



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N° d'ordre : M2...../GPE/2019



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADIMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Elimination photo catalytique d'un colorant indigoïde par un catalyseur sous la lumière visible

Présenté par

CHERIEF Mohamed

Soutenu le: 10./06/ 2019 devant le jury composé de:

Président :	BENTOUAMI.A	Professeur	Université de Mostaganem.
Examineur :	AZIZ. A	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENALIOUA. B	M.C.B	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019



Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir accordé la santé, la volonté et le courage afin de réaliser ce travail.


Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de Monsieur BENTOUAMI Abdelhadi étant dit je tiens à lui remercier de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Se dirigé par mon Encadreur Melle BENALIOUA Bahia Maître de conférence «B» à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour avoir dirigé ce mémoire. Son aide, son soutien, sa compréhension, sa modestie sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique. Je lui remercie pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur BENTOUAMI Abdelhadi, mon Professeur à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger mon travail et d'en présider le jury.

Je remercie vivement Monsieur AZIZ Abdellah, Professeur à l'Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Mes remerciements particuliers s'adressent au membre de laboratoire de valorisation des matériaux, Mme DAOUD Meriem, et tous les membres de laboratoire «LVM».

En fin je remercie toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont cher

A toutes personnes qui m'a encouragé et

aidé au long de mes études.

Mohamed

Tableau des matières

Introduction générale	6
Chapitre I : les procédés d'oxydation avancés	8
I. Introduction	8
<i>I. 1 Génération des radicaux hydroxyles</i>	10
<i>I. 2 Les principaux procédés d'oxydations avancées</i>	11
I. 2. 1 Procédé Fenton :	11
a. Procédé de Fenton	11
b. Procède de photo-fenton	11
I. 2. 2 Procédé d'ozonation	12
a) L'ozonation simple	12
b) La per-ozonation	12
c) La photo-per-ozonation	13
I. 2. 3 Procédé de La photolyse	13
a. La photolyse	13
b. La photolyse H_2O_2	13
c. La photolyse de l'ozone O_3	14
I. 2. 4 Procédé Photocatalytique	14
a) .Procedes photocatalytiques en phase homogene	14
b) Procède photo catalytique en phase hétérogène	14
Chapitre II: les domaines d'application de la photo catalyse hétérogène	15
II. Introduction.	15
II. 1 Principes de La photo-catalyse hétérogène	15
II. 2 Les semi-conducteurs actifs en photo catalyse.	17
II. 3 Le dioxyde de titane	18
a) Structure cristalline et stabilite	18
b) Applications du dioxyde de titane	19
II. 4 Applications environnementales de la photo-catalyse hétérogène	19
II. 4. 1 Domaine d'applications de la photo-catalyse	19

II. 4. 2 Traitement de l'eau:	20
II. 4. 3 Traitement de l'air	20
II. 5 Les avantages de la photo catalyses.	21
Chapitre III: Application des matériaux synthétisé à la photo-décoloration d'un colorant indigoïde	22
III. Introduction	22
III.1 : Optimisation des paramètres de synthèse	23
III.2 Résultats et discussions	26
III.2.1 L'effet de l'ajout du dopant « A »	26
III.2.2 Cinétique d'adsorption	27
a. Détermination du temps d'équilibre	27
b.) Modèles Cinétiques	27
c. Isotherme d'adsorption	30
III.2.3 Aspect cinétique de la photo-décoloration de carmin indigo	34
III.2.3.1 Cinétique de la photo-décoloration	34
III.2.3.1.a Etude de l'effet de l'absence du matériau	34
III.2.3.1.b Etude de l'effet de présence du matériau	34
III.2.3.2 Modélisation de la cinétique de photo-dégradation	36
III.2.3.3 : L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur	39
Conclusion générale	41
Références Bibliographiques	43

Introduction générale

Dans un contexte environnementale notamment la pollution de l'air, le réchauffement climatique ainsi que la pollution des eaux auquel s'ajoute la raréfaction des énergies fossiles à l'origine de la production de l'énergie, il est indispensable de développer des procédés alternatifs et durables pour la production de l'énergie et la dépollution.

Les sources de la pollution environnementale sont multiples, mais le premier responsable de toute contamination existante aujourd'hui c'est l'industrialisation c'est l'un de pire polluants existants, qu'assure l'utilisation massive des polluants organiques et minéraux.

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques (la coagulation-floculation, l'adsorption, la filtration sur membrane, oxydation chimique, traitement aérobie et anaérobie...etc.). Ces traitements s'avèrent coûteux et inefficaces lorsque les polluants existent en concentrations faibles.

Au cours de ces dernières années des nouveaux procédés ont été apparus, elles sont connues par les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés sont capables de transformer la pollution organique récalcitrante aux traitements biologiques en produits inorganiques (minéralisation en CO_2 et H_2O). Leur principe est basé sur l'oxydation des molécules organiques par des entités radicalaires en particulier, le radical hydroxyle (OH^\bullet). Ces derniers sont très réactifs dû à leur potentiel d'oxydation relativement élevé (2,8 V). Ces techniques sont très satisfaisantes mais font appel à l'utilisation massive de réactifs comme H_2O_2 ou O_3 en présence de catalyseurs comme Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cu^+ ce qui engendre un coût relativement élevé du traitement.

La photo-catalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée, son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photo-catalyseurs, l'oxyde de titane un semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse hétérogène, il présente une excellente performance photo-catalytiques grâce à de très bonnes propriétés d'absorption des photons et des réactifs, et qui donne par sa phase

Introduction générale

anatase des bons rendements photo-catalytiques. Cependant, il présente deux problèmes majeurs: sa bande interdite relativement grande (3,2 eV) ce qui rend sa gamme spectrale limitée dans la région UV d'une part, un fort taux de recombinaison des charges (électron/trou) d'autre part.

L'objectif de cette étude est de synthétiser un nouveau semi-conducteur qui a une efficacité photo-catalytique dans la région visible. Ce dernier est réalisé par trois métaux. L'efficacité de ce matériau (B-C-A-L) est vérifiée en comparaison avec un matériau de référence (TiO₂-P25) dans son application à la photo décoloration d'un colorant indigoïde (le carmin indigo) sous une lampe visible.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres, le premier chapitre présente une généralité sur les procédés d'oxydation avancée. Dans le deuxième chapitre nous avons donné le principe et les domaines d'applications de la photo-catalyse hétérogène. Le troisième chapitre étant expérimental, présente les résultats de l'application du matériau (B-C-A-L) et (B-C-A) dans la photo-décoloration d'un colorant indigoïde sous la lumière visible

En fin, une conclusion générale, dans laquelle est résumé l'essentiel de nos résultats.

I. Introduction

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques et inorganique toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (**HO[•]**), à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des **HO[•]** [1].

Les radicaux libres **HO[•]** et leur base conjuguée **O₂^{•-}** sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles libres. Les différents avantages et inconvénients des POA peuvent être résumés dans le tableau I-1.

Tableau I. 1: Les principaux avantages et inconvénients des POA.

Avantages	Inconvénients
Production in situ de radicaux réactifs	Procédés émergents
Pas ou peu de produits chimiques utilisés	Problèmes économiques
Minéralisation des polluants	Contraintes techniques
Pas de production de boues	Non adapté au traitement de grands volumes
Dégradation rapide	

Les POA sont utilisés :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple) ;
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes ;
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO) ;

- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L)

L'objectif de la plupart des POA est la production des radicaux hydroxyles dans l'eau, par exemple le radical **HO•** est capable d'oxyder les composés organiques à une vitesse 10^9 plus grande que celle de l'ozone [2].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ne pas induire de pollution secondaire
- non toxiques
- non corrosifs pour les équipements
- être le plus rentable possible
- être relativement simple à manipuler

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (**Eq I-1**): c'est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor (**tableau I-2**). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.

Tableau I. 2: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.

Oxydant	Pouvoir oxydant, $E^\circ(\text{NHE}), \text{V}$
$2\text{OF}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{HF}$	3,29
$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23



La souplesse d'utilisation des procédés d'oxydation avancés (POA) est liée à la possibilité de générer le radical **HO•** par différentes techniques (**Figure I-1**) [3].

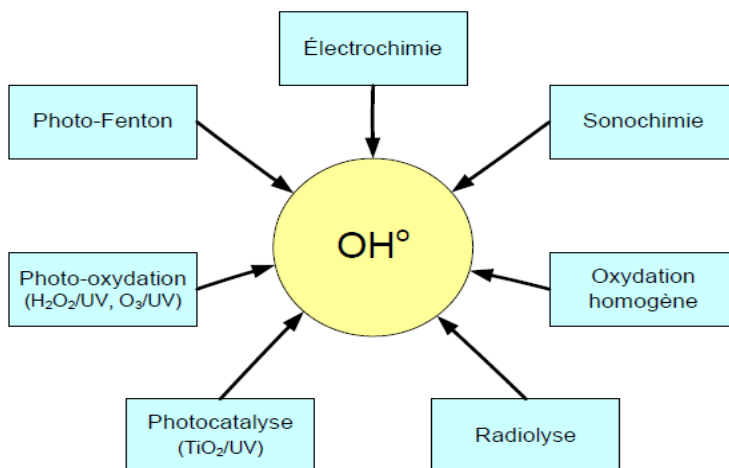


Figure I. 1: Principaux processus d'oxydation avancée

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des HO^\bullet par des composés organiques et/ou inorganiques.

