



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{elle} HAMOUR Fariza
- M^{elle} RAMDANI Nadjet

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

**Elimination d'un polluant organique
« 4-nitrophenol » par la photo-catalyse
hétérogène en présence de TiO₂-SiO₂**

Soutenu le : 12 / 10 / 2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} MEDDOURI Melaaz	Chimie	Présidente
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Examinatrice
M ^{me} BRAHMI Daouia	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Nous tenons en premier lieu à remercier dieu pour le courage et la patience qu'il nous à donné afin de mener ce projet à terme, et il nous est agréable d'exprimer nos remerciement à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre promotrice **Mme BRAHMI D** qui a bien voulue assurer notre encadrement, pour son suivi et ses orientations.

Nos profondes gratitudee en nos plus vifs remerciements à tous les membres de jury pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous tenons à remercier **Mr HAMOUR B** professeure en mathématique pour son aide et son soutien et son patience.

H.Fariza & R.Nadjet

Dédicaces

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail : à ceux qui ont donné un sens à mon existence, en m'offrant une éducation digne de confiance, ceux qui ont attendu avec patience les fruits de leur bonne éducation à mes très chers parents : **Mouhammed** et **Keltouma**.

-  A mes chères sœurs
-  A mes chers frères
-  A ma chère cousine et amie Siham H.
-  A la mémoire de ma grand-mère : Zineb H
-  A toute ma famille grande et petite sans exception
-  A tous mes amis et amies en particulier : Namik, Yasmina, Ferhat
-  A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans mes moments les plus difficiles
-  A tous les enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon parcours éducatif
-  A ma binôme et chère amie : Nadjet.

H. Fariza

Dédicaces

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers, **A MA CHERE MERE.**

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon Bien-être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et Longue vie.



A MES CHERES FRERES

Lkhier, Amer, Mouloud Vous m'avez soutenu durant toute ma vie Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.



A MES CHERES SCEURS

Salima, Saida, Sarah, Souhila

Qui m'ont accompagnée durant tout mon parcours qui m'ont jamais laissé tomber.



A MES COUSINES

Qui n'ont jamais cessé de m'encourager.



A toute ma famille, qui porte le nom RAMDANI



A Tous mes amis que j'aime tant pour leurs amitiés et confiance.



Ma chère binôme et amie Fariza.

R.Nadjet

Table des matières

Liste des abréviations	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction Générale	1
1 Pollution et traitement des effluents	3
1.1 Introduction	4
1.2 La pollution de l'eau	4
1.3 Classification de la pollution de l'eau	4
1.3.1 Pollution domestique	4
1.3.2 Pollution agricole	5
1.3.3 Pollution industrielle	5
1.4 les principaux polluants des eaux	5
1.5 Les effluents industriels	6
1.5.1 Origine des effluents	6
1.6 Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux	7
1.6.1 Bioaccumulation	7
1.6.2 Toxicité	8
1.7 Généralités sur les colorants	9
1.8 Utilisation des colorants	10
1.9 Les nitrophénols	10
1.10 Le para-nitrophénol	11
1.10.1 Propriétés de para-nitrophénol	12
1.10.2 Utilisation	12
1.11 Toxicité des colorants et de p-nitrophénol	13
1.12 Procédés des traitements des polluants organiques	13
1.12.1 Méthode biologique	13
1.12.2 Méthode physique	13

1.12.3	Méthode physico-chimique	14
1.12.4	Méthode chimique	14
1.13	Conclusion	15
2	Les procédés d'oxydation avancée (POA)	16
2.1	Généralités	17
2.2	Réactivité des radicaux hydroxyles	18
2.3	Les principaux procédés d'oxydation avancées	20
2.4	La photo dégradation [46]	20
2.4.1	La photo dégradation direct	20
2.4.2	La photo dégradation indirect	21
2.5	La photo-catalyse homogène (système $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$) procédé photo-Fenton [48]	21
2.6	La photo-catalyse hétérogène	22
2.6.1	Définition et historique	22
2.6.2	Le principe [61]	24
2.6.3	Paramètres fondamentaux influençant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène	25
2.7	Les avantages de la photocatalyse	28
2.8	les inconvénients de la photocatalyse	28
2.9	Comparaison des POAs	28
3	Les semi-conducteurs (photocatalyseurs)	31
3.1	Généralités	32
3.2	Le photocatalyseur dioxyde de titane TiO_2	33
3.2.1	Activité photocatalytique de TiO_2	34
3.2.2	Effet de la taille des particules	34
3.2.3	Effet de la surface spécifique	35
3.2.4	Effet de la structure cristalline	35
3.3	Le dioxyde de silicium (SiO_2)	35
3.4	Composite de dioxyde de titane-dioxyde de silicium ($TiO_2 - SiO_2$)	36
4	Résumés des travaux antérieurs	38
	Conclusion Générale	47
	Bibliographie	48

