I.2.4.	Toxicité des colorants	4
I.2.4.1.	Leurs impacts environnementaux	4
I.2.4.2.	Effet sur la santé humaine	4
I.3.	Les procédés de traitement des eaux polluées	4
I.3.1.	Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAS)	4
I.4.	Généralités sur dioxyde de zirconium	5
I.4.1.	Applications du dioxyde de zirconium	5
I.5.	La photo-catalyse	6
I.5.1.	La photo-catalyse en milieu homogène	7
I.5.2.	La photo-catalyse hétérogène	7
I.5.2.1.	Facteurs affectant la photo-catalyse hétérogène	8
I.5.2.1.1.	Température	8
I.5.2.1.2.	Influence de la concentration en catalyseur	8
I.5.2.1.3.	Influence du pH	8
I.5.2.1.4.	Influence de la masse du photo-catalyseur	9
I.5.2.1.5.	Influence du flux lumineux	9
I.6.	Applications de la photo-catalyse	9
I.7.	Avantages et inconvénients de la photo-catalyse	10

Chapitre 2 : Partie Expérimentale (Matériel et Méthodes)

II.1.	Introduction	11
II.2.	Produits chimiques et matériel	11
II.3.	Polluant de l'étude	13
II.3.1.	Structure et caractéristiques physico-chimiques	14
II.4.	Le semi-conducteur Dioxyde de zirconium (ZrO ₂)	14

II.5.	Méthodologie expérimentale	15
II.6.	Point de charge zéro (PZC)	16
II.7.	Dispositif et procédure expérimentale de la photo-dégradation	17
II.7.1.	Dispositif expérimental	17
II.7.2.	Protocole expérimental	18
II.8.	Méthodologie	18

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1.	Introduction	19
III.2.	Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	19
III.3.	Etude cinétique de la dégradation de l'AG25	20
III.3.1.	Effet de KSO sur la dégradation photo-catalytique de l'AG25	20
III.3.2.	Effet de la concentration du ZrO_2 en solution	22
III.3.3.	Effet de la concentration de la solution de l'AG25	25
III.3.4.	Effet de pH du milieu réactionnel	27

Conclusion Générale	31
----------------------------	-----------

Références bibliographiques	32
------------------------------------	-----------

Introduction Générale

L'augmentation des activités industrielles engendre une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Ces substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et leurs accumulations dans les cours d'eau provoquent des problèmes pour l'environnement et la santé publique.

Ces derniers temps, la protection de l'environnement est devenue importante pour tous les pays du monde quel que soit leur degré de développement. Les diverses industries, telles que l'industrie chimique, pétrochimique, agro - alimentaire, le textile, la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent des méthodes de traitements efficaces.

Les rejets de colorants par l'industrie du textile sont parmi les effluents toxiques qui constituent d'énormes quantités de matière organique nocive pour la santé humaine et pour l'environnement. De ce fait, les traitements classiques et ou biologiques sont difficilement applicables pour leur élimination et ils ont montré des limites.

Actuellement d'autres procédés plus propres et plus efficaces ont fait leur apparition. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés d'oxydation avancée (POAs) utilisant des semi-conducteurs qui produisent les radicaux ($\text{HO}^\bullet$) possédant un haut potentiel d'oxydation et capable de dégrader jusqu'à la phase finale beaucoup de contaminants organiques plus ou moins persistants. Parmi ces procédés, nous avons utilisé dans notre travail la photo-catalyse.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de cette technique largement utilisée dans le traitement des eaux, en utilisant le ZrO_2 comme photo-catalyseurs pour dégrader le colorant Vert Acide 25 (AG25), et dans le but d'améliorer encore la production d'espèces réactives ($\text{HO}^\bullet$), nous avons ajouté l'oxydant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ au mélange réactionnel.

Notre travail a été divisé en 3 grandes parties :

- La première aborde quelques généralités sur les colorants, leur classification ainsi que leur impact sur la santé publique et l'environnement, la photo catalyse et le semi-conducteur ZrO_2 .
- La deuxième partie concerne l'étude expérimentale qui englobe les méthodes analytiques suivies et le matériel utilisé.
- La troisième est consacrée aux résultats obtenus lors de la dégradation du colorant AG25 par la photo-catalyse en présence du ZrO_2 et du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ainsi qu'à leurs interprétations.

Enfin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.

Introduction Générale

L'augmentation des activités agro - industrielles engendre une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Ces substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et leurs accumulations dans les cours d'eau provoquent des problèmes pour l'environnement et la santé publique.

Ces derniers temps, la protection de l'environnement est devenue importante pour tous les pays du monde quel que soit leur degré de développement. Les diverses industries, telles que l'industrie chimique, pétrochimique, agro - alimentaire, le textile, la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent des méthodes de traitements efficaces.

Les rejets de colorants par l'industrie du textile sont parmi les effluents toxiques qui constituent d'énormes quantités de matière organique nocive pour la santé humaine et pour l'environnement. De ce fait, les traitements classiques et ou biologiques sont difficilement applicables pour leur élimination et ils ont montré des limites.

Actuellement d'autres procédés plus propres et plus efficaces ont fait leur apparition. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés d'oxydation avancée (POAs) utilisant des semi-conducteurs qui produisent les radicaux (OH°) possédant un haut potentiel d'oxydation et capable de dégrader jusqu'à la phase finale beaucoup de contaminants organiques plus ou moins persistants. Parmi ces procédés, nous avons utilisé dans notre travail la photo-catalyse.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de cette technique largement utilisée dans le traitement des eaux, en utilisant le ZrO_2 comme photo-catalyseurs pour dégrader le colorant Vert Acide 25 (AG25), et dans le but d'améliorer encore la production d'espèces réactives (OH°), nous avons ajouté l'oxydant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ au mélange réactionnel.

Notre travail a été divisé en 3 grandes parties :

- La première aborde quelques généralités sur les colorants, leur classification ainsi que leur impact sur la santé publique et l'environnement, la photo catalyse et le semi-conducteur ZrO_2 .
- La deuxième partie concerne l'étude expérimentale qui englobe les méthodes analytiques suivies et le matériel utilisé.
- La troisième est consacrée aux résultats obtenus lors de la dégradation du colorant AG25 par la photo-catalyse en présence du ZrO_2 et du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ainsi qu'à leurs interprétations.
- Enfin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.

I.1. Introduction :

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

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

I.2. Les colorants :

I.2.1. Généralités sur les colorants :

Les colorants sont présents partout autour de nous et sont appliqués dans plusieurs domaines comme la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements... etc [1].

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement chargées en colorants (qui sont toxiques même à des faibles concentrations) [2], et dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [3].

I.2.2. Définition :

Un colorant textile est un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) [4] et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques et chimiques [5].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [2].

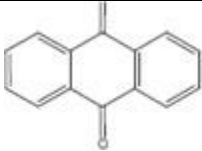
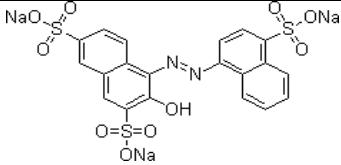
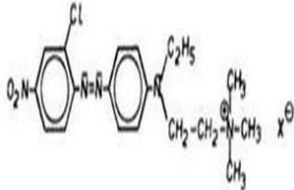
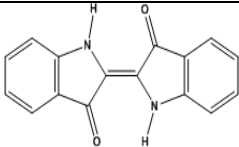
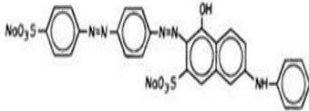
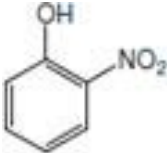
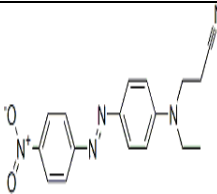
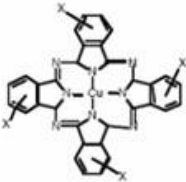
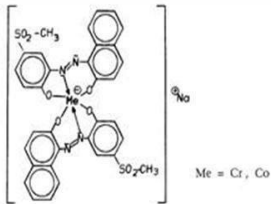
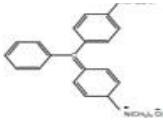
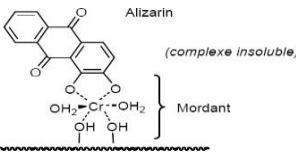
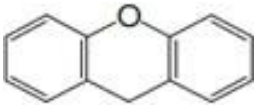
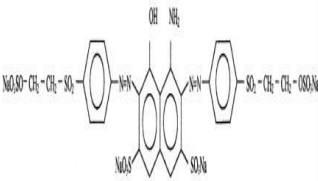
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
	Amino (-NH ₂)
Azo (-N=N-)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Nitroso (-N=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Carbonyle (>C=O)	Hydroxyle (-OH)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Alkoxy (-OR)
Nitro (-NO ₂)	
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.2.3. Classification des colorants :

La classification des colorants les plus couramment rencontrés dans les industries textiles est basée sur la nature de leur groupe chromophore (classification chimique) et sur les méthodes

d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (Classification tinctoriale) [6]. Ces deux classes sont représentées dans le (tableau I.2).

Tableau I.2. Les colorants selon leur classification chimique et tinctoriale [6].

Classification chimique		Classification tinctoriale	
Type de colorant	Structure	Type de colorant	Structure
Anthraquinoniques		Acides	
Azoïques		Basiques	
Indigoïdes		Directs	
Nitrés et nitrosés		Dispersés	
Phtalocyanines		Métallifères	
Triphénylméthanes		Mordant	
Xanthène		Réactifs	

I.2.4. Toxicité des colorants :**I.2.4.1. Leurs impacts environnementaux :**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent des sous-produits nocifs, lorsqu'ils sont déversés directement dans le milieu naturel (sous forme de rejets) sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [7].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [8].

I.2.4.2. Effet sur la santé humaine :

Les colorants sont très nocifs pour la santé humaine. Ceci est dû au fait qu'ils peuvent : Être mutagènes ou génotoxiques, entraîner des cancers de la thyroïde et des tumeurs des glandes surrénales, contenir des substances cancérigènes, avoir des actions sur le système nerveux central, causer une inhibition ou déficit de certaines enzymes et augmentation de la perméabilité intestinale [7].