I. 1 Génération des radicaux hydroxyles

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles, le tableau I-3 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques et non photochimique.

Tableau I- 3: Différents procédés d'oxydation

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ H_2O
Procédé Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photo catalyse hétérogène
Electro Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O)

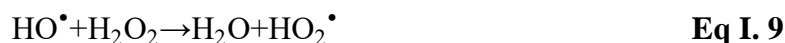
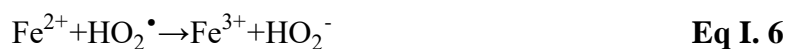
I. 2 Les principaux procédés d'oxydations avancée

I. 2. 1 Procédé fenton

A. PROCEDE DE FENTON

En 1894, M^r Henry John Horst-man Fenton a découvert spontanément un procédé d'oxydation simple, en mettant une solution de peroxyde d'hydrogène contenant des ions ferreux pour provoquer l'oxydation d'un acide tartrique. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss ont prouvé qu'une espèce très puissante est le responsable de cette oxydation c'est le radical hydroxyle.

La réaction de Fenton se déroule comme suit [4]:



Trois paramètres influencent principalement sur les réactions de Fenton: le pH, la température, les concentrations de Fe^{2+} et H_2O_2 et la concentration initiale de polluant.

B. PROCEDE DE PHOTO-FENTON

Le réactif Fenton est un processus qui génère les radicaux hydroxyles. Cependant, dans le but d'augmenter le taux de production de ces derniers et recycler le Fe(II) par réduction du Fe(III) les spécialistes ont associé les radiations lumineuses UV à la réaction de Fenton selon un mécanisme réactionnel de trois réactions [4]:



L'efficacité de ce traitement dépend à la fois de la concentration des ions Fe^{3+} et celle de H_2O_2 ainsi que de l'intensité lumineuse [5].

I. 2. 2 Procédé d'ozonation

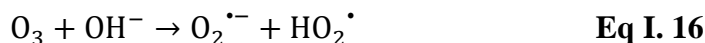
A) L'OZONATION SIMPLE

En 1839 M^r Schönbein a découvert le gaz d'ozone. Ce gaz instable se décompose en oxygène moléculaire. Cette décomposition peut être accélérée par l'augmentation de la température [6].

L'ozone est un réactif très puissant avec un potentiel redox de 2,07 V, il peut oxyder facilement de nombreux composés organiques et minéraux. Mais grâce à son instabilité, il doit être généré par un ozoneur sur site juste au moment de son utilisation par la réaction suivante [6]:



Pour l'ozone l'oxydation est faite selon un mécanisme réactionnel suivant [7]:



Le coût opératoire élevé est le premier inconvénient de l'application de ce système puisque il demande une consommation très importante d'énergie électrique [6].

B) La per-ozonation

Pour augmenter la production des radicaux hydroxyles les scientifiques ont essayé la combinaison du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone. L'oxydation de ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, selon la réaction qui suit [8].



Dans cette réaction il faut contrôler deux paramètres la température et le pH pour une bonne décomposition d'ozone hydroxyles radicalaires.

C) LA PHOTO-PER-OZONATION

Dans ce procédé, l'ozonation est combinée à la fois par le peroxyde d'hydrogène et les irradiations UV pour assurer une rapide et grande génération des radicaux hydroxyles. Cette réaction nécessite un pH neutre pour produire ces radicaux [7]. Les radiations UV sont utilisées pour photolyser à la fois l'ozone et H_2O_2 à un pH neutre [9].

I. 2. 3 Procédé de la photolyse

A. LA PHOTOLYSE

La photolyse consiste en l'irradiation de la solution aqueuse contenant la molécule organique par une intensité lumineuse de longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance de la molécule [10]. Dans le cas de la photolyse de l'eau la longueur d'onde demandée, est courte environ le 190nm, pour produire les $\text{OH}\cdot$. Ce processus non seulement utilisé pour oxyder l'eau mais encore avec le peroxyde et l'ozone [6].

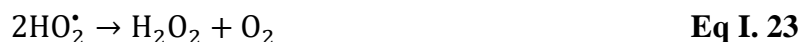
B. LA PHOTOLYSE H_2O_2

Pour améliorer le rendement d'un traitement par la photolyse, certains auteurs ont proposés l'ajout du peroxyde d'hydrogène à la solution aqueuse, puis la solution subite des radiations UV, c'est la photolyse combinée [10].

La décomposition du peroxyde, nécessite des radiations de longueur d'onde dans le domaine de l'UVC (254nm) et l'UVA (365nm), selon la réaction suivante [11]:



Cette réaction initie un mécanisme radicalaire des réactions qui s'ensuivent [10]:



Dans ce procédé faut contrôler le pH pour éviter la formation des précipités. Ainsi y a deux conditions qui conduisent à la croissance d'oxydation du peroxyde c'est sa concentration initiale quelle doit être suffisante et l'intensité de la lumière [10].

C. LA PHOTOLYSE DE L'OZONE O₃

Le procédé photolyse de l'ozone est plus complexe que le procédé d'ozonation simple, ainsi qu'il est plus efficace grâce aux radiations ultra-violettes qui aident à générer les radicaux hydroxyles par des quantités plus importantes, selon les réactions suivantes:



La production des radicaux hydroxyles par la photolyse d'ozone dépend en premier la décomposition de l'ozone et de peroxyde d'hydrogène sous la lumière ultra-violet.

I. 2. 4 Procédé Photocatalytique

A) .PROCEDES PHOTOCATALYTIQUES EN PHASE HOMOGENE

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants O₃ et H₂O₂ et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles

B) PROCEDE PHOTO CATALYTIQUE EN PHASE HETEROGENE

La photo-catalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO₂), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC

II. Introduction

La photo-catalyse hétérogène est une technique de traitement assez efficace qui se positionne comme une alternative aux techniques classiques. En effet, elle a l'avantage d'être relativement peu coûteuse et basée sur la photo-excitation d'un catalyseur solide (semi-conducteur) par le rayonnement solaire ou artificiel afin de produire des espèces radicalaires non sélectives. L'utilisation d'une source d'énergie solaire rentable et économique pour conduire à des réactions photochimiques constitue un enjeu majeur en vue d'une gestion autonome, de la non-présence d'une source de pollution extérieure et de la stratégie du développement durable. Cependant, les catalyseurs les plus couramment utilisés tels que le ZnO et le TiO₂, développent des rendements d'efficacité élevés mais sous la lumière UV ce qui limite l'usage de l'énergie solaire dont le développement d'un procédé industrialisable. Par ailleurs, ce dernier ne représente que 5%, soit 50 Wm⁻² du flux solaire total disponible reçu à la surface de la Terre dans les conditions d'ensoleillement les plus favorables. Or le rayonnement visible représentant près de 40 % de la ressource solaire engendrerait des gains importants au niveau des performances photo-catalytiques des catalyseurs. Cependant, ces deux photo-catalyseurs sont moins efficaces sous la lumière visible, de plus ils présentent l'inconvénient de les séparer difficilement par simple décantation ou simple filtration. Dès lors des recherches intensives sont donc consacrées au développement de nouveaux catalyseurs innovants, photosensibles sur un domaine plus large, afin d'exploiter un grand nombre de photons issus du domaine du visible. Le dopage des catalyseurs est une solution envisageable [12].

On présentera dans ce chapitre les principes de la photo catalyse, les matériaux utilisés et plus particulièrement le dioxyde de titane, ainsi que les applications actuellement développées avec ce photo catalyseur.

II. 1 Principes de La photo-catalyse hétérogène

Dans les procédés photo-catalytiques, l'activation du catalyseur se fait par le biais d'une source lumineuse. Lorsque le semi-conducteur est irradié avec une source lumineuse adéquate, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap permet d'effectuer un transfert d'électron entre les deux bandes et ainsi de former une paire électron/trou (e^-/h^+). La durée de vie de ces paires e^-/h^+ est suffisamment longue pour former un système d'oxydoréduction et permettre la capture des e^- par des accepteurs d'électrons et le remplissage des h^+ par des donneurs d'électrons. Les radicaux générés permettent ainsi la

dégradation d'une large gamme de polluants notamment les Composés Organiques Volatils (COV) [13].

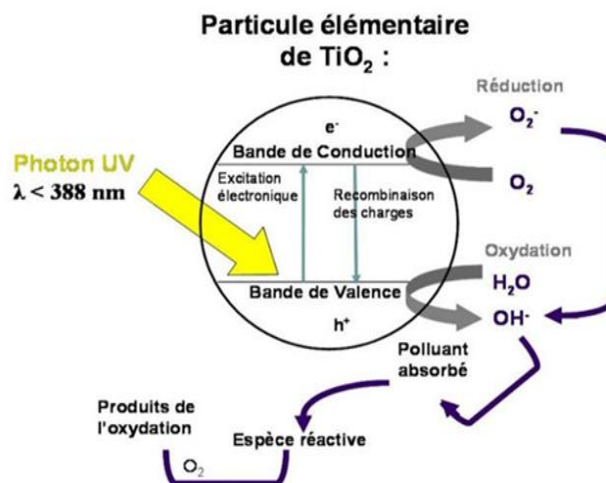


Figure II 1 Principe de la photo-catalyse hétérogène avec semi-conducteur.