Liste des abréviations

pNP : paranitrophénol
FBC : facteur de bioconcentration
pKa : constante de dissociation
POAs : procédés d'oxydation avancés
TOAs : techniques d'oxydations avancées
DCO : demande chimique d'oxygène
UV : ultra violet
 h^+ : trou
 e^- : électrons
COVs : composés organique volatile
BV : bande de valence
BC : bande de conduction
eV : électron volte
DFT : théorie fonctionnelle de la densité
 TiO_2 : dioxyde de titane
 SiO_2 : dioxyde de silicium
IR : infra rouge
MEB : microscopie électronique a balayage
DRX : diffraction des rayons X
pH : potentiel d'hydrogène
T : température
E : énergie du photon
h : constante de plank
C : la célérité de la lumière
 λ : longueur d'onde
EDX : energie dispersive de rayon X

Table des figures

1.1	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [19]	8
1.2	Structure chimique de 4-nitrophénol.	12
2.1	Caractéristiques du radical OH^\bullet [44].	18
2.2	Schéma illustrant les principaux procédés d'oxydation avancée.	20
2.3	Evolution du nombre de publications par an [59].	23
2.4	Schéma explicitant la réaction de catalyse hétérogène [60].	23
2.5	Schéma illustrant le principe de la photocatalyse [61].	24
2.6	Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction.	27
3.1	Structure cristallographique de TiO_2 ; Anatase dans le plan (100) et Rutile dans le plan (001).	34
3.2	Mailles cristallographiques de la phase brookite [74].	34
3.3	Deux tétraèdres SiO_4 reliés par les sommets [84].	36
4.1	Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase); $[TiO_2] = 0.025g/L$, $[4 - NP] = 20mg/L$, $V = 300mL$, $T = 23^\circ C$.	40
4.2	Effet de $[4 - NP]$ sur l'efficacité du procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase); $[TiO_2] = 0.025g/L$, pH du milieu=6, $V = 300mL$, $T = 23^\circ C$.	41
4.3	Spectre d'absorption du 4-NP dans une solution aqueuse.	43
4.4	Courbe d'étalonnage du 4- NP.	43
4.5	Le spectre DRX de l'anatase TiO_2 .	43
4.6	Diagramme de rayons X du TiO_2 obtenu par ébullition d'un mélange 1 : 10 $TiCl_4/H_2O$ pendant 2h. A : anatase, R : rutile.	44
4.7	Micrographies MEB des différents échantillons : (a) silice Cabot ; (b) $TiO_2/Cabot$; (c) silice Axim ; (d) $TiO_2/Axim$; (e) silice Fly Ash ; (f) $TiO_2/FlyAsh$.	45
4.8	Dégradation photocatalytique de 4 - <i>nitrophenol</i> en présence de $TiO_2/cabot$	46

Liste des tableaux

1.1	Principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines [11].	6
1.2	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	9
1.3	Les nitrophénols les plus communs ; leurs utilisations et leurs origines.	10
2.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	19
2.2	Comparaison des procédés d'oxydation avancés [48].	29
3.1	Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [67].	33
4.1	La distribution des espèces chimiques en fonction du pH du milieu réactionnel. . .	40
4.2	La distribution des espèces chimiques en fonction du pH du milieu réactionnel. . .	42
4.3	surfaces spécifiques des différents échantillons.	45

Résumé

Le 4-nitrophénol (4 – *NP*) est utilisé dans la fabrication des teintures, des textiles, des pesticides et des produits destinés aux applications militaires. C'est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques. Cette substance pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires.