I.3. Les procédés de traitement des eaux polluées :

L'évolution de la réglementation implique la nécessité de mettre en place un traitement des eaux de haute qualité alors que les eaux usées sont des mélanges de composés organiques et inorganiques très complexes. L'utilisation de combinaison des différentes techniques physico-chimiques est alors indispensable pour arriver à ce but. Parmi ces techniques spécifiques les processus d'oxydation avancés POAs ont émergé depuis une vingtaine d'années sans que leur application industrielle soit très importante [9]. Parmi les POAs on trouve la sonolyse, la radiolyse, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+/\text{h}\nu$, la photo-catalyse apparaît comme l'une des plus simples méthodes POAs, capable de produire des espèces actives, pour conduire à la minéralisation des composés organiques, y compris les colorants [10].

I.3.1. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAS) :

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs).

Ils présentent l'avantage de :

- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Ne pas être toxique.
- Ne pas être corrosif pour les équipements.
- Être le plus rentable possible.
- Être relativement simple à manipuler.

I.4. Généralités sur le dioxyde de zirconium :

L'oxyde de zirconium quaternaire (ou dioxyde de zirconium), également connu sous le nom de zircone, est un composé chimique de formule ZrO_2 , de forme cristalline cubique. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche et est utilisé dans le domaine des pierres précieuses comme alternative peu coûteuse au diamant.

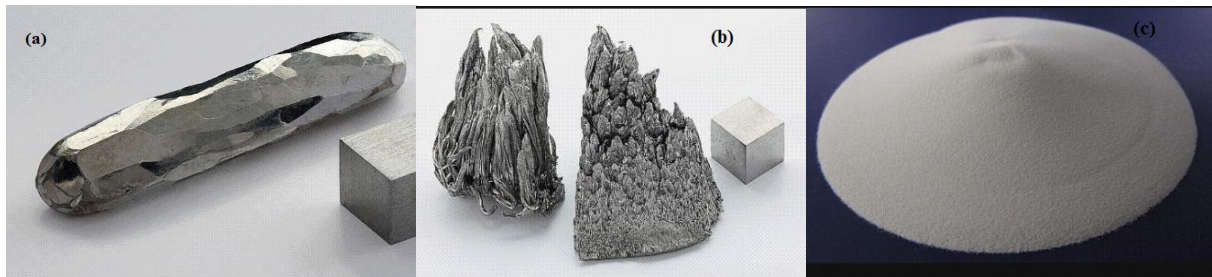


Figure I.1 : dioxyde de zirconium (a, b) sous forme naturelle et (c) sous forme artificielle provenant d'une synthèse par précipitation [11].

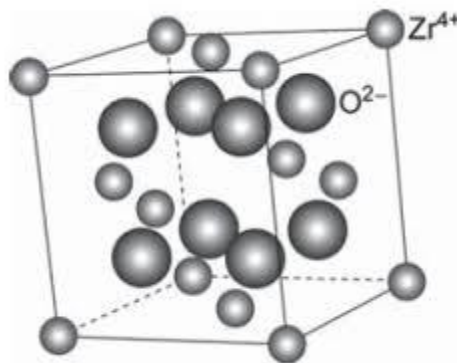


Figure I.2 : Les structures de mailles de ZrO_2 [12].

I.4.1. Applications du dioxyde de zirconium :

Les propriétés mécaniques élevées de la zircone, son inertie chimique, sa stabilité à haute température, sa résistance à la corrosion et sa haute qualité ont placé cet acier céramique sur le

radar dans de nombreuses industries et domaines d'application [13]. De nombreux produits d'aujourd'hui, allant des produits réfractaires aux produits médicaux, en passant par les composants électronique, les revêtements et les céramiques, sont à base de zircone en raison de ses caractéristiques et avantages supérieurs par rapport à d'autres matériaux.

Certaines applications typiques de la zircone comprennent les matrices pour l'extrusion de métal chaud, les capteurs d'oxygène, les membranes dans les piles à combustible, les sièges de soupape de puits profonds et les joints de pompe marine [14].

I.5. La photo-catalyse :

La photo catalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur.

Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. La photo catalyse consiste en l'absorption par un semi - conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et la formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydoréduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photo génère et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables. Parmi les semi - conducteurs utilisés récemment dans la photo catalyse, on peut citer les ferrites. Ils utilisent l'énergie de la lumière pour créer les paires électron/trou (e^-/h^+) sur la surface du photocatalyseur. Les e^-/h^+ sont alors disponibles pour les processus d'oxydation et de réduction, qui impliquent habituellement la formation d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les espèces radicalaires $HO^\bullet$ et O_2 connues pour leurs pouvoirs oxydant assez élevé. Dans le but d'améliorer encore la production d'espèces réactives de l'oxygène, des oxydants tels que H_2O_2 sont ajoutés au mélange réactionnel [15].

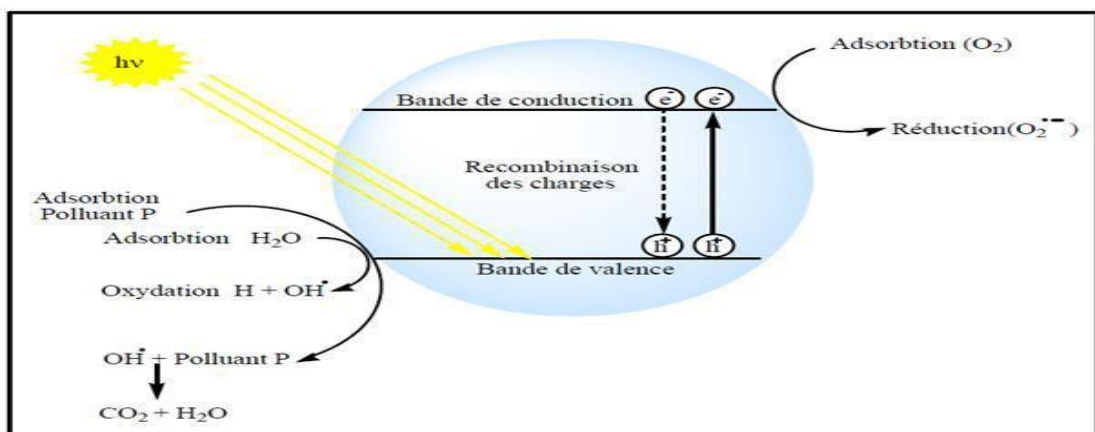


Figure I.3 : Principe de la photo catalyse [16].

I.5.1. La photo-catalyse en milieu homogène :

Elle est très utilisée dans le processus d'oxydation de plusieurs composés organiques

- (aromatiques et aliphatiques) en solution (une seule phase), en faisant intervenir les radicaux $\text{HO}^\bullet$. Les résultats obtenus avec ce type de système ont permis d'élucider les divers mécanismes réactionnels se produisant lors de la dégradation de ces composés et de définir en même temps les conditions optimales, notamment la dose de $\text{HO}^\bullet$, pour les utiliser dans le traitement des effluents industriels et des eaux potables [17,18].

Lors de ces études, il a été remarqué ce qui suit :

- L'oxydation est plus rapide avec $\text{HO}^\bullet$ - UV qu'en photolyse UV seule.
- La minéralisation est totale pour le chlore organique (ce dernier est transformé en chlorures).

Parmi les POA, le persulfate de potassium comme oxydant a été utilisé pour la dégradation du 4-nitrophenol [19].

Le radical anion sulfate peut réagir avec un électron et avec une molécule d'eau produisant un radical hydroxyle [20].

Néanmoins, en catalyse hétérogène couplée aux persulfates, des concentrations élevées de ces derniers inhibent la dégradation suite à l'adsorption des anions sulfates à surface du semiconducteur empêchant ainsi l'accès des molécules polluantes [21].

I.5.2. La photo-catalyse hétérogène :

La photo-catalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électrons (e^-) /trou (h^+) et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Les semi-conducteur possédant ne grande bande interdite sont peu efficaces. Ceci est du à une absorption très limitée dans le spectre solaire qui se cantonne à l'UV et à l'IR. De nombreuses stratégies ont été adoptées pour résoudre ce problème parmi lesquelles :

- Dopage des matériaux par différents ions, afin d'introduire des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet d'étendre le spectre d'absorption au spectre visible.
- Modification de la surface du semi-conducteur avec des espèces luminescente.
- Traitement mécanique de la surface du semi-conducteur afin d'introduire des états d'énergies sub band-gap. Par exemple le polissage.

C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [22]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photo-catalytique plus importante en présence de ZrO_2 [23].

I.5.2.1. Facteurs affectant la photo-catalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène sont :

I.5.2.1.1. La température :

Le système photo-catalytique ne requiert pas de chaleur car il d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ.mol^{-1}) pour une gamme de température comprise entre 20 et 80 °C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photo-catalyse. En dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption /désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du système [24]. En effet, l'augmentation de la température peut engendrer la diminution de la concentration en oxygène dans la solution traitée.

I.5.2.1.2. Influence de la concentration en catalyseur :

Dans un photo réacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse du catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photo réacteur. En effet, pour une quantité bien définie de ZrO_2 , il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur [25].

I.5.2.1.3. Influence du pH :

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du ZrO_2 . Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point de zéro charge (pH_{pzc}). Pour le ZrO_2 , il est de l'ordre de $6,0 \pm 0,5$. En effet, si le pH est supérieur au (pH_{pzc}) du ZrO_2 , la surface du photo-catalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure au (pH_{pzc}), comme le montrent les équilibres suivants [26] :



I.5.2.1.4. Influence de la masse du photo-catalyseur :

La vitesse initiale d'une réaction photo-catalytique est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photo-catalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photo-catalyseur.

Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et des conditions de travail du photo-réacteur. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à :

- Éviter l'excès de catalyseur.
- Assurer une absorption totale des photons [27].

I.5.2.1.5. Influence du flux lumineux :

Plusieurs auteurs ont montré que la dégradation photo-catalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique [28]. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($V = k I$), puis varie en fonction de $K^{0.5}$ ($V = k K^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou [29]. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k K^{0.0}$) (Figure I.5)[30].