La photo-catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo-catalytique peut être divisé en cinq étapes:

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée;
4. désorption des produits;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur

La réaction nécessite des photons de forte énergie, supérieure au gap du TiO_2 , c'est-à-dire une longueur d'onde correspondant à l'ultra-violet (UV). Les UV de type C sont les plus énergétiques et de plus ils sont germicides [14]. Quand l'énergie d'irradiation ($h\nu$) égale ou dépasse l'énergie du semi-conducteur (*par exemple*: 3.2 eV dans le cas d'anatase), les électrons (e^-_{cb}) passent de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière des trous (h^+_{vb}) selon l'équation II.1 :



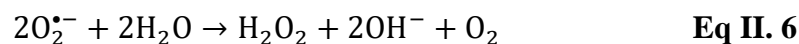
Les trous photo-générés qui échappent à la recombinaison directe (Eq II. 2) atteignent la surface de TiO₂ et réagissent avec la surface des groupes hydroxyles adsorbés ou de l'eau pour former les radicaux adsorbés OH[•]_{ads}. Les radicaux OH[•] qui sont produits à la surface du semi-conducteur quittent la surface vers la solution pour former OH[•] libre comme montré dans le mécanisme réactionnel suivant [15] :



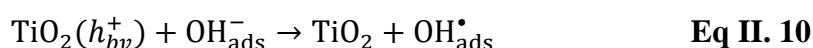
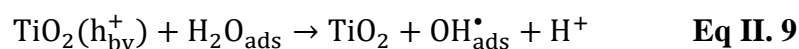
Les électrons de la bande de conduction vont réduire l'oxygène dissous avec formation du radical superoxyde O₂⁻. L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert qui suit :



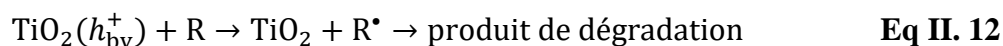
Le radical superoxyde O₂⁻ peut réagir avec H₂O pour donner, OH⁻ et O₂ et la photo-catalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH[•] selon les réactions suivantes:



Pour les h⁺(trous positifs) vont réagir avec H₂O ou OH⁻ adsorbés, donnant ainsi un radical OH[•], suivant les réactions suivantes [16]:



Oxydation directe:



II. 2 Les semi-conducteurs actifs en photo catalyse.

En raison de leur résistance à la photo corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photo catalyse. La stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photo catalyseur.

Les photo catalyseurs les plus étudiés sont TiO₂, ZnO et CdS. Des études pour l'application solaire s'intéressent malgré tout aux calogènes (CdS, CdSe) car ils possèdent de faibles bandes interdites. Malheureusement, ils se corrodent facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que Cd²⁺ en solution rend CdS inutilisable à des fins dépolluantes (Eq.II-13) [17].

De même, l'hématite (-Fe₂O₃), qui possède une bande de valence très oxydante (2,3 eV) Et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur (0V) [18], et ZnO pourraient être des Photo catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion (Eq. II-14). Ces réactions sont réactions de compétition et affaiblissent l'activité photo catalytique.



Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photo catalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût [19].

II. 3 Le dioxyde de titane

A) STRUCTURE CRISTALLINE ET STABILITE

L'oxyde de titane (TiO₂) est un pigment blanc obtenu directement à partir du minerai du titane. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les cosmétiques et les papiers. Le dioxyde de titane peut se présenter sous trois formes allotropiques cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite. La cellule cristalline unitaire, ainsi que les propriétés structurales des différentes phases cristallines. Seuls le rutile et l'anatase schématisées respectivement dans les (Figures II-2 et II-3) présentant une cellule unitaire tétragonale jouent un rôle dans les applications photo-catalytiques du TiO₂ [20]. Dans les conditions standards, la phase rutile est le polymorphe du TiO₂ le plus stable d'un point de vue thermodynamique, tandis que l'anatase est une forme métastable. Le passage de l'anatase au rutile commence à partir d'une température supérieure à 873 K[21].

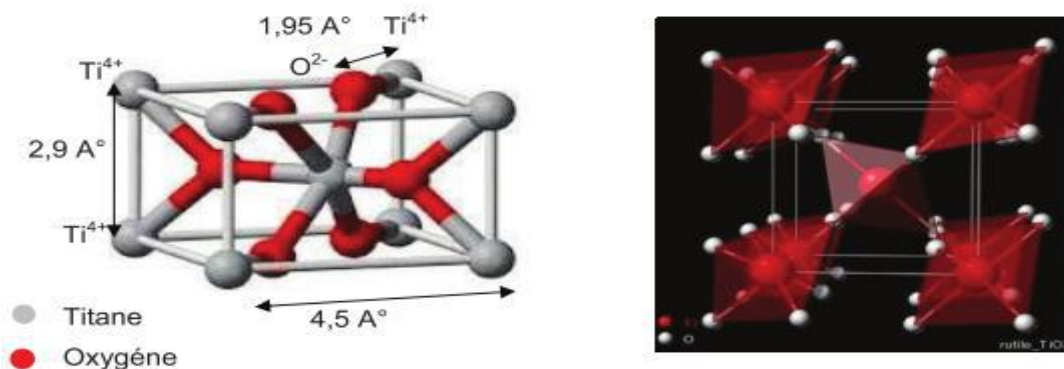


Figure II 2 Structure cristallographique du rutile.

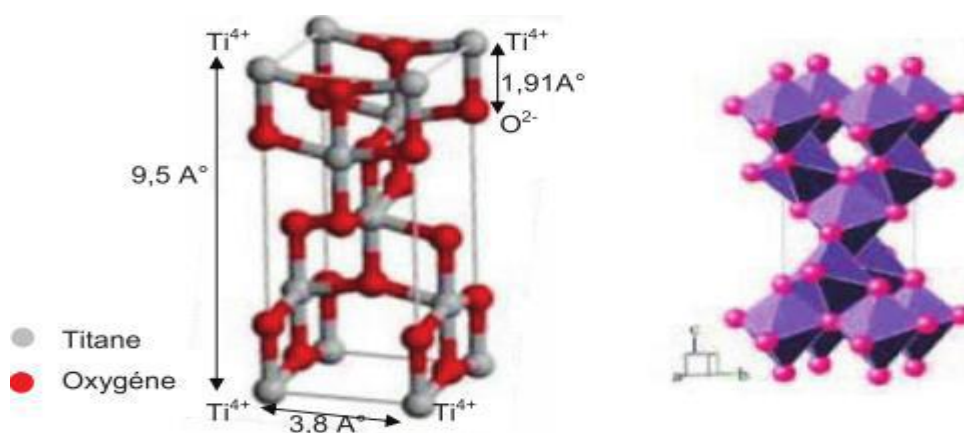


Figure II 3 Structure cristallographique de l'anatase.

B) APPLICATIONS DU DIOXYDE DE TITANE

Le TiO_2 est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, en plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photo catalyse, avec des approches innovantes et originales.

II. 4 Applications environnementales de la photo-catalyse hétérogène

II. 4. 1 DOMAINE D'APPLICATIONS DE LA PHOTO-CATALYSE

La photo-catalyse est utilisée dans une large gamme de produits commerciaux couvre un vaste domaine de recherche incluant particulièrement des applications dans le champ de l'environnement et de l'énergie. La Figure II-4 [22] illustre les nombreuses applications de la photo-catalyse [23, 24]. Parmi les différentes applications [22, 25], on se contentera ici d'en citer quelques-unes pour le traitement de l'air, de l'eau, ainsi que les surfaces autonettoyantes



Figure II 4 Domaine d'applications de la photo-catalyse hétérogène

II. 4. 2 TRAITEMENT DE L'EAU

La pollution de l'eau est due aux rejets agricoles (des pesticides, des engrais), aux rejets industriels ainsi qu'aux rejets domestiques. Il est évident que si l'on veut avoir une eau consommable,

Il faut la traiter de manière à obtenir les qualités nécessaires à son utilisation. Le traitement de l'eau se fait habituellement par des procédés tels que la filtration, la décantation, la stérilisation. On s'intéresse de plus en plus à la photo-catalyse comme procédé de traitement de l'eau car l'utilisation de l'énergie solaire en fait une solution économique et adéquate pour dégrader certains polluants organiques présents dans l'eau avec une attention particulière pour les polluants émergents [26].

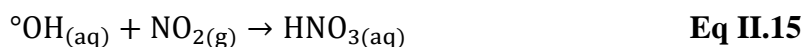
De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de colorants dans l'eau. Le bleu de méthylène est l'un des colorants de références pour analyser les performances photo catalytiques de TiO_2 , sous forme de poudres ou de films [27]

II. 4. 3 TRAITEMENT DE L'AIR

Les surfaces photo-catalytiques ont le potentiel d'agir contre une variété de polluants d'air émanant des odeurs, des composés organiques volatils (COV), le formaldéhyde, l'ammoniac et des substances gazeuses acides (NO_x , SO_x). Une variété de techniques est disponible qui décomposent ces polluants [28] Ces techniques de l'épuration de l'air se décomposent en deux familles :

- Les épurateurs d'air utilisés en intérieur, mobiles (unité autonome), fixes (plafonnier, console murale) ou couplés au réseau de ventilation (Chauffage, Ventilation et Conditionnement de l'air)
- Des matériaux dits « photo-actifs » utilisés pour le traitement de l'air intérieur ou extérieur (peintures de décoration, carrelages, revêtements de plaques ou de dalles, béton, ciments, enduits, céramiques, verres autonettoyants, peintures mais aussi bitumes)[29].