L'objectif de ce travail est l'élimination de polluant organique p-nitrophénol dans un milieu aqueux par la technique de la photocatalyse hétérogène en présence de $TiO_2 - SiO_2$ comme photo-catalyseurs. Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé photocatalyse hétérogène efficaces pour la minéralisation du 4-nitrophénol.

Mots clé : Photocatalyse hétérogène, 4 – *NP*, $TiO_2 - SiO_2$.

Abstract

4-nitrophenol (4 – *NP*) is used in the manufacture of dyes, textiles, pesticides and products for military applications. It is also a synthesis intermediate and a degradation product of pharmaceutical products. This substance enters the environment through wastewater and agricultural water, causing ecological and health problems such.

The objective of this work is the elimination of organic pollutant p-nitrophenol in an aqueous medium by the technique of heterogeneous photocatalysis in the presence of $TiO_2 - SiO_2$ as photo-catalysts. The studies carried out during this work show that the heterogeneous photocatalysis process is efficient for the mineralization of 4-nitrophenol.

Keywords : Heterogeneous photo-catalysis, 4 – *NP*, $TiO_2 - SiO_2$.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les impacts de l'homme sur l'environnement sont liés à plusieurs facteurs, dont ceux évoqués le plus souvent sont la démographie et le développement économique. En effet, le lien entre la population et la pollution est évident : les impacts humains locaux sont proportionnels au nombre d'habitants d'une région, et il en est de même pour le nombre d'habitants sur la Terre.

Une des conséquences de l'impact humain sur ce qui l'entoure est la pollution des eaux issue de l'agriculture et de certaines industries (teintures, produits pharmaceutiques, etc...). L'usage de pesticides, produits extrêmement nocifs aux êtres vivants, entraîne une dissémination de ces substances dans des milieux aquatiques, souterrains ou de surface, et provoque la mort de certaines espèces animales. Les nitrates et les phosphates, contenus en fortes quantités dans les engrais, entraînent des problèmes d'eutrophisation.

Les pesticides ainsi que les teintures et les produits pharmaceutiques contiennent aussi des produits organiques très dangereux qui rentrent dans leur fabrication ou qu'ils se forment après leur dégradation telle que le 4-nitrophénol. L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le paranitrophénol dans la première classe des produits dangereux, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Le 4-NP a un effet nuisible sur la santé publique ; il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire.

Plusieurs techniques d'épuration des eaux contaminées ont été utilisées tels que l'extraction avec ses deux types liquide-liquide ou liquide-solide, l'adsorption (charbon actif, résine, argile, etc...), la biodégradation. En revanche, il existe des produits dits récalcitrants ou bioréfractaires qu'on ne peut pas traiter par ces méthodes classiques, ce qui nécessite la recherche d'une nouvelle technologie capable de dégrader ces polluants.

La photocatalyse hétérogène est considérée comme une méthode d'efficacité très élevée dans la dégradation de nombreux polluants organiques. Elle permet la réduction de la pollution sous

conditions douces (température et pression ambiantes). Parmi les divers semi-conducteurs, TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisée en raison de sa forte activité photocatalytique, non toxicité, faible cout, méthodes de synthèses simples mais fiables, résistance à la photo corrosion et stabilité photochimique.

Un bon photocatalyseur doit avoir une grande surface spécifique disponible pour l'adsorption et la décomposition des polluants organiques. Une méthode simple pour augmenter la capacité d'adsorption du TiO_2 est l'utilisation d'un support de grande surface spécifique et de forte porosité. Les matériaux siliceux sont souvent utilisés comme support car ils sont chimiquement inertes, transparent au rayonnement UV et de surface spécifique très élevée. Les matériaux TiO_2 supportés par SiO_2 ont été largement utilisés comme catalyseurs pour une grande variété de réactions car leurs propriétés physico-chimiques sont supérieures à celles des oxydes simples. De nombreux travaux se sont intéressés à l'application de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dans les procédés photocatalytiques.

L'objectif de cette étude est d'appliquer le procédé d'oxydation avancée à savoir, la photocatalyse hétérogène à la dégradation du 4-nitrophénol en utilisant le $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ comme photocatalyseur. Vu la crise sanitaire de COVID19, on n'a pas pu réaliser cet objectif, donc on s'est limité à la synthèse bibliographique.