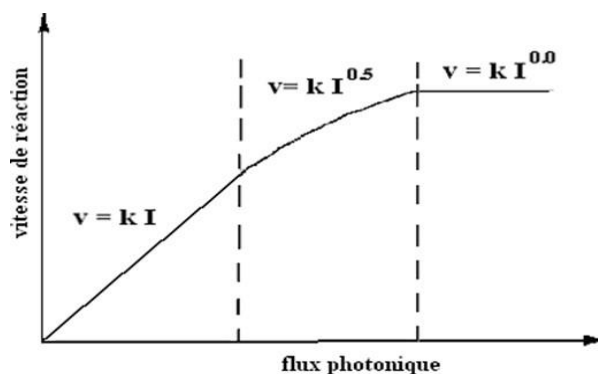


Figure I.4 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique [30].

I.6. Applications de la photo-catalyse :

Dans les réactions de photo-catalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photo-catalyseurs ». Un bon photo-catalyseur doit être :

- photo-actif.
- en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.

- biologiquement et chimiquement inerte.
- photo-stable (non photo-corrosif).
- peu coûteux et non toxique.

Pour qu'un semi-conducteur soit photo-chimiquement actif, le potentiel redox, des trous photo-générés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux $\text{HO}^\bullet$, pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion super-oxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [31]. Les rendements de photo-décomposition dépendent étroitement des structures moléculaires et des groupes fonctionnels des colorants [32].

I.7. Avantages et inconvénients de la photo-catalyse :

A) Les avantages de la photo-catalyse :

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- Minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à basse température
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants à température ambiante.
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique [33,34].

B) Les inconvénients de la photo-catalyse :

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique [35].

II.1. Introduction :

Les traitements des rejets liquides qui contiennent des colorants ont été largement étudiés par des nombreuses méthodes telles que la coagulation, l'oxydation, l'adsorption, la nano filtration, l'ultrafiltration, les procédés d'oxydation avancée (POA) etc [36,37]. Chaque technique présente ses caractéristiques, ses avantages et ses inconvénients, bien sûr liés aux types de rejets et à la nature des colorants. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation du vert acide 25 (AG25) par voie photocatalyse. Notre choix a été guidé par la simplicité de la mise en application de ce procédé. Dans ce chapitre, on présente une série d'expériences réalisées pour dégrader le colorant AG25 en présence du catalyseur ZrO_2 et/ou de l'oxydant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (KSO) en optimisant le temps de traitement et la dose de chaque matériau.

II.2. Produits chimiques et matériel :

Une série de précurseurs a été mis en œuvre, leurs caractéristiques physico-chimiques fournies par les fabricants sont reportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Pureté (%)
Vert Acide 25 (AG25)	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}$	75
Oxyde de zirconium	ZrO_2	99
Hydroxyde de sodium	NaOH	97
Acide sulfurique	H_2SO_4	95
Persulfate de potassium	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	99

Nous avons utilisé un certain nombre de matériels et équipements disponibles au niveau du laboratoire STEVA. Nous citons à titre indicatif: une centrifugeuse, un spectrophotomètre UV/visible, un agitateur magnétique, une balance analytique, un pH mètre ainsi que d'autres petits matériels (voir les figures II.1-6).

- Avant de procéder à l'analyse des solutions colorantes par UV/Visible, la séparation de la solution hétérogène (AG25/ZrO_2) est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Centurion Scientific LTD (6000U/min).



Figure II.1. Centrifugeuse type Centurion Scientific LTD.



Figure II.2. Spectrophotomètre UV-Visible (OPTIZEN 2120).



Figure II.3. pH mètre HANNA instruments /pH211 microprocessor pH mètre .



Figure II.4. Balance analytique OHAUS.



Figure II.5. La chambre réactionnelle.



Figure II.6. Agitateur magnétique **WiseStir** /Wisd.

II.3. Polluant de l'étude

Le Vert Acide 25 (AG25) est choisi comme colorant acide de la famille des anthraquinoniques, utilisé dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique. Il est retrouvé dans les effluents causant des problèmes environnementaux évidents.

II.3.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant AG25, est obtenue à partir d'un balayage du spectre de ce colorant dans le domaine UV-visible 200-700 nm. Les résultats sont illustrés dans la figure II.7 [38]. Le spectre nous a permis de déterminer deux longueurs d'onde maximales caractérisées par 609 et 643 nm dans le domaine du visible [38].

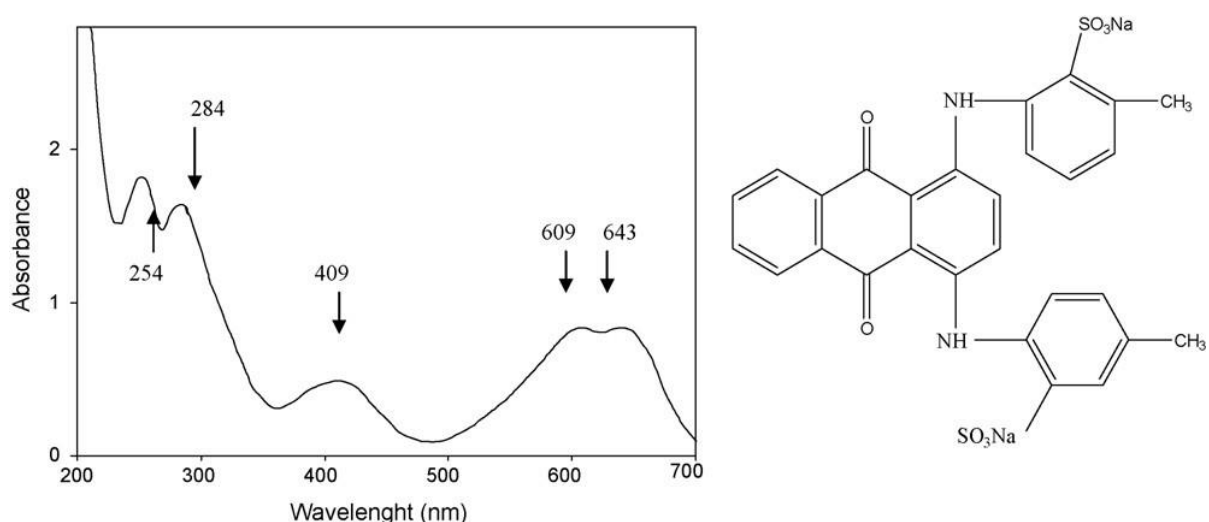


Figure II.7. Gauche : Spectre d'absorption UV-Vis ; Droite : structure du colorant AG25 [38].

➤ Les caractéristiques physico chimiques du colorant AG25 sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques de la molécule d'AG25.

Nom technique	Caractéristiques
Nom Chimique	2,2-(9,10-dioxoanthracen-1,4-diyl-diimino)bis(5-methylsulphonate)
Masse molaire (g/mol)	622.5
Origine	Synthétique
Formule brute	(C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₈ S ₂ 2Na)

II.4. Le semi-conducteur oxyde de zirconium (ZrO₂) :

Parmi les matériaux impliqués dans la photo-dégradation des polluants, nous pouvons citer l'oxyde de zirconium (ZrO₂). La zircone est un matériau extensivement utilisé comme catalyseur dû à ses propriétés physicochimiques intéressantes. Le tableau II.3 présente les principales propriétés physiques, thermiques et électriques de ZrO₂.

Tableau II.3. Caractéristique de l'oxyde de zirconium.

Paramètre	Valeur
Masse volumique	5.68 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	2715 °C
Conductivité thermique	1 - 1.2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Indice de réfraction	2.08- 2.029

II.5. Méthodologie expérimentale :**a- Analyse par Uv-Visible**

Pour chaque expérience une masse de ZrO₂ et/ou K₂S₂O₈ est mélangé avec un volume de solution d'AG25, à la concentration désiré. Par la suite, le mélange est centrifugé. Quelque millilitre de la solution surnageant est prélevé pour analyse par spectrophotométrie.

b- Préparation des solutions

La solution mère en AG25 (150µmol/l) a été préparée par dissolution dans l'eau distillée et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir à l'analyse (10-125 µmol/l), ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

c- Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans le but de connaître le domaine où la loi de Beer-Lambert est vérifiée, nous avons établi une courbe d'étalonnage. Cette dernière est réalisée en préparant des solutions diluées de différentes concentrations (15, 35, 50 60, 75 µmol/l) qui sont par la suite analysées par spectroscopie UV-Visible. La longueur d'onde maximale de l'AG25 a été fixée comme étant $\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$.

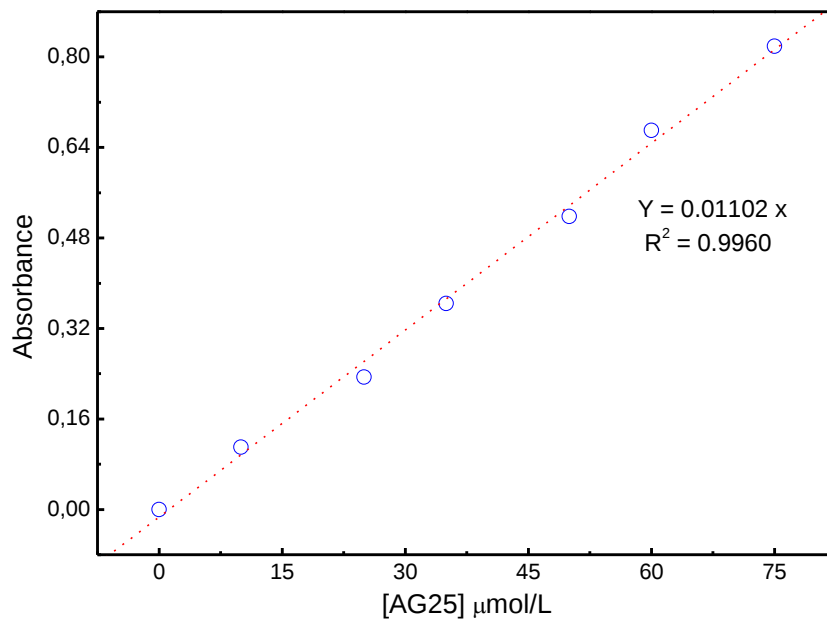


Figure II.8. Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'AG25.