En interne, la photo-catalyse réagit sur les microorganismes sous l'effet bactériostatique ou bactéricide ainsi que sur la dégradation des certains COV. Alors qu'en extérieur la photo-catalyse permet la dégradation de polluants comme les dioxydes d'azote (Eq II.15).



II. 5 Les avantages de la photo catalyses.

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

III. Introduction

Lecarmin indigo (C.I), un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes. Le carmin indigo est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements (jeans) et d'autres denims bleus, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic [30]. Toutefois, le carmin indigo provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [31]. Il peut également causer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux et l'essoufflement [32].

Le carmin indigo (C.I) de formule brut $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ est un colorant anionique [3,3'-dioxo-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']-bi-indolylidene-5,5'-disulfonic acide sel de disodium], sa masse molaire est de 466,35 g/mole, il est soluble dans l'eau et très soluble dans l'éthanol. Il est sous forme poudre violacée en état solide.

La structure moléculaire et le spectre d'absorption UV-visible du Carmin Indigo est présenté dans la figure III-1.

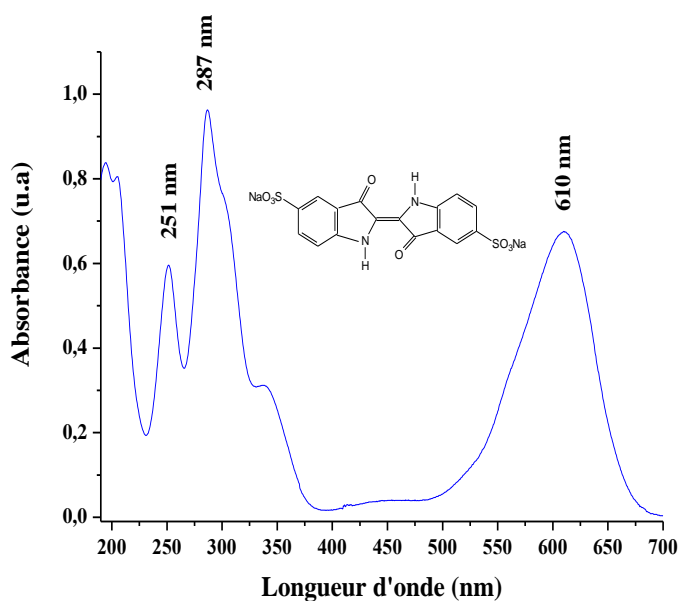


Figure III- 1: Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L.

La figure III-1 illustre le spectre du carmin Indigo obtenu à pH égal à 6,1, elle montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 610 nm. Il apparait deux autres bandes principales dans la région UV à 287 et 251 nm.

La source d'irradiation est assurée par une lampe en tungstène de 500 watts dont le spectre d'émission a été déterminé par un spectrophotomètre AvaSpec-2048 équipé par un

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration d'un colorant indigoïde

monochromateur asymétrique Czerny-Turner couplé à détecteur CCD avec 2048 pixels à l'Institut de la Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon en France (IRCELyon). La distance entre la lampe et le détecteur était de 10 cm. Le spectrophotomètre est connecté à un diaphragme (FOA-Inline) par la fibre optique (FC-UV-400-2) pour réduire l'intensité du flux lumineux reçu par le détecteur. La mesure est acquise par le logiciel Avasoft 7.0. Le maximum d'intensité d'irradiance mesurée est de $114.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à $659,9 \text{ nm}$. La distribution spectrale de la lampe est présentée dans la Figure III-2.

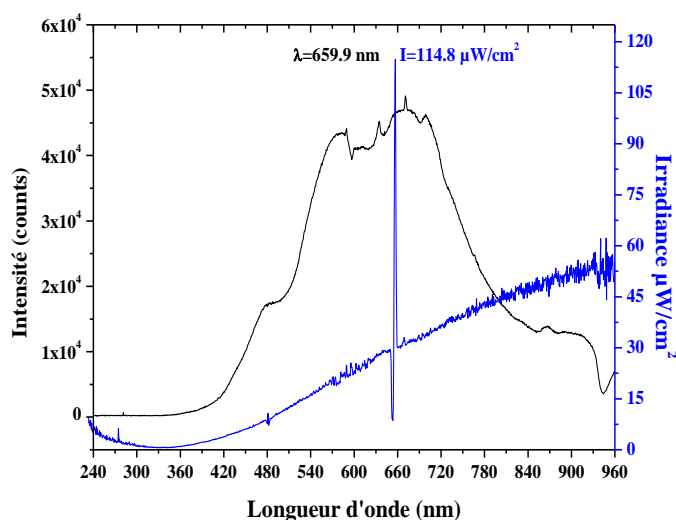


Figure III- 2: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM.

III.1 : Optimisation des paramètres de synthèse

III.1.1 : L'effet du rapport molaire A/(C+B)

A fin de déterminer l'effet de l'ajout de «A» sur l'efficacité photo catalytique, plusieurs matériaux ont été préparés à différents rapport molaire (0, 0,015, 0,030 0,060) L'efficacité photo catalytique a été évaluée avec 100 mg de chaque matériau dans 100 ml d'une solution de carmin indigo à $44\text{mg}/\text{L}$ à pH naturel 6,1. Le mélange a été mis sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour établir l'équilibre d'adsorption. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, le mélange a été irradié pendant 120 min par la lumière visible. Le matériau a été séparé par centrifugation pendant 30 min et le surnageant analysé à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000, le taux de photo-décoloration est calculé par la différence entre la concentration initiale et finale.

III.1.2 : Cinétique d'adsorption

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration d'un colorant indigoïde

La cinétique d'adsorption de colorant Carmin indigo par les matériaux B-C-A-L et B-C-A a été menée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 44 mg/L en Carmin Indigo à pH naturel 6,1 et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'ombre, des volumes d'environ 10 ml sont prélevés, à des intervalles de temps réguliers (10 min) pendant 2 heures puis centrifugées. Les concentrations à l'équilibre en colorants dont les surnageant sont analysées à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

III.1.3 L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel compris entre 6,1 et 6,5 dans des suspensions de rapport solide sur solution de 1 g/L en présence de B-C-A-L et B-C-A. La concentration en colorant carmin indigo varie entre 44 et 60 mg/L. après un temps d'équilibre de 30 minutes à l'ombre, les suspensions sont séparées par centrifugation et les concentrations à l'équilibre dont les surnageant sont analysées à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000. Une courbe d'étalonnage est utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

III.1.4 Cinétique de la photo-décoloration

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier la décoloration de colorant sous irradiation directe en absence du matériau. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250 ml avec 100 ml de solution de 5 mg/L en carmin indigo en absence de matériau à pH naturel 6,1 et à température ambiante de 27 °C. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 17 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 5 ml sont effectués chaque 10minute et analysé à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR4000.

L'étude de la cinétique de la photo-décoloration de carmin indigo en présence des deux matériaux avec un rapport solide sur solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse à différente concentration en colorant comprise entre 44 et 60 mg/L et à un pH naturel compris entre 6,1 et 6,5 à température ambiante de 27°C.

Des prélèvements d'environ 10 ml sont effectués à différents temps de contact.

Les solutions sont séparées par centrifugation à 3000 tr/min pendant 20 min et les surnageant sont analysés à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR4000.

III.1.5 Etude de réutilisation de photo catalyseur

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo-décoloration d'un colorant indigoïde

Les expériences de réutilisation de B-C-A-L dans la photo-décoloration de carmin indigo ont été effectuées avec une concentration initiale de carmin indigo de 44 mg/L, à un pH de 6,1, et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Après décoloration totale obtenue après 30 min sous irradiation de la lumière visible, le photo-catalyseur séparé par centrifugation, séché à 110°C pendant deux heures, et sans qu'il soit broyé, a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 44 mg/L de carmin indigo dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de quatre fois.

III.1.6 Etablissement de la courbe d'étalonnage

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C \quad (\text{Eq. III-1})$$

Avec,

Abs : absorbance à une longueur d'onde λ ,

ε : Coefficient d'extinction molaire du soluté ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et du trajet optique,

ℓ : trajet optique ou bien l'épaisseur de la cellule (cm),

C : concentration molaire ou massique de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou (mg/L)

La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions :

-La lumière doit être monochromatique (une source monochromatique émet un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde précise).

-La concentration des solutions doit être faible,

-Les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

La courbe d'étalonnage pour le Carmin Indigo à $\lambda_{\text{max}}=610 \text{ nm}$ est représentée sur la

Figure III-3.