Ce mémoire se compose de trois parties, à travers lesquelles, nous présenterons d'abord, à la première partie des notions et généralités sur la Pollution et traitement des effluents.

Dans la deuxième partie nous présenterons les différents procédés d'oxydation avancée

La troisième partie est consacrée aux semi-conducteurs (photocatalyseurs)

A la dernière partie des résumés de quelques travaux antérieurs en relation avec notre thème.

Et nous terminerons par une conclusion générale.

1

Pollution et traitement des effluents

1.1 Introduction

De nos jours, l'environnement est une notion contemporaine qui est utilisée sous différents aspects et qui reste par conséquent assez floue. Souvent, l'environnement se rapporte à ce qui vit, c'est-à-dire aux animaux, aux plantes et aux microorganismes. Ces espèces vivantes dépendent les unes des autres et de leur milieu, qui se compose d'innombrables "éléments" influents, qu'on appelle les facteurs écologiques [1].

La définition la plus générale du terme de la pollution a été donnée par le 1er rapport du Conseil sur la qualité de l'Environnement de la Maison Blanche (1965) « La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine. Au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives milieu » [2].

1.2 La pollution de l'eau

L'eau est un corps composé, constitué des éléments oxygène et hydrogène [3]. La pollution de l'eau est généralement induite par l'homme. Il résulte des actions humaines poursuivies pour s'améliorer. Celles-ci pourraient être traitées dans le cadre des diverses activités exercées par l'homme, qui entraînent une pollution. La croissance de la population humaine et des pratiques industrielles et agricoles est la principale cause de pollution [4]. Les eaux usées désignent les eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, artisanal, industriel, agricole ou autre. Ces eaux sont considérées comme polluées et doivent être traitées [5].

1.3 Classification de la pollution de l'eau

1.3.1 Pollution domestique

Les eaux usées domestiques proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elle provient principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.). Elles se répartissent en eaux ménagères qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines et sont généralement chargées de détergents de graisses de solvants, de débris organiques. Et en eaux « vannes » il s'agit dans rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées [6][7].

1.3.2 Pollution agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [8].

1.3.3 Pollution industrielle

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine [9]. Les résidences privées ne sont pas les seuls bâtiments qui ont besoin d'eau : entreprises et usines en ont besoin aussi pour leur activité. Provenant des usines, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc retrouver des pollutions aussi diverses que [10] :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...);
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports);
- des métaux (traitement de surface, métallurgie);
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...);
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques);
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs).

1.4 les principaux polluants des eaux

Un polluant est une substance naturelle ou issue des activités humaines qui, lorsqu'elle est présente en quantité trop importante dans l'environnement, peut avoir des effets nocifs sur les êtres vivants.

TABLE 1.1 – Principaux types de pollution des eaux continentales, nature des produits polluants et leurs origines [11].

Types de pollution	Nature	Source
Physique - Pollution thermique - Pollution radioactive	- Rejets d'eau chaude - Radio-isotopes	- Centrales thermiques. - Installations nucléaires.
Matière organique	-Glucides, lipides, protides -Ammoniac, nitrates	-Effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires. -Elevages et piscicultures.
Chimique -Fertilisants -Métaux et métalloïdes -Pesticides -Composés organique de synthèse (exp : les colorants) -Détersifs -Hydrocarbures	-Nitrates, phosphates -Hg, Cd, Pb, Al, As... -Insecticides, herbicides, fongicides -Nombreuses molécules -Agents tensio-actifs -Pétrole et dérivés	-Agriculture, lessives. -Industries, agriculture, pluies acides...etc. -Agriculture, industries. -Industries. -Effluents domestiques. -Industrie pétrolière, transports.
Microbiologique	-Bactéries, virus, champignons	-Effluents urbains et d'élevage.

1.5 Les effluents industriels

Les effluents industriels sont des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation. Ces eaux sont extrêmement hétérogènes. Leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre et du domaine industriel. Elles présentent souvent un large spectre de polluants chimiques composés à l'état solide ou dissous de matières organiques et minérales, métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses et sels, à divers niveaux de toxicité [12].