D'après la figure II.9, nous remarquons que la courbe obtenue pour l'étalonnage de l'AG25 est une droite passant par l'origine ayant pour équation $A = 0.01102 * C$ avec un coefficient de régression égal à 0.9960. Cette valeur correspond à un bon ajustement linéaire.

II.6. Point de charge zéro (PZC) :

Le point de charge nulle est une caractéristique importante à déterminer, surtout qu'elle permet de prévoir la charge de la surface du catalyseur sur toute la gamme de pH.

Pour déterminer le point de charge nulle de la zircone, une série de béchers contenant chacun 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) à des pH ajustés entre 2 et 12 avec des solutions de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0.1M) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1M). On introduit 0.15 g de ZrO_2 dans chaque bécher, le mélange est agité pendant 24 h après on prélève le pH final [35].

On trace le pH final en fonction du pH initial. La valeur qui correspond au point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice sans ajout de ZrO_2 correspond au pH_{pzc} de notre matériau.

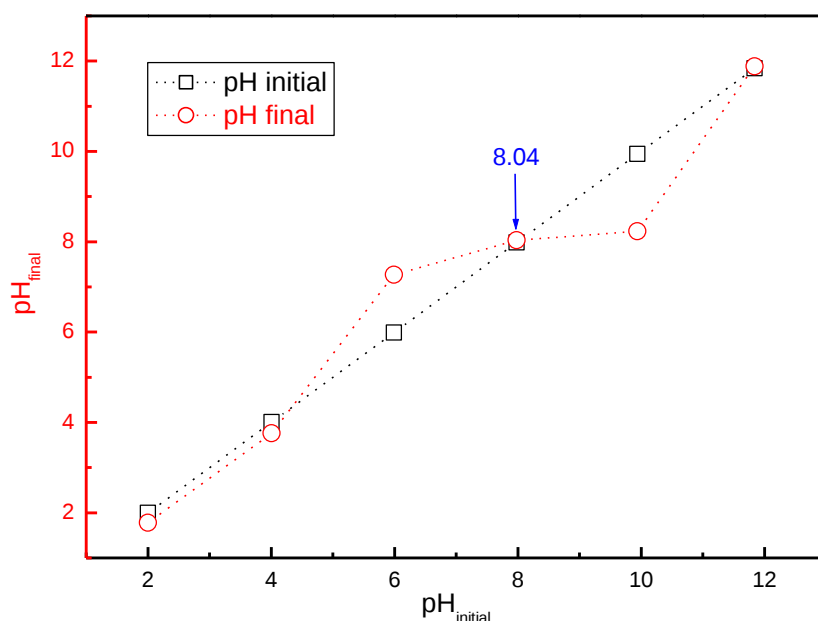


Figure II.9. Détermination du PZC du ZrO_2 commercialisé.

D'après la figure II.10, les résultats pH_{PZC} obtenus à partir de ZrO_2 , nous notons qu'à un pH inférieur à 8.04, la surface est prédominée par les charges positives alors qu'à pH supérieur à 8.04 elle est chargée négativement ce qui a été vérifié par d'autres travaux antérieurs [39,40].

II.7. Dispositif et procédure expérimentale de la photo-dégradation :

II.7.1. Dispositif expérimental :

Dans le but d'éviter le phénomène de turbulence, la réaction décrite selon le schéma expérimental ci-dessous (Figure II.11) est d'une vitesse d'agitation modérée.

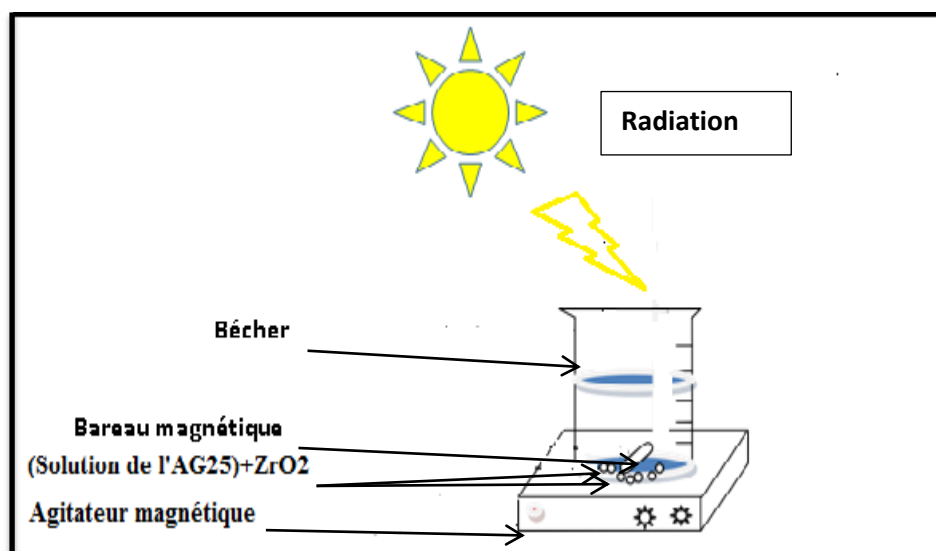


Figure II.10. Schéma du dispositif expérimental.

II.7.2. Protocole expérimental :**a. Adsorption :**

La première étape faite pour déterminer la quantité du colorant retenue par le photo-catalyseur est l'adsorption. Elle est réalisée en mode d'obscurité (absence de La lumière solaire).

b. Photolyse :

La photolyse est nécessaire afin de pouvoir tester l'absorption des radiations solaire par la solution colorante (AG25) (en absence du photo-catalyseur) et donc savoir si les molécules d'AG25 sont photodégradable ou non.

c. Photo-catalyse :

La photocatalyse vient en dernière étape en mettant le milieu réactionnel (la solution colorante (AG25) et le photocatalyseur (ZrO_2)) sous l'effet des radiations solaire. C'est donc le début du processus de photodégradation des molécules du colorant.

L'action du persulfate de potassium seule en présence de la lumière a été étudiée dans le but de voir son effet oxydant sur l'AG25 en question (cas de la photocatalyse homogène).

L'effet des radiations solaire sur l'oxyde de zirconium en présence des radicaux sulfates a été étudié en fonction du temps et du pH.

II.8. Méthodologie :

Les solutions de l'AG25 de concentration 75 μmol ont été préparées avec de l'eau distillée. Pour étudier les paramètres importants tels que le pH et l'effet de la masse, et de la concentration, les expériences ont été réalisées en utilisant des béchers de 100 ml plus 0.04 g de $K_2S_2O_8$ (KSO) plus 0.2 g de ZrO_2 . La solution obtenue est maintenue en agitation constante. En fin de traitement, une partie de la suspension est récupérée et centrifugée à 600 tours pendant 5 minutes .

La solution obtenue est soumise à l'analyse par spectrophotométrie .Le taux de décoloration est donné par la relation :

$$R (\%) = \left(1 - \frac{ABS_f}{ABS_i} \right) \times 100 \quad (II.1)$$

Avec:

ABS_i : absorbance initiale.

ABS_f : absorbance finale.

III.1. Introduction

Le présent chapitre est dédié à la partie expérimentale qui consiste à la dégradation de l'AG25 en présence du ZrO_2 .

III.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption :

L'adsorption des espèces colorantes à la surface du solide est une étape primordiale du traitement photocatalytique [41]. Il est donc intéressant d'étudier l'équilibre d'adsorption du colorant vert acide 25 (AG25) sur le photo-catalyseur ZrO_2 en mode de l'obscurité.

Des solutions de volume de 20 ml de solution d'AG25 de différentes concentrations (50, 75, 100 $\mu\text{mol/L}$), ont été placées dans plusieurs b chers de 100 mL, en mettant dans chaque solution une quantité de ZrO_2 de 30 mg (1.5 g.L^{-1}). Lorsque la quantité de ZrO_2 est ajoutée, l'expérience est lancée immédiatement avec une agitation modérée à l'aide d'un agitateur multiposte et pour un intervalle du temps allant de 5 à 70 min. Chaque échantillon prélevé est centrifugé puis soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible afin de déterminer l'absorbance à une longueur d'onde de 643 nm.   des instants différents, l'absorbance pour chaque solution est mesurée. A bout de 30 minutes de contact, on note des taux d'adsorption de 11.72 %, 14.48 % et 31.49 % respectivement pour des concentrations initiales de 100, 75 et 50 $\mu\text{mol/L}$.

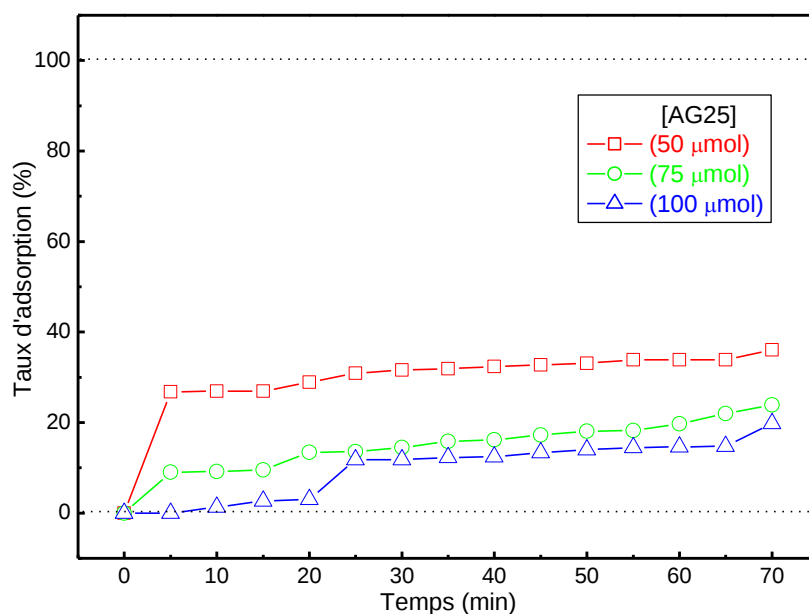


Figure III.1. Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux d'adsorption en présence de ZrO_2 commercialisé ($[\text{ZrO}_2] = 1.5 \text{ g/L}$).