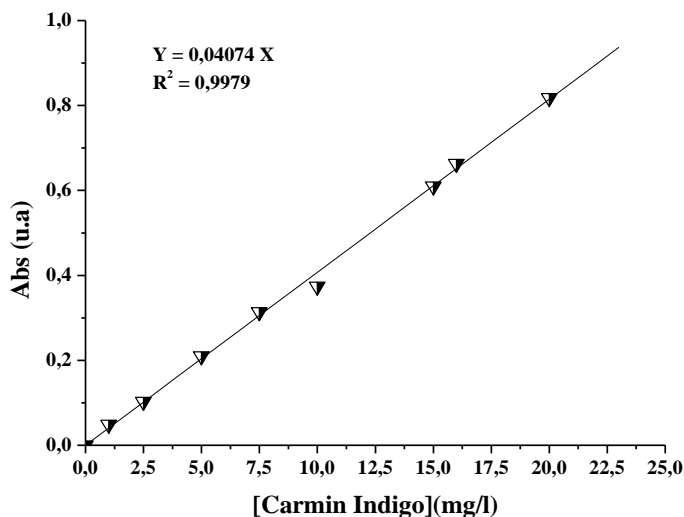


Figure III- 3: Courbes d'étalonnages obtenues par spectrophotométrie visible à $\lambda_{\max}=610$ nm.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 L'effet du rapport molaire A/(C+B)

L'efficacité photo-catalytique des matériaux préparés en fonction du rapport molaire est tracée sous forme d'histogramme dans la figure III-4. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité photo catalytique a été obtenue pour le matériau dont le rapport molaire de A/(C+B) est égale à 0,030. En effet, des taux de photo-décoloration de 20,66, 67,80, 100, et 70,26% ont été obtenus avec B-C-A-L à différent rapport molaire: 0, 0,015, 0,030, 0,060 respectivement.

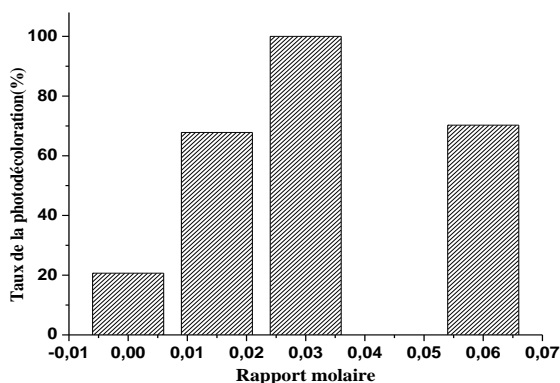


Figure III- 4: Effet de rapport molaire A/(C+B) sur le taux de la photo-décoloration de C I à 44 mg/L.

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration d'un colorant indigoïde

A cet effet, la suite de l'étude de l'application a été réalisée avec le matériau B-C-A-L ayant un rapport molaire de 0,033%. Avec B, C, et A se sont des métaux, et L: support amorphe.

III.2.2 Cinétique d'adsorption

a. Détermination du temps d'équilibre

Les résultats de la cinétique d'adsorption de carmin indigo par les deux B-C-A-L et B-C-A sont tracés sous forme de courbes et présentés dans la figure III-5. A partir des tracés, on peut observer que l'adsorption du colorant par les deux matériaux est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont rapides. Par ailleurs, La quantité maximale du colorant adsorbée par le B-C-A-L est de 30,73 mg/g, par contre, cette capacité est de 58,72 mg/g pour le B-C-A respectivement pour une concentration initiale en colorant de 67mg/L. Cette valeur est plus que deux fois supérieure à celle obtenu avec B-C-A-L peut être due à la différence entre les surfaces des deux matériaux.

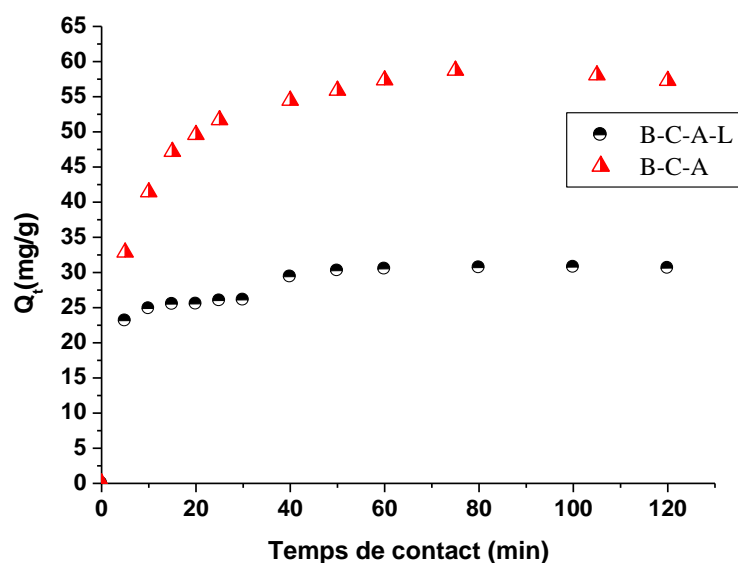


Figure III- 5: Cinétique d'adsorption du carmin indigo par B-C-A-L et B-C-A.

b.) Modèles Cinétiques

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz à un solide. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas et ce à cause de la taille des molécules de soluté. La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques.

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration d'un colorant indigoïde

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second ordre. Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren [33] est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq. III- 2})$$

En intégrant l'équation III- 2 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'équation :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (\text{Eq. III- 3})$$

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse de l'adsorbant à la saturation en monocouche et à l'instant t respectivement ; k_1 (min^{-1}) la constante cinétique d'adsorption du premier ordre et t (min) le temps de contact.

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [34, 35] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. III- 4})$$

Après intégration de l'équation III-4 on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq. III- 5})$$

Le tracé de t/Qt en fonction du temps donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonné à l'origine $1/k_2 Q_e^2$.

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) du soluté à l'équilibre et à l'instant t respectivement, k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) le temps de contact.

Les tracés des résultats d'adsorption de Carmin Indigo par les deux matériaux selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-6 et 7.

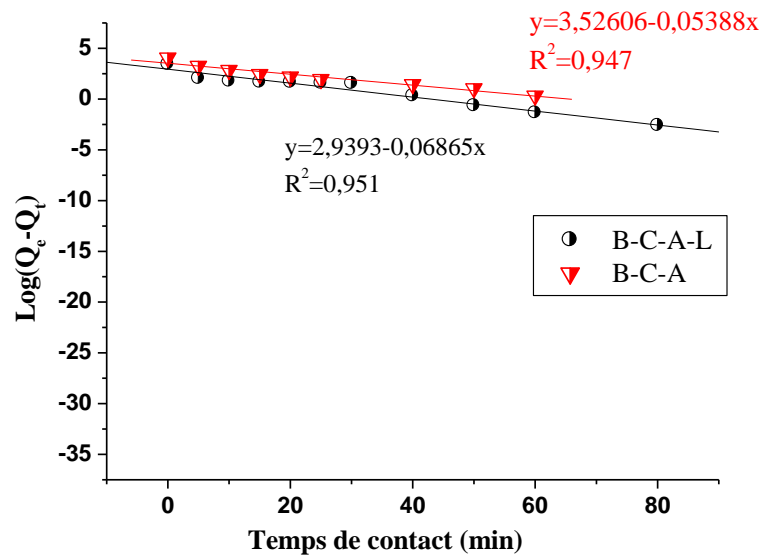


Figure III- 6: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du carmin Indigo par B-C-A-L et B-C-A.

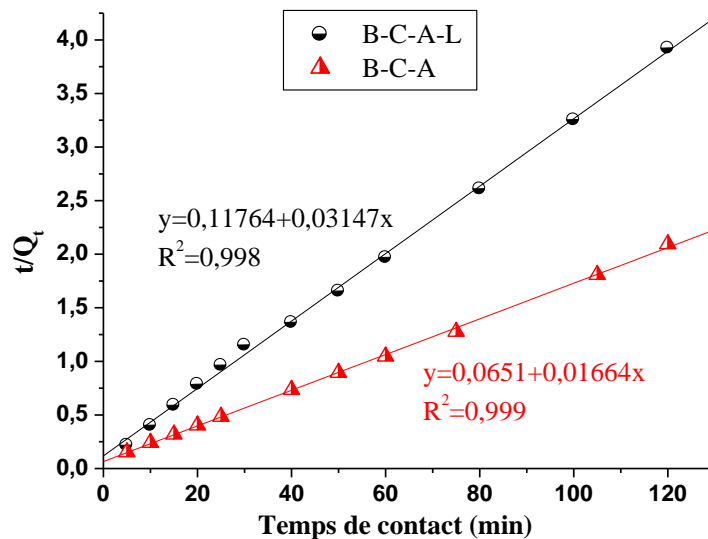


Figure III- 7: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du carmin Indigo par B-C-A-L et B-C-A.

Les paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminés à partir des équations des tracés et sont regroupés dans le tableau III-1.

A partir des valeurs des coefficients de corrélation, on peut dire que les résultats de la cinétique d'adsorption sont plus en adéquation avec le modèle du pseudo second ordre

**Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration
d'un colorant indigoïde**

qu'avec du pseudo premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation R^2 du pseudo second ordre sont largement supérieurs à 0,99, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique de Carmin Indigo déterminées par le modèle pseudo second ordre sont proches des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo premier ordre sont différentes. Par ailleurs, la capacité d'adsorption de B-C-A vis-à-vis le Carmin Indigo est supérieure à celle de B-C-A-L.

Tableau III- 1: Les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Carmin Indigo par B-C-A-L et B-C-A.