1.5.1 Origine des effluents

Plusieurs industries tels que : les industries pharmaceutique, métallurgique pétrochimique et des traitements et de décapage...etc. Génèrent une quantité importante des effluents liquides. On

distingue différent type de rejet résiduaire industriel [13].

a) les effluents généraux de fabrication

La plupart des procédés conduisent à des rejets polluants de diverses natures comme les matières organiques et graisses (industriel agro-alimentaire, équarrissage) [14].

b) les effluents particuliers

On distingue

- Le bain de décapage ; qui génère de la soude usée les eaux ammoniacales ;
- Les sels métallique (traitement de surface, métallurgie) ;
- Les rejets toxiques et les rejets concentrés [15].

c) les eaux de circuit de refroidissement

Ce sont des eaux abondantes et généralement non polluées, car elles n'ont pas de contact avec les produits fabriqués. Elles peuvent être recyclées, comme les eaux chaudes (issue des circuits de refroidissement des centrales thermiques) [16].

1.6 Les polluants organiques et leurs impacts environnementaux

Dans cette partie de l'étude, on s'intéresse aux polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau. Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, etc. Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [17].

1.6.1 Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [18] (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides (Figure 1.1)). La bioaccumulation caractérise le potentiel d'accumulation de la substance dans les tissus adipeux des organismes aquatiques.

On peut exprimer le potentiel de bioaccumulation d'une substance par le facteur de bioconcentration (FBC) ; La bioconcentration signifie l'accumulation par l'organisme aquatique de substances à une concentration supérieure à celle mesurée dans l'eau. C'est ce qu'exprime le facteur de bioconcentration : $FBC = C_{\text{organisme}} / C_{\text{eau}}$.

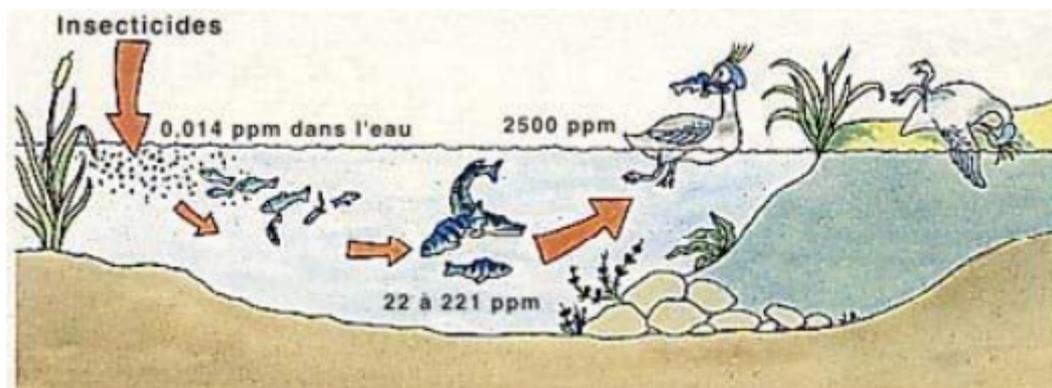


FIGURE 1.1 – Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [19]

1.6.2 Toxicité

La dispersion de composés organiques du type aromatique et plus précisément celles des dérivés phénoliques, les colorants, les pesticides et même les polluants médicamenteux dans les eaux ont un impact important sur la faune et la flore. Ces substances généralement biorécalcitrantes et/ou toxiques peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [20]. Certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérogènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens) [21].

La toxicité de ces produits sur des organismes aquatiques (poisson, algue, etc.) ainsi que sur des mammifères a été étudiée par de nombreux chercheurs. Dans ce domaine, des recherches spécifiques ont été effectuées pour connaître l'effet des colorants et des dérivés phénoliques sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Par exemple, une concentration de phénol de l'ordre de 1 ppm dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons. Alors que pour une exposition de 96 h, des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines [22].

De même, des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que ceux ayant un caractère basique sont les plus toxiques pour les algues [23][24]. Ce résultat a été confirmé par des tests de mortalité de poissons réalisés avec 3000 colorants commerciaux : les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille du triphénylméthane, sont les plus toxiques [25].