III.3. Etude cinétique de la dégradation de l'AG25:

Dans cette partie on s'intéresse à l'étude de la photo-dégradation de l'AG25 en milieu aqueux en présence du photo-catalyseur ZrO_2 et/ou l'oxydant $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (KSO). Plusieurs facteurs influençant le processus ont été abordés, à noter: les masses en KSO et/ou ZrO_2 , la concentration de l'AG25, le pH du milieu.

III.3.1. Effet de KSO sur la dégradation photo-catalytique de l'AG25 :

L'effet d'ajout de KSO sur l'oxydation photo-catalytique de l'AG25 a été étudié en variant la quantité de l'oxydant de 200 à 700 mg/L. La figure III.2 montre l'effet de la quantité de KSO augmente la dégradation jusqu'à 67.83 % pour une concentration de 600 mg/L au bout de 150 min.

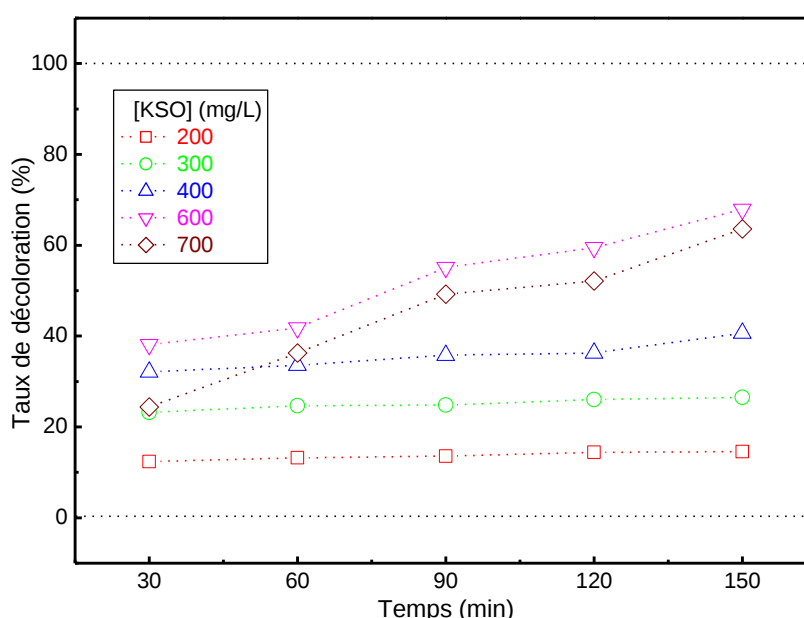


Figure III.2. Effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en absence du photo-catalyseur ($[\text{AG25}] = 75 \mu\text{mol/L}$).

Le couplage de la catalyse hétérogène avec le persulfate de potassium nous a ramené à tester l'effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence du photo-catalyseur ZrO_2 . Pour une concentration de $75 \mu\text{mol/L}$ en AG25 et une masse de 1.5 g/L en ZrO_2 , la figure III.3 montre qu'au bout de 150 min, le taux de décoloration atteint un maximum 78.63 % pour une masse de 400 mg/L en KSO.

L'amélioration de la vitesse de réaction est due à l'inhibition de recombinaison électron-trou et production d'autres composés oxydants espèces, à savoir l'anion radical sulfate.



L'anion radical sulfate peut réagir avec électron et avec une molécule d'eau produisant un radical hydroxyle.

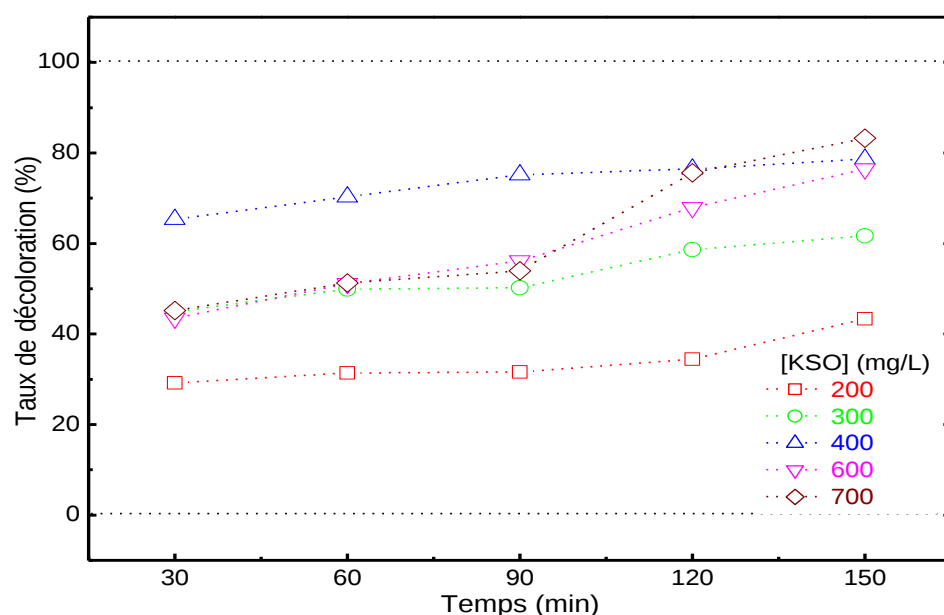
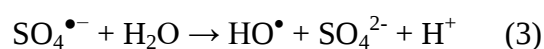
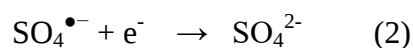
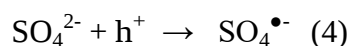


Figure III.3. Effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence du photo-catalyseur ([AG25] = 75 $\mu\text{mol/L}$; [ZrO₂] = 1.5 g/L).

L'augmentation de la quantité de KSO de 400 à 700 mg/L diminue la dégradation de l'AG25. Une forte quantité en S₂O₈²⁻ provoque l'inhibition de la réaction en raison de l'augmentation de la concentration de SO₄²⁻. Les ions SO₄²⁻ en excès sont adsorbés sur la surface de ZrO₂, ce qui réduit l'activité catalytique. Ces ions peuvent également réagir avec des trous photogénérés et avec des radicaux hydroxyles [19].



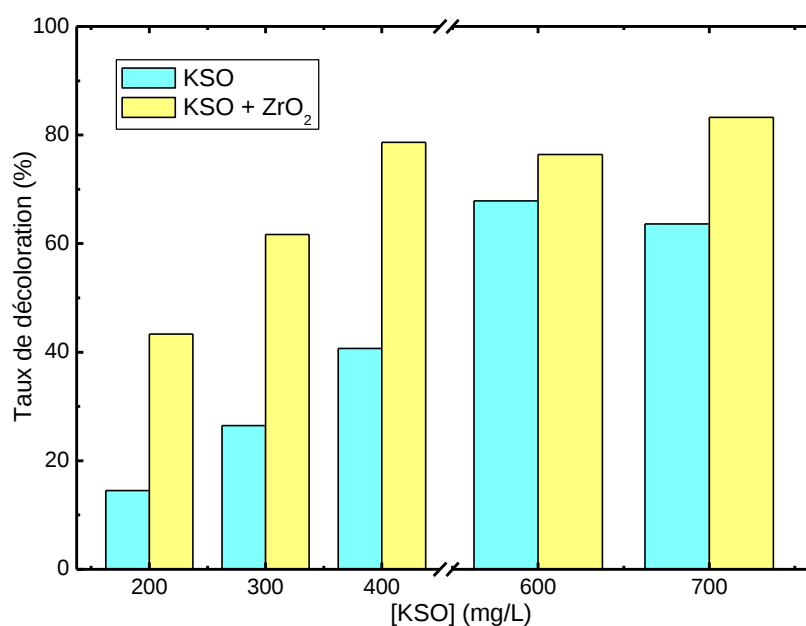


Figure III.4. Effet de la masse de KSO sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence et absence de ZrO₂ ([AG25] = 75 μmol/L ; [ZrO₂] = 1.5 g/L ; t = 150 min).

III.3.2. Effet de la concentration du ZrO₂ en solution :

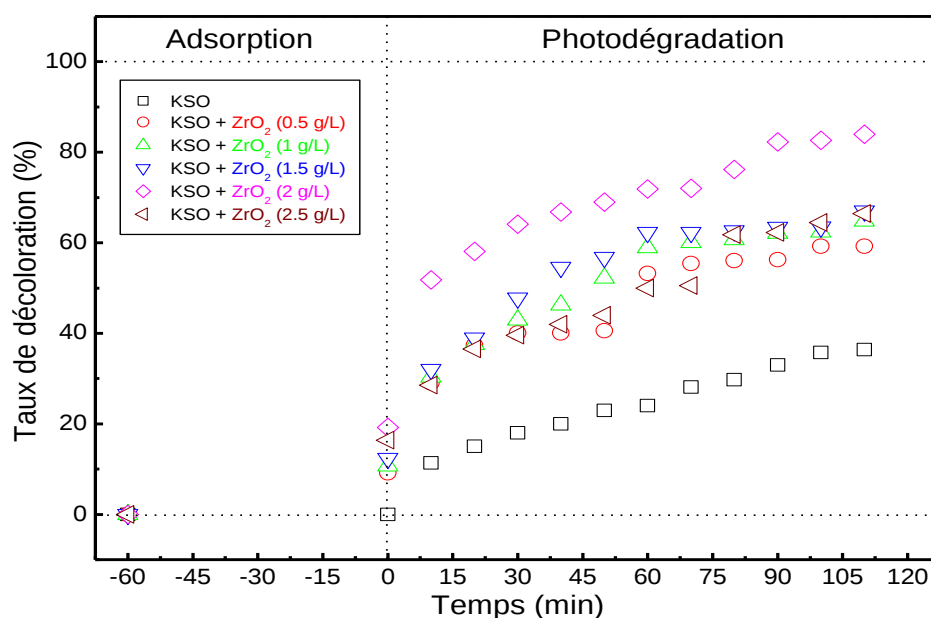


Figure III.5. Influence de la concentration en ZrO₂ sur le taux de décoloration de l'AG25 en présence du K₂S₂O₈ ([AG25] = 75 μmol/L ; [KSO] = 400 mg/L).