Matériaux	Qe, exp(mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		K(min ¹)	Qe,the (mg/g)	R ²	k ₂ (min/(mg/g))	Qe,the (mg/g)	R ²
B-C-A-L	30,73	0,1517	18,90	0,951	0,0084	31,77	0,998
B-C-A	58,72	0,1241	33,99	0,947	0,2557	60,09	0,999

Qe,exp: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre

Qe,the: quantité théorique adsorbée à l'équilibre

La capacité d'adsorption du carmin indigo par le B-C-A est deux fois plus supérieure à celle du B-C-LV-A (Qe= 60,09 mg du carmin / g de B-C-A et Qe= 31,77mg du carmin /g de B-C-A-L).

c. Isotherme d'adsorption

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante représente l'isotherme d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

Modèle de Langmuir

Par analogie cette isotherme est appliquée à l'adsorption des solutés en phase liquide et qui peut être présentée par l'équation suivante:

$$\frac{x}{m} = Q_{\max} \left(\frac{b.C_e}{1+b.C_e} \right) \quad \text{(Eq. III- 6)}$$

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration d'un colorant indigoïde

Q_{\max} et b constantes spécifiques pour chaque adsorbant et chaque substance adsorbée.

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire du modèle selon l'équation:

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_{\max}b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{(Eq. III- 7)}$$

Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Eq. III- 8)}$$

$\frac{x}{m}$: Quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide;

C_e : concentration la substance à l'équilibre;

K et n : constante à une température donnée.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n}\log C_e + \log K \quad \text{(Eq. III- 9)}$$

Les résultats d'adsorption du carmin indigo par les deux matériaux B-C-A-L et B-C-A tracés dans la figure III-8, il en ressort que les tracés suivent une isotherme du type 1 C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats. Les isothermes linéarisées selon les deux modèles sont présentées dans les figures III-9 et 10.

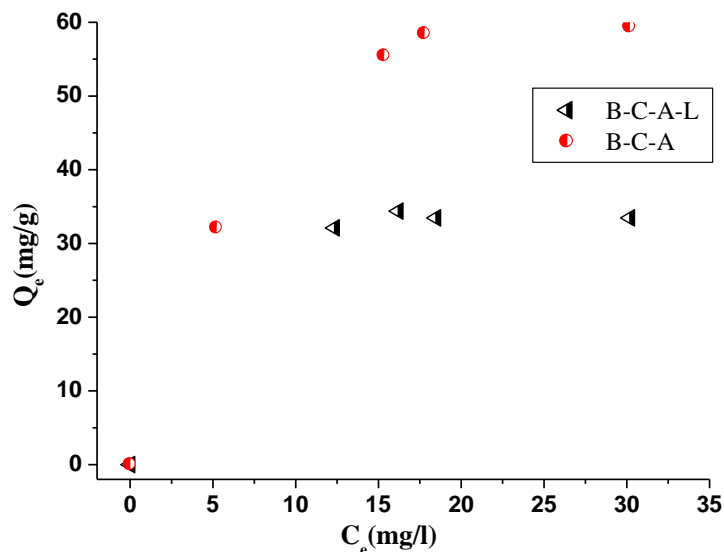


Figure III- 8: Isotherme d'adsorption du carmin indigo par B-C-A-L et B-C-A.

A partir des coefficients de corrélations qui sont supérieurs à 0,96, on peut dire que les résultats expérimentaux suivent le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

Ainsi, les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III-2.

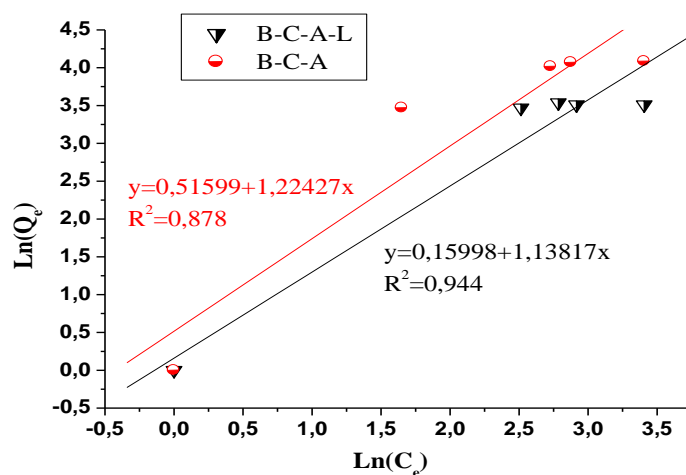


Figure III- 9: Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du carmin Indigo par B-C-A-L et B-C-A.

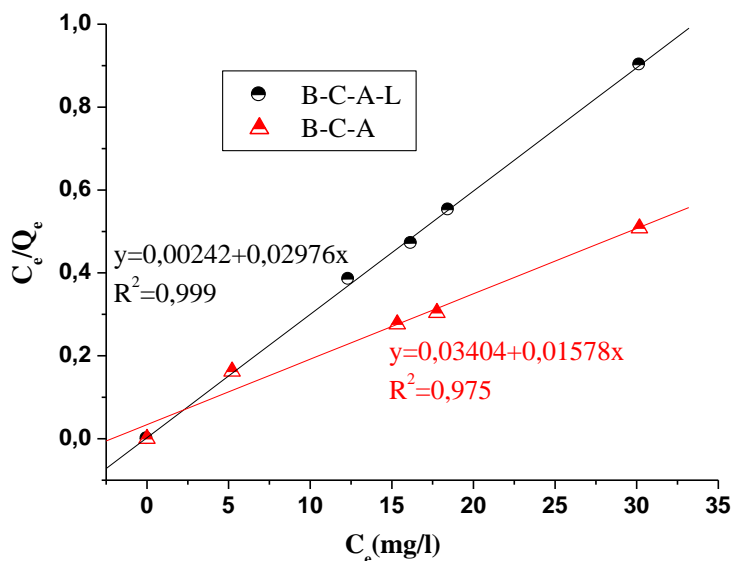


Figure III- 10: Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du carmin Indigo par B-C-A-L et B-C-A.

Tableau III- 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du carmin indigo par B-C-A-L et B-C-A.

Matériaux	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	N	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
B-C-A-L	0,8786	1,17	0,944	12,2975	33,60	0,999
B-C-A	0,8168	1,67	0,878	6,5207	63,37	0,975

Les constatations faites à partir des graphes de la figure III-9 et III-10 révèlent que les résultats d'élimination de carmin indigo par les deux matériaux B-C-A-L et B-C-A sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,96$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

Il en ressort également du tableau III-2 que la capacité d'adsorption de B-C-A vis-à-vis le colorant est deux fois supérieure à celle de B-C-A-L.

III.2.3 Aspect cinétique de la photo-décoloration de carmin indigo

III.2.3.1 Cinétique de la photo-décoloration

III.2.3.1.a Etude de l'effet de l'absence du matériau

La cinétique de la photo-décoloration du carmin indigo par photolyse direct pendant 180 minutes (en absence du matériau) est présentée dans la figure III-11. Il apparaît à partir du graphe de cette figure que le carmin indigo résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration de 19,67% a été obtenu après 90 minutes d'irradiation sous la lampe visible. Ce faible taux de décoloration est resté inchangé même après 180 minutes.

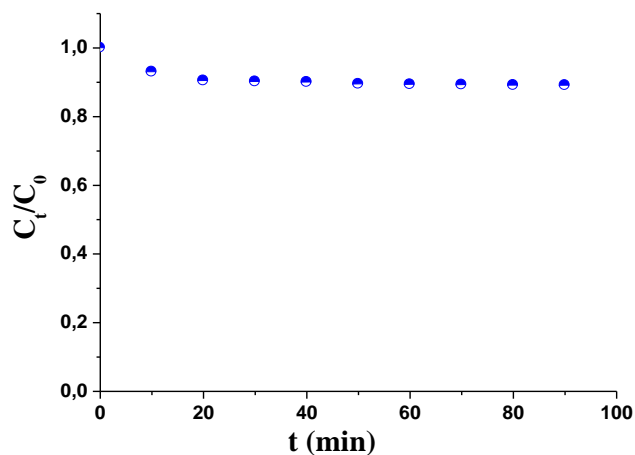
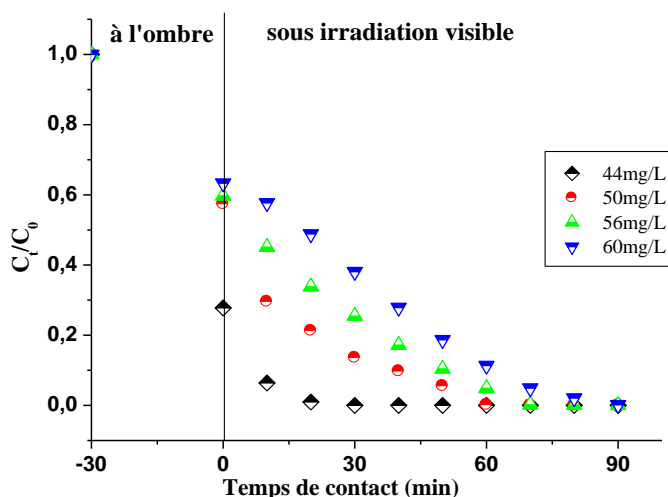


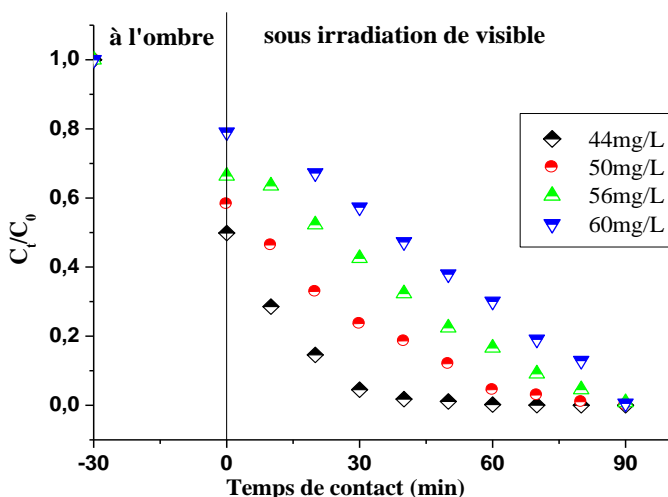
Figure III- 11: Cinétique de la photo-décoloration de carmin indigo en absence de matériau: ($C_{i(CI)}= 5 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$, sous la lampe visible)

III.2.3.1.b Etude de l'effet de présence du matériau

La cinétique de dégradation photo catalytique du carmin indigo à différentes concentrations par B-C-A-L et B-C-A, montre l'efficacité de l'irradiation du colorant en présence du matériau. Les figures III-12et 13 présentent le tracé de $C_0/C_t= f(t)$ à différentes concentrations respectivement pour B-C-A-L et B-C-A. Les courbes montrent que le B-C-A-L décolore plus rapide qu'avec le B-C-A.



**Figure III- 12: Cinétique de dégradation photo catalytique du carmin indigo par
B-C-A-L à différentes concentrations.**



**Figure III- 13: Cinétique de dégradation photo catalytique du carmin indigo par
B-C-A à différentes concentrations.**

En récapitulatif, l'efficacité des deux matériaux par rapport à TiO₂-P25a été comparée et tracée sous forme d'histogramme dans la figure III-14 et ce dans le cas d'une concentration en carmin indigo de 44 mg/L et un rapport solide sur solution de 1 g/L, il en ressort qu'un taux de 100 % a été obtenu durant 30 min en présence de B-C-A-L, alors que en présence de TiO₂-P25, un taux de 29,52% a été obtenu et ce même après 120 min d'irradiation.

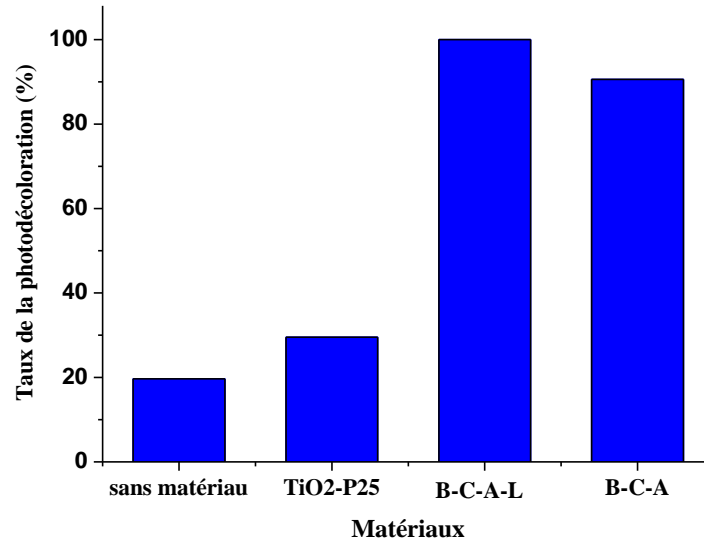


Figure III- 14: Récapitulatif des résultats de photo-décoloration de carmin indigo après 30 min d'irradiation en présence de B-C-A-L et B-C-A ($[C_i]= 44\text{mg/L}$).

III.2.3.2 Modélisation de la cinétique de photo-dégradation

Selon plusieurs travaux [36, 37], La vitesse de la cinétique photo catalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dc}{dt} = K_{app}C \quad (\text{Eq. III- 10})$$

D'où, K_{app} (min^{-1}) Constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation III-10 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_{i,cor}$ à $t=0$).

$$\text{Ln} \left(\frac{C_{i,cor}}{C_t} \right) = K_{app}t \quad (\text{Eq. III- 11})$$

Le tableau III-3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales V_0 à différentes concentrations initiales de carmine indigo.

On constate que la vitesse de concentration initial est proportionnelle à la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,950 dont l'intervalle de concentration initial (de 44 à 60 mg/L).

**Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration
d'un colorant indigoïde**

Tableau III- 3: L'effet de la concentration initiale de carmin indigo et de matériau sur la cinétique de la photo-décoloration.

Matériau	[C.I] _i (mg/L)	[C.I] _{icor} (mg/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²	V ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
B-C-A-L	44	12,3530	0,058	0,993	0,7164
	50	18,1840	0,046	0,984	0,8364
	56	25,4707	0,035	0,980	0,8914
	60	28,1986	0,032	0,934	0,9023
B-C-A	44	5,2132	0,088	0,982	0,4587
	50	15,3359	0,037	0,994	0,5674
	56	17,7672	0,032	0,913	0,5685
	60	30,1718	0,018	0,918	0,5430

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photo-catalytique hétérogène [36-38]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés:

$$V_0 = K_{app} C_{i, cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i, cor}}{1 + K_{ads} C_{i, cor}} \quad (\text{Eq. III-12})$$

Avec:

V₀: la vitesse initiale de dégradation (mg/L min);

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

K_{ads}: la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L/mg;

C₀: la concentration initiale de la solution (mg/L).

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photo-catalytique de solution de carmin indigo pour les deux matériaux est tracé sous forme de graphe sur la figure III-15, L'allure des courbes tracées suit belle et bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood, cette allure ressemble à l'isotherme de type I.

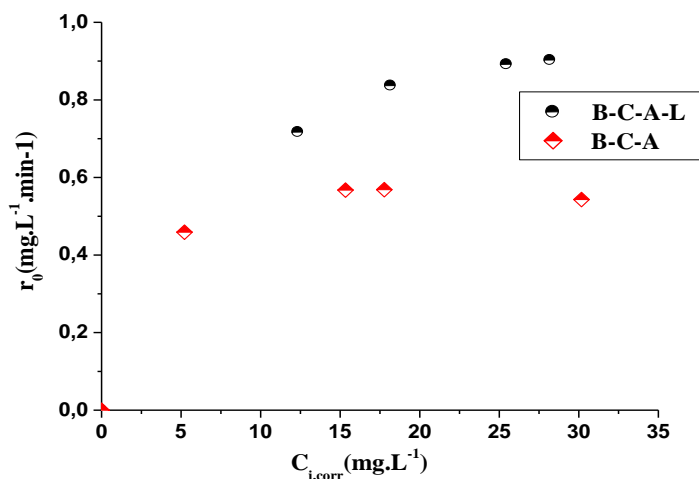


Figure III- 15: Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de décoloration photo-catalytique de carmin indigo par B-C-LV-A et B-C-A.

La détermination des paramètres du modèle Langmuir-Hinshelwood est réalisée par le tracé de la forme linéarisée de ce modèle dont l'équation peut s'écrire:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} * \frac{1}{C_0} \quad \text{Eq. III. 13}$$

Le tracé donc de l'inverse de la vitesse initial $1/v_0$ en fonction de l'inverse de la concentration initiale $1/C_0$ est présenté dans la figure III-16, Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/V_0$ et $1/C_0$.

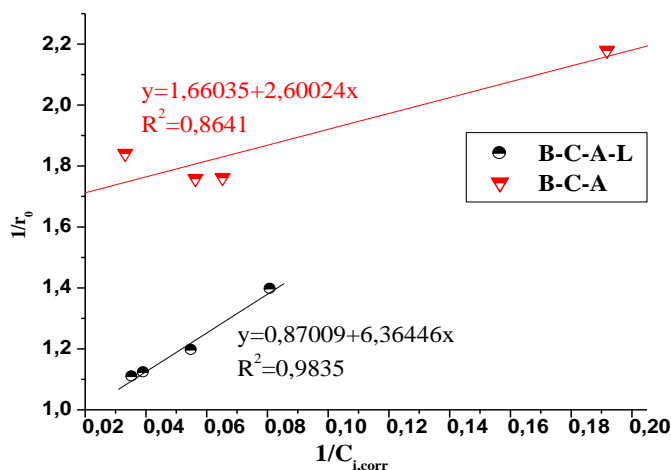


Figure III- 16: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood linéarisé appliqué aux résultats de la photo-décoloration de Carmine Indigo par B-C-A-L et B-C-A sous la lampe visible

Chapitre III: Application d'un matériau synthétisé à la photo décoloration d'un colorant indigoïde

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-4. Les valeurs de K_{L-H} sont $1,1493 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour B-C-A-L et $0,6022 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour B-C-A.

Tableau III- 4: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration du carmin indigo par les deux matériaux sous l'irradiation visible.