Dans le but de connaître la charge optimale du photo-catalyseur pour la dégradation du colorant, nous avons procédé à l'étude de l'effet de la concentration du ZrO_2 sur le taux de décoloration de la solution d'AG25. Les expériences ont été menées sur une solution d'AG25 de concentration de $75 \mu\text{mol/L}$ en présence de KSO (400mg/L), pour différentes masses de ZrO_2 ($0.5 - 2.5 \text{ g/L}$) à pH naturel (pH de la solution sans ajustement).

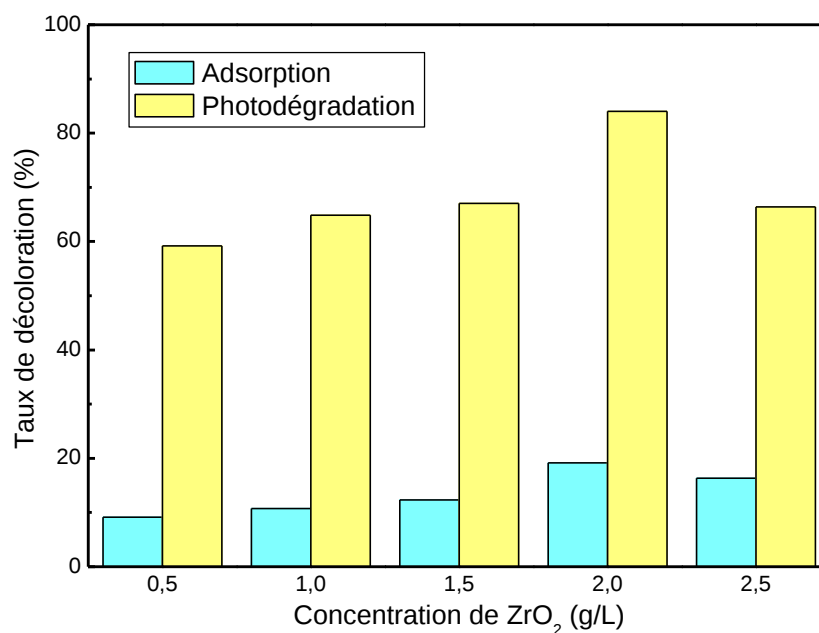


Figure III.6. Taux de décoloration de l'AG25 à l'équilibre en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à différentes concentration en ZrO_2 ($[\text{AG25}] = 75 \mu\text{mol/L}$; $[\text{KSO}] = 400 \text{ mg/L}$; $t = 110 \text{ min}$).

Les résultats représentés sur les figures III.5-6 montrent que la dégradation photo-catalytique de l'AG25 varie dans le même sens que celle de la concentration du ZrO_2 en solution. On note pour masse de 2 g/L en ZrO_2 , la dégradation des molécules colorantes atteint un maximum de 85 %.

a- Post-réaction de la dégradation photo-catalytique de l'AG25 :

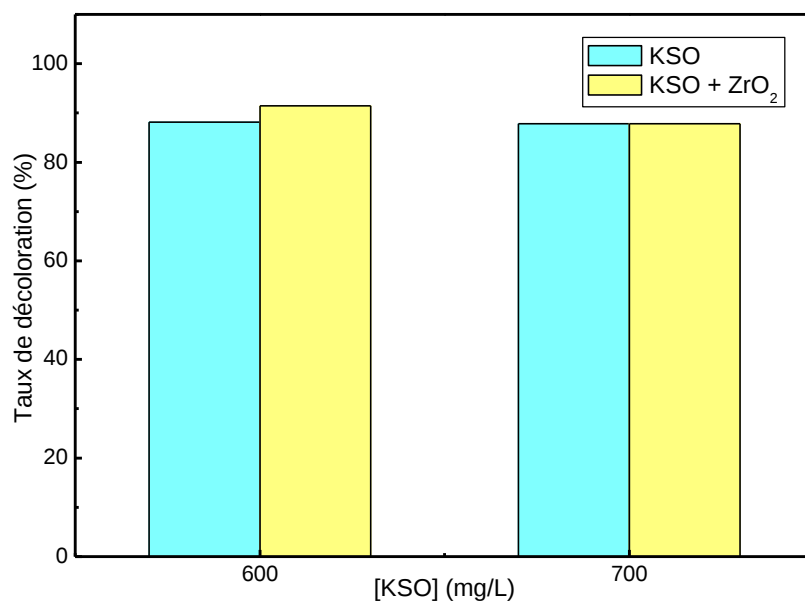


Figure III.7. Post-réaction après 19 h.

Taux de décoloration de l'AG25 (Après 19 heures de réaction en présence de K₂S₂O₈ à différentes concentration en ZrO₂ ([AG25] = 75 μmol/L ; [KSO] = 400 mg/L ; t = 110 min).

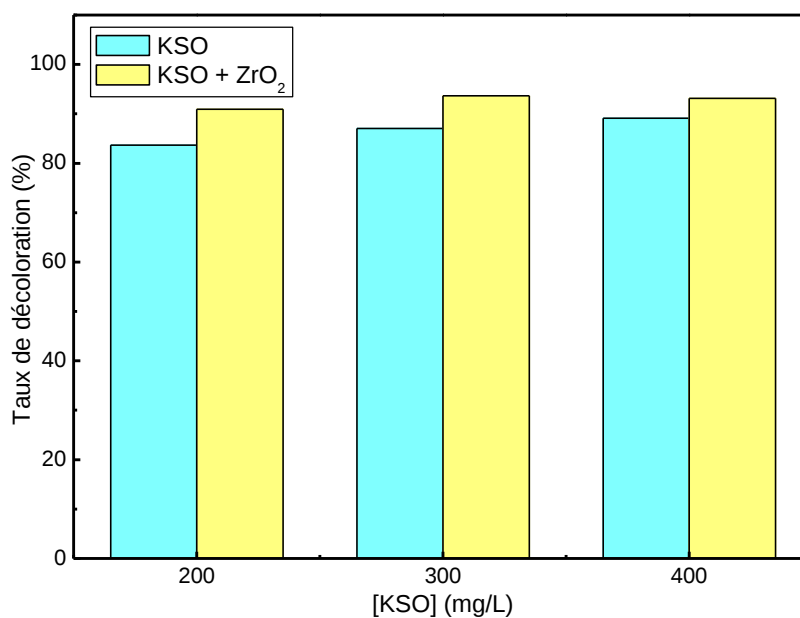


Figure III.8. Post-réaction après 90 h.

Après 110 minutes de réaction, les mêmes échantillons ont été laissés dans l'obscurité pendant 4 jours afin de tester si la dégradation continue même après l'équilibre. Il a été trouvé que l'ensemble des solutions atteint des taux de décolorations entre 90-95 %.

III.3.3. Effet de la concentration de la solution de l'AG25 :

Nous avons testés l'effet de la concentration de l'AG25 (25, 50, 75, 100, 125 $\mu\text{mol/L}$) en milieu homogène (en présence de KSO) et en milieu hétérogène (en présence de KSO et ZrO_2).

En milieu homogène, la figure III.9 montre que la dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. Ceci peut être dû aux raisons suivantes : l'augmentation de la concentration initiale conduit à une diminution de la longueur du trajet du photon entrant dans la solution, donc diminution dans le nombre de photons qui va donc acquérir la surface et par conséquent le taux de formation de radicaux hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$).

Pour la concentration la plus basse (25 $\mu\text{mol/L}$) en AG25, on note un taux de décoloration de 55 % après 110 min de réaction [42].

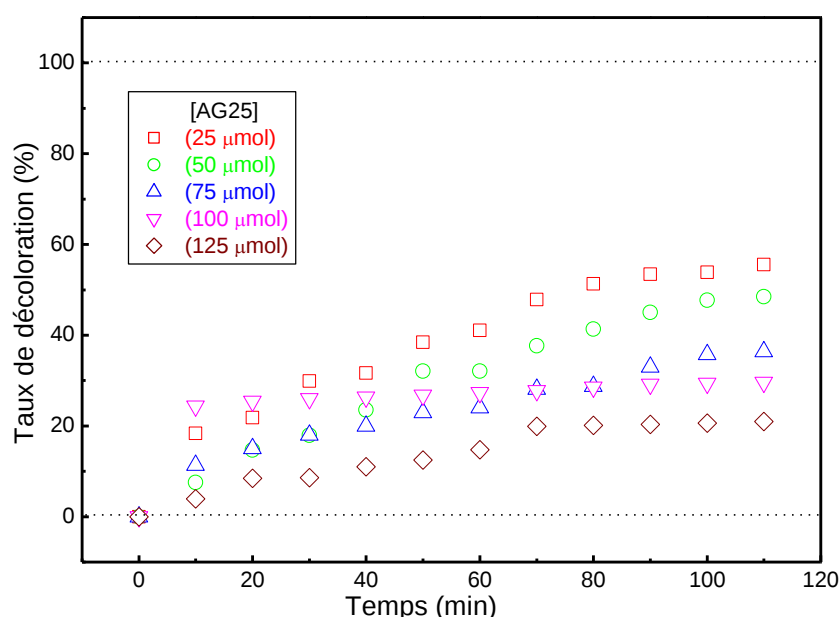


Figure III.9. Influence de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($[\text{KSO}] = 400 \text{ mg/L}$).

En milieu hétérogène (en présence de KSO et ZrO_2) les figures III.10-11 montrent que la diminution de la concentration initiale du colorant affecte positivement le taux de dégradation.

Après 110 min de réaction, le taux maximum de décoloration enregistré est aux alentours de 90 % pour des concentrations de 25 et 50 $\mu\text{mol/L}$ en AG25.

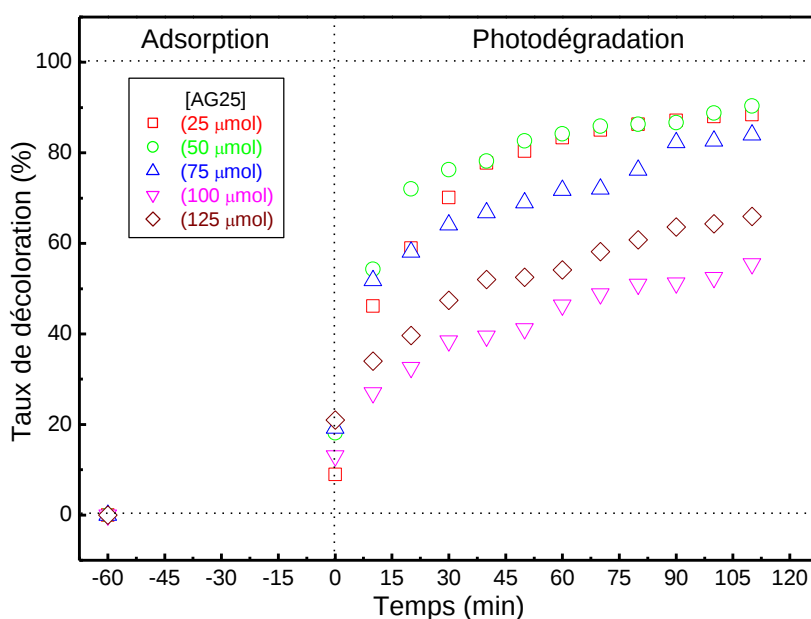


Figure III.10. Effet de la concentration AG25 en présence de KSO et ZrO_2
 ($[\text{KSO}] = 400 \text{ mg/L}$) et ZrO_2 ($[\text{ZrO}_2] = 2 \text{ g/L}$).

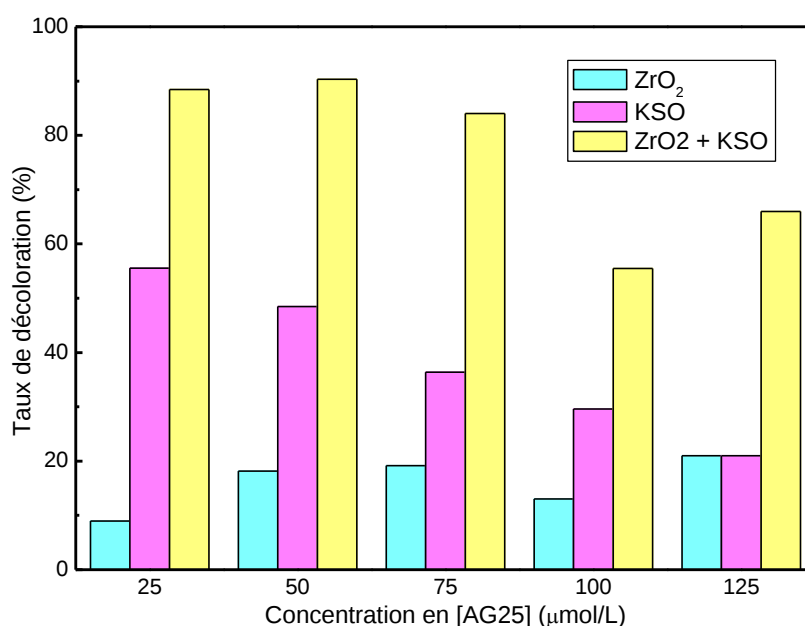


Figure III.11. Effet de la concentration initiale en AG25 sur le taux de décoloration à l'équilibre en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($[\text{KSO}] = 400 \text{ mg/L}$) et/ou ZrO_2 ($[\text{ZrO}_2] = 2 \text{ g/L}$).

À plus forte concentration de colorant, le nombre de molécules d'AG25 est également élevé, de sorte qu'il y aura une plus grande concurrence entre les molécules de colorant pour la fixation au site actif du catalyseur, ce qui entraînera une réduction de la vitesse de dégradation [43].

III.3.4. Effet de pH du milieu réactionnel :

Le pH est un facteur important dans le processus de dégradation photo-catalytique. Il peut conditionner la charge superficielle du catalyseur ainsi que la structure de la molécule colorante. Donc l'efficacité du processus photo-catalytique de dégradation dépend à la fois de la nature des charges de surface portée par ZrO_2 , de l'état ionique des molécules d'AG25 et de leurs adsorption et à la concentration en radicaux hydroxyles produit.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur le processus de dégradation de l'AG25 pour une concentration initiale de $75 \mu\text{mol/L}$ et une masse de 2 g/L de solution en présence et en absence de l'oxydant KSO. L'acidification du milieu a été réalisée en additionnant quelques gouttes de H_2SO_4 . De la soude a été utilisée pour avoir des pH basiques. Le pH de la solution est ajusté avant l'irradiation et il n'est pas contrôlé au cours de la réaction. L'effet de la variation du pH de 4, 8 et 10 sur la dégradation de l'AG25 est présenté dans les figures III.12-14.

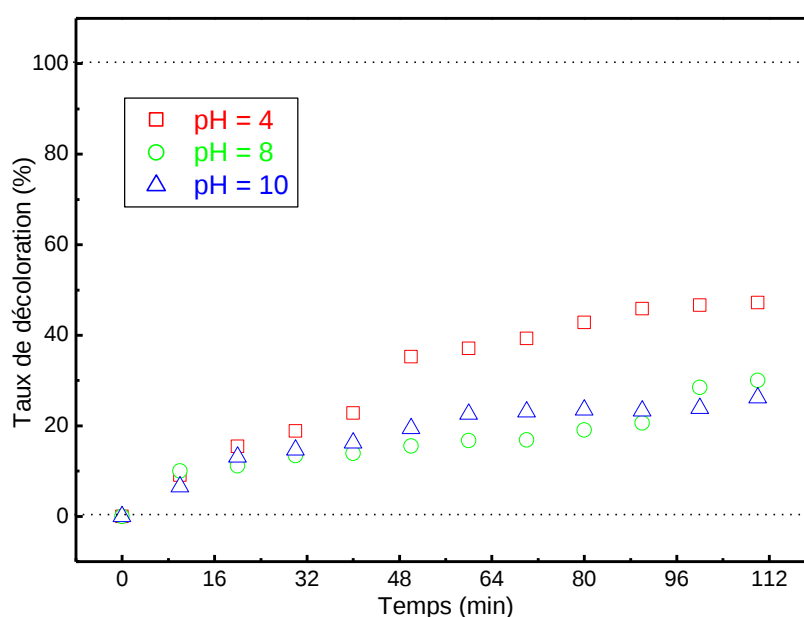


Figure III.12. Effet du pH sur le taux de décoloration en présence KSO seul
([KSO] = 400 mg/L et [AG25] = 75 μ mol/L).

En milieu homogène (en présence de KSO seul) et pour un pH acide, on enregistre un taux de dégradation meilleur par rapport à celui du milieu basique.

Le taux est de 47 % à pH = 4, 28 % à pH = 8 et 26 % à pH = 10. Cette diminution dans le taux de dégradation en milieu alcalin peut être due soit à la recombinaison électron-trou, soit à la réaction entre électron- $\text{SO}_4^{\bullet-}$ selon le chemin (2) ou à la réaction entre l'ion hydroxyde et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ selon le chemin (5).

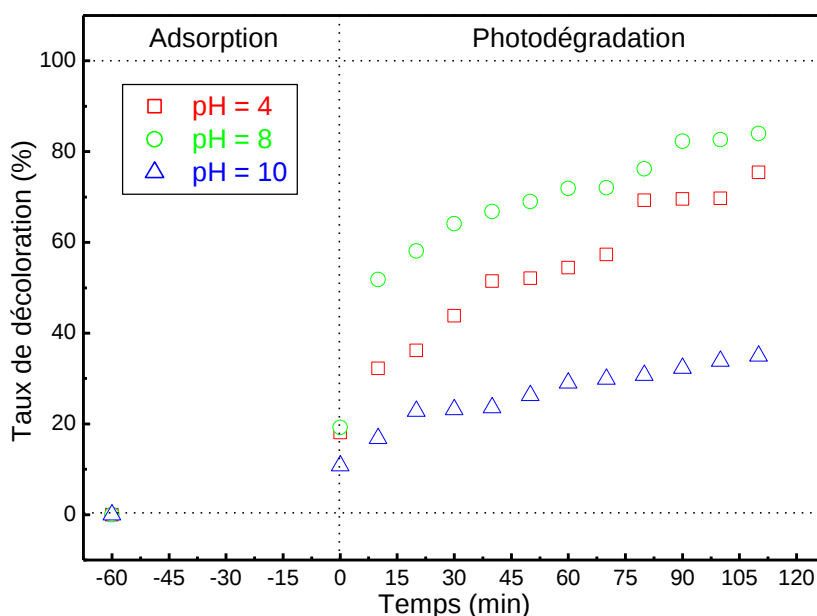


Figure III.13. Effet du pH sur le taux de décoloration en présence KSO et ZrO_2

($[\text{KSO}] = 400 \text{ mg/L}$, $[\text{ZrO}_2] = 2 \text{ g/L}$ et $[\text{AG25}] = 75 \text{ } \mu\text{mol/L}$).

En milieu hétérogène (en présence de KSO avec ZrO_2) le taux de dégradation accrue dans la plage du pH naturel (faiblement basique) ou on enregistre un maximum (voir figure III.13). Ceci implique que le mécanisme de dégradation est affecté par la structure des composants du milieu réactionnel ainsi que le pH. On note des taux de décoloration de 84 % à $\text{pH} = 8$, 76 % à $\text{pH} = 4$ et 35 % à $\text{pH} = 10$.