Matériaux	$k_{LH} (\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1})$	$K_{ads} (\text{L mg}^{-1})$	R^2
B-C-A-L	1,1493	0,1367	0,9835
B-C-A	0,6022	0,6385	0,8641

La première observation faite est que la valeur de la constante K_{L-H} est nettement supérieure à celle de K_{ads} . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, Lin et al, [39] supposent que cette augmentation de K_{L-H} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [40,41], la réaction de photo-dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

III.2.3.3 : L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur

La stabilité de B-C-A-L comme photo-catalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après cinq cycles (Figure III-17). Le photo-catalyseur présente une bonne efficacité photo catalytique, et stable même après cinq utilisations. En effet, le taux de la photo-décoloration est de 100, 95,53, 92,45, 89,32 % après 30 minutes d'irradiation dans quatre cycle.

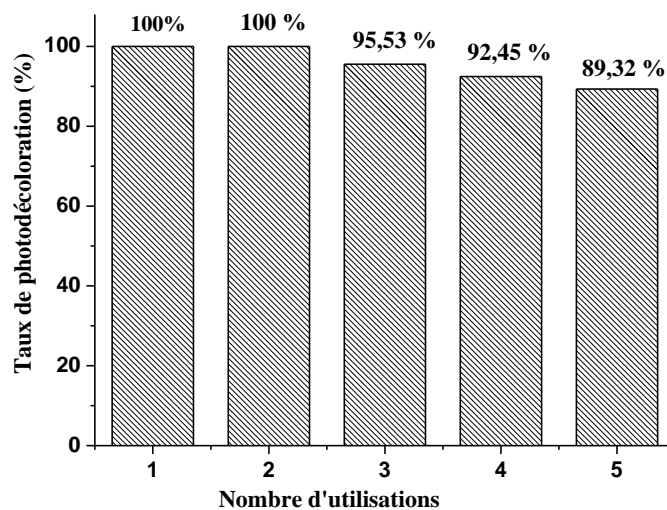


Figure III- 17: Etude de la stabilité de B-C-A-L dans la décoloration photo-catalytique du carmin indigo après cinq utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 44$ mg/L, pH = 6,1, rapport solide/solution = 1g/L).

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux résiduaires chargées en colorants par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photo catalyse hétérogène, cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse, vu que les colorants sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui a révélé par sa phase anatase une efficacité de la photo catalyse hétérogène par rapport à d'autres procédés d'oxydation avancés sans avoir recours à aucun oxydant. Cependant, son utilisation présente deux problèmes majeurs, le premier; la vitesse de la recombinaison des paires e^- /trous est très rapide, le second; il n'absorbe que dans la région UV à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm (sa largeur de bande interdite est de 3,2 eV). Cette gamme de longueur d'onde ne représente qu'environ 3 à 5% du spectre solaire et il possède donc une activité photo-catalytique faible voire nulle dans la région du visible.

L'objectif de cette étude, est la synthèse d'un semi-conducteur ayant une activité photo catalytique dans le domaine du visible, et appliqué dans la dégradation d'un polluant organique (carmin indigo) qui est un colorant cationique. La synthèse de ce matériau a été réalisée par la méthode solvo thermal en utilisant trois métaux déposés sur un support L. Cette préparation a été réalisée en absence et en présence de L, et avec différents rapport molaire de A/(C+B). L'étude de l'effet de L sur l'efficacité photo-catalytique a été réalisée avec le matériau ayant un rapport molaire optimum. Ce matériau a révélé une efficacité photo catalytique dans le domaine de la photo catalyse hétérogène par rapport à d'autres procédés de POA sans avoir recours à aucun oxydant.

Les résultats de l'étude de l'effet du rapport molaire de A/(C+B) (0, 0,015, 0,030, 0,060) sur la photo décoloration montrent une meilleure décoloration photo catalytique obtenue avec un rapport de 0,030.

Dans ce travail l'étude de l'efficacité photo-catalytique sous la lumière visible a été menée en comparaison deux matériaux B-C-A-L et B-C-A avec l'oxyde de titane commercial le TiO₂-P25.

Tout d'abord, les résultats de l'étude cinétique d'adsorption de carmin indigo par les deux matériaux (B-C-A-L et B-C-A) ont révélés une cinétique d'adsorption rapide. En effet, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes. Par ailleurs, les résultats ont été modélisés selon les deux modèles fréquemment utilisés et ils montrent que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est en adéquation avec les deux matériaux. Cependant, la capacité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis le carmin indigo d'environ 58,72mg/gobtenue avec B-C-A est supérieur à celle obtenue avec B-C-A-L (30,73 mg/g).

Les résultats des isothermes d'adsorption avec les des deux matériaux sont de type I, et la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

Dans l'étude de la photo-décoloration de carmin indigo (CI), en absence du matériau, il apparait que le carmin indigo résiste mieux aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-décoloration d'environ 19% a été obtenu pour une concentration de 44 mg/L après 120 minutes d'irradiation sous la lampe visible. Alors que la présence du matériau, révèle la photo-décoloration de carmin indigo d'une concentration de 44 mg/L après 30 et 80 minutes pour B-C-A-L et B-C-A respectivement.

Le matériau B-C-A-L a montré une stabilité photo catalytique testée dans la décoloration de carmin indigo sous l'irradiation de la lumière visible après cinq (05) utilisations avec un taux de décoloration inchangé de 89,32 %.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le matériau préparé (B-C-A-L) a montré une activité photo-catalytique efficace sous la lumière visible dans la décoloration de carmin indigo meilleure que celle de B-C-A et TiO₂-P25.

Références Bibliographiques

- [1]. B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo, Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 569-574
- [2]. E. Z. Guivarch, , traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro Fenton ». Thèse doctorat de l'université de Marne-la-vallée. 24 septembre 2004
- [3]. R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catal. Today* 53 (1999) 51-59.
- [4]. S. Dalhatou, application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: Cas des savonneries, Thèse de Doctorat, (2014) Université de Yaoundé, Cameroun.
- [5]. H. Raphaël., activité photo-catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« medias ») application à la conception d'un photo réacteur pilote, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [6]. W.H. Glaze, Drinking Water treatment with ozone, *Environmental Science and Technology* 21(1987) 234-235.
- [7]. M. Mansour, Synthèse et Caractérisation d'un Support inorganique et son utilisation environnemental, Mémoire de Magister, (2013) USTO Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie.
- [8]. S. Helali, Application de la photo-catalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de Doctorat (2013) Université Claude Bernard - Lyon I.
- [9]. Le T.G, De Laat J, Legube B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Water Res.*, 38 (2004) 2384-2394.
- [10]. U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research* 37 (2003) 1443–1467.

[11]. D.R.Lide, Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79e Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., (1999), pp. 8-86.

[12]. A. Rosset. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire. Autre. Université de Perpignan, 2017.

[13]. N. Hadj Salah, étude de la dégradation photo-catalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Constantine(2012).

[14]. C.Bliefert, R. Perraud; Chimie de l'Environnement: air, eau, sols, déchets De Boeck Université (2008).

[15]. Y.Mokhbi, réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photo-catalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, mémoire de magister, université d'Ouargla (2001).

[16]. M. Karkmaz, E. Puzenat, C.Guillard, J. M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004)183-194.

[17]. N. Kakuta, J.M. White, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, M. Finlayson, Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion, *J. Phys. Chem.*, 89, 1985, 48-52.

[18]. J.Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light - Comparison with titanium oxide, *Appl. Catal. B Envir.*, 34, 2001, 321-333.

[19]. M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Banhaman, Environmental applications of semiconductor photo catalysis, *Chem.Rev.*, 95, 1995, 69-96.

[20]. S. Adjimi, Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils, Thèse de doctorat (2012) université de Grenoble, France.

[21]. H. Gerischer D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Photocatalytic treatment of water and air, Eds. Elsevier. Amsterdam, (1993), 117 p

[22]. K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion with TiO₂ photo catalysis: New materials and recent applications, *Electrochemical. Acta.* 84 (2012) 103–111.

[23]. A. Mills, S. K. Lee, A web based overview of semiconductor photochemistry based current commercial applications, *J. Photo hem. Photobiol. A.* 152 (2002) 233–247.

[24]. K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photo catalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169–189.

[25]. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photo catalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.

[26].S. Malato, P. Fernandez---Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photo catalysis: Recent overview and trends *Catalysis Today.* 147 (2009)1–59.

[27]. C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Degradation of methylene blue via photo catalysis of titanium dioxide, *Materials Chemistry and Physics.* 86 (2004) 78–82.

[28].I.Sayah. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. *Matériaux.* Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2014.

[29].J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).

[30]. J.-C. Saurin, Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales,*Gastroen. Clin. Biol.* (2009) 33S, F1-F6

[31]. K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vas motors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. *Endoscopy*, 14 (1982) 119-123.

[32]. W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine. *J Urology* 100 (1968) 775–778.

[33]. C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.

- [34]. Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption on to peat, *Adsorpt. Sci. Technol.* 16 (1998) 243–255.
- [35]. Y.S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, *Water Res.* 40 (2006) 119–125.
- [36]. A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigment.* 68 (2006) 53–60.
- [37]. S. Senthilkumaar, K. Porkodi, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol–gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 184–189
- [38]. E. Evgenidou, K. Fytianos and I. Poulios, Semiconductor -sensitized photodegradation of dichlorovos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts, *Appl. Catal. B- Environ.* 59(2005) 81–89.
- [39]. H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.
- [40]. J. Cunningham, G. Al-Sayyed. Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1. Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.
- [41]. J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993