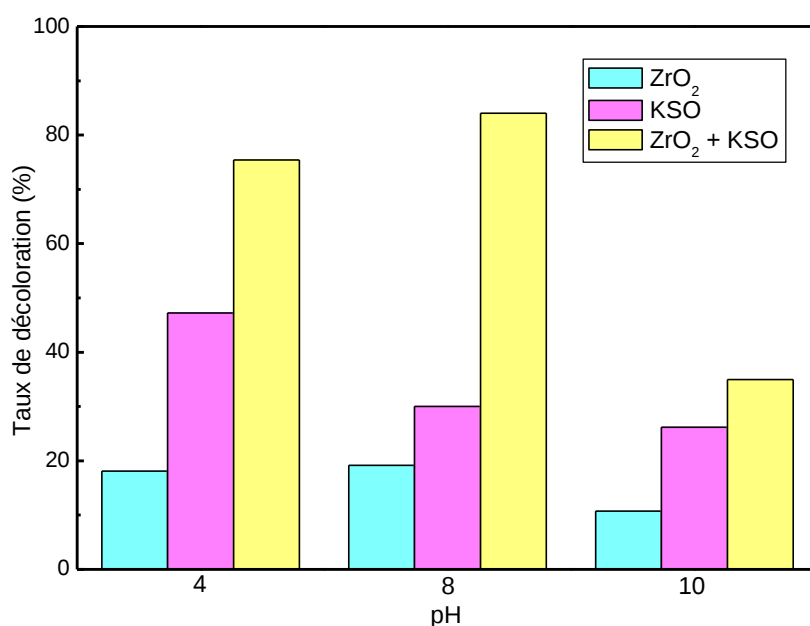
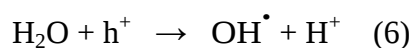
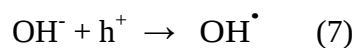


Figure III.14. Effet du pH sur le taux de décoloration à l'équilibre en présence KSO et/ou ZrO₂ ([KSO] = 400 mg/L, [ZrO₂] = 2 g/L et [AG25] = 75 μmol/L).

A pH élevé, l'agglomération de particules de ZrO₂ réduit la fixation du colorant à sa surface ainsi que l'absorption des photons. L'efficacité augmente dans la plage de pH acide jusqu'à faiblement alcalin avec l'augmentation de la formation de radicaux OH. Dans des solutions acides et neutres la formation du radical OH peut être donnée par l'équation :



En milieu alcalin, le radical OH est également formé à partir de l'ion hydroxyde [19].



Conclusion Générale

Ce travail rentre dans un contexte de dépollution des eaux par des procédés d'oxydation avancés. Un colorant type anthraquinonique (l'AG25) a été choisi pour ses caractéristiques récalcitrantes et sa solubilité élevée dans l'eau. Un traitement photo-catalytique en présence de l'oxyde de zirconium a été appliqué pour réduire la concentration du colorant.

L'excitation du matériau a été réalisée en présence du soleil afin de réduire le coût énergétique du procédé.

Nous avons axé notre étude sur certains facteurs influençant le processus de dégradation du colorant et nous avons noté les observations suivantes :

- Le taux de dégradation de l'AG25 augmente avec la quantité ajoutée en KSO et arrive jusqu'à 67.83 % pour une concentration de 600 mg/L au bout de 150 min.
- Pour une concentration de 75 $\mu\text{mol/L}$ en AG25 et une masse de 1.5 g/L en ZrO_2 , on montre qu'au bout de 150 min, le taux de décoloration atteint un maximum de 78.63 % pour une masse de 400 mg/L en KSO.
- La dégradation photo-catalytique de l'AG25 varie dans le même sens que celle de la concentration du ZrO_2 en solution. On note que pour une masse de 2 g/L en ZrO_2 , la dégradation des molécules colorantes atteint un maximum de 85 %.
- En milieu homogène, la dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. A noter que pour la concentration la plus basse (25 $\mu\text{mol/L}$) en AG25, nous avons obtenu un taux de décoloration de 55 % après 110 min de réaction.
C'est aussi le cas du milieu hétérogène où la diminution de la concentration initiale du colorant affecte positivement le taux de dégradation. Après 110 min de réaction, le taux maximum de décoloration enregistré est aux alentours de 90 % pour des concentrations de 25 et 50 $\mu\text{mol/L}$ en AG25.
- Pour un pH acide, on enregistre un taux de dégradation meilleur par rapport à celui du milieu basique, dans un système homogène (KSO seul). Nous avons obtenu un taux de 47 % à pH = 4, 28 % à pH = 8 et 26 % à pH = 10. Dans le cas du milieu hétérogène (KSO + ZrO_2) le taux de dégradation accrue dans la plage du pH naturel (faiblement basique). En effet, nous avons obtenu des taux de décoloration de 84 % à pH = 8, 76 % à pH = 4 et 35 % à pH = 10.

Notre travail a montré l'efficacité de l'utilisation du ZrO_2 et du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans la photo-catalyse pour la décoloration de l'AG25 en milieu aqueux.

Références bibliographiques :

- [1] N. Nait Merzouk, *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques*. Mémoire de Magister (2014), Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination, screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of Water Sciences* 24(3) (2011) 209-238.
- [3] J. Baliti, A. Asnaoui, S. Abouarnadasse, L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering* 1(6) (2014) 313-321.
- [4] L. NAIDJA, « élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie Photo-chimique et par adsorption », mémoire magister en chimie analytique, physique et environnement , université Mentouri de Constantine (2010).
- [5] M. Iqbal, « Textile dyes », Ministry of science and technology (applied chemistry) (2008).
- [6] A. Maghni, Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structural. Application dans l'élimination de colorants industriels. Thèse doctorat 3ème Cycle (2020), Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes.
- [7] Fghire Rachid ; Elbouhali Hamid; Esshaimi Mohsine ; Khouhaddo, « Caractérisation d'un Colorant Naturel. »; Mémoire de la licence, Université CadiAyyad ; Marrakech, Maroc,(2006).
- [8] Fatima Zahra Saidi, «Elimination d bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. », mémoire de magister, Université Abou Bakr Bekaid Tlemcen, (2013) ,4.
- [9] E .Z.Guivarch; Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton : application a la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse Doctorat ; Université de Materials ; 98(2003) 91-106.
- [10] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De heyder, Pilote-scale peroxidation (H2O2) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003) 91-106.
- [11] S. Rey, "Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie". Thèse Matériaux : Institut National de sciences Appliquées, Lyon, 1992. 240.
- [12] S.Block, J.A.H.Jordana, G.J.Piermarini, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 497.
- [13] April Gocha,«New ceramic thermal barrier coating is long,strong, and down to get the friction on» , The AmericanCeramic Society, **23 mars 2014**(consulté le **7 mai 2021**).

- [14] Fabrice Crabos, «Caractérisation, évaluation et optimisation des systèmes barrière thermique industriels. Applications aux turbines à gaz» Institut national polytechnique de Toulouse, **octobre 1996** (consulté le **7 mai 2021**).
- [15] NouZha bouziane , Elimination Du 2- Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre Mémoire De Magistère université Mentouri De Constantine (**2010**) .
- [16] Aurélie ROSSET, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Thèse doctorat (**2017**), Université de Perpignan Via Domitia.
- [17] Haber , F. Willstater , R. Ber , The Haber - Weiss cycle - 70 years later , Dtsch Chem , Ges (**1931**) 64 -2844 ,
- [18] M.Mansour , Bull . Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4 - chlorophenol by the Fenton reaction Environ . Contam . Toxicol , (**1985**), 34 : 89-95 .
- [19] D. Rajamanickam, M. Shanthi, Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process Arabian Journal of Chemistry (**2016**) 9, S1858–S1868.
- [20] C. Liang, H.-W. Su, Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate. Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (11) (**2009**).
- [21] C. Liang, C. L Bruell, Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene : Experimental Investigation of Reaction Orders. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(9) (**2008**) 2912-2918].
- [22] C. Leygraf, M. Hendewerk and G. A. Somorjai, Proc. Natl. Acad. Sci, USA 79 (1982) 5739.
- [23] K. Azrague, S. W. Osterhus, J. G. Biomorgi, (**2009**).
- [24] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, The Journal of Physical Chemistry 90 (**1986**) 2733-2738.
- [25] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hofmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 90 (**1994**) 3323.
- [26] M.R. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. « Environmental applications of semiconductor photo catalysis ». Journal of chemosphere 95 (**1995**) 69-96.

- [27] F. Fdil, Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse de doctorat (2004), Université de Marne-La-Vallée.
- [28] R. hg, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. ShimohigoshiT, . WatanabeN, ature, 388 (1997) 431.
- [29] K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. ShimohigoshTi,. WatanabeA, dv.M ater.,10(1998)1 35.
- [30] N. Sakai,R . Wang, A. Fujishim4 T. Watanabe,K . Hashimoto,L angmuir, 14 (1998) 5918.37.
- [31] Bhantkhande et al. (2001). N.S. Allen, M. Edge, G. Sandoval, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, Photocatalytic Coatings for Environmental Applications. Photochemistry and Photobiology 81(2) (2005) 279-290.
- [32] Chakrabarti et Dutta (2004), Daneshvar et al. (2004), Sahel et al. (2007), Sleiman et al (2007).
- [33] Nicole I. Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique etmodélisation., université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).
- [34] A J Dekker Solid State Physics. P. Le Cloirec, , Lavoisier, Tec et Doc, Paris,1998.
- [35] Yong *et al.* 2006 ; Chantal *et al.* Bizani *et al*, (2006) ; Mahmoodi *et al.* (2005); Zawlotzki guivarch, (2004).
- [36] M.L .. Marechal , Y.M. Slokar , T. Taufer , Decolouration of chlorotriazine reactive azo dyes with HO / UV , Dyes Pigments (1997) : 33 181-298 .
- [37] A.L Borhan P. Samoila VasileHulea , A.R. Iordan , M.N . Palamaru Effect of al substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I Journal of Photochemistry and Photobiology . (2014) , 279 ; 17-23 .
- [38] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, A. Selvaganapathi, Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. Dyes and Pigments 75(1) (2007) 246-249.
- [39] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S.D. Lambert, M. Crine, B. Heinrichs, *Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process*, Alexandria Engineering Journal 52(3) (2013) 517-523.
- [40] H.A. Kiwaan, T.M. Atwee, E.A. Azab, A.A. El-Bindary, *Efficient photocatalytic degradation of Acid Red 57 using synthesized ZnO nanowires*. Journal of the Chinese Chemical Society 66(1) (2019) 89-98.

- [41] Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129.
- [42] Salem, Mohamed & Shaban, Shaban & Ismail, Sherin. (2015). Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunlight. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 5. 439.
- [43] Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azodyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14.