La très haute toxicité de ces produits oblige à un traitement efficace de ces eaux. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

1.7 Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 1.2 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [26].

TABLE 1.2 – Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-N = N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N - OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyle ($= C = O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle ($-C = C-$)	Hydroxy ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $= NO - OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulphure ($>C = S$)	Croupes donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [27].

1.8 Utilisation des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés, voici les plus importants [28][29] : Teinture et impression sur fibres et tissus de tout genre, teinture du cuir, teinture du papier, teinture du caoutchouc et des matières plastiques, colorants pour toutes les techniques de peintures et vernis, colorants pour les emplois médicaux.

1.9 Les nitrophénols

Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques. La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse [30].

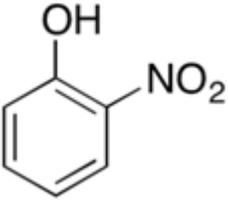
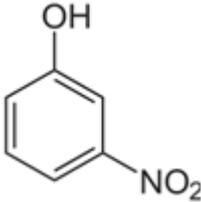
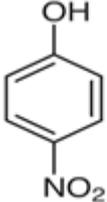
Comme tous les benzènes disubstitués, le nitrophénol existe sous la forme de trois isomères structuraux, les composés ortho, méta et para, selon la position relative des deux substituants sur le cycle. Le tableau 1.3 donne les différentes formes de mononitrophénol.

TABLE 1.3 – Les nitrophénols les plus communs ; leurs utilisations et leurs origines.

Nitrophenol			
Nom	2-Nitrophénol	3-Nitrophénol	4-Nitrophénol
Autre nom	Orthonitrophénol, O-nitrophénol, 1-Hydroxy-2- nitrophénol	Métanitrophénol, M-nitrophénol, 1-Hydroxy-3- nitrophénol.	Paranitrophénol, P-nitrophénol, 1-Hydroxy-4- nitrophénol.
Formule brute	$C_6H_5NO_3$	$C_6H_5NO_3$	$C_6H_5NO_3$

Continued on next page

TABLE 1.3 – Continued from previous page

Nitrophenol			
Nom	2-Nitrophénol	3-Nitrophénol	4-Nitrophénol
Représentation			
Origines, Caractéristiques et Utilisations	-Il rentre dans la synthèse des colorants, des produits photochimiques, des pesticides, des préservatifs de bois, des explosifs et des traitements de cuir [31]	-Résulte de la dégradation biologique des composés nitroaromatiques [32]	-Il rentre dans la fabrication des herbicides, fongicides, insecticides, matières explosives, teintures. -Résulte aussi de la dégradation des produits pharmaceutiques et des résines [33]
Masse molaire	139.11g/mol		
Etat	Solide		

1.10 Le para-nitrophénol

Le 4-nitrophénol (4-NP) aussi appelé *p*-nitrophénol (pNP) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$ (figure 1.2).

Le 4-Nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâles.

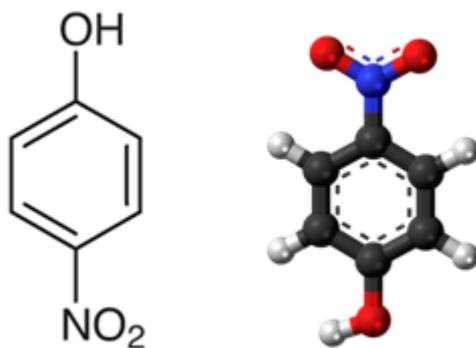


FIGURE 1.2 – Structure chimique de 4-nitrophénol.

1.10.1 Propriétés de para-nitrophénol

Le 4-nitrophénol possède deux polymorphes à l'état cristallin. La forme alpha est incolore, instable à température ambiante et photochimiquement stable. La forme beta est jaune, stable à température ambiante et vire peu à peu au rouge à la lumière. On trouve généralement le 4-nitrophénol sous un mélange de ces deux formes.

En solution, le 4-nitrophénol a une constante de dissociation (pKa) de 7,08 à 22 °C. La couleur de la solution dépend fortement du pH : en milieu acide, la solution est incolore ; en milieu basique, elle devient jaune vif. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH [34].

1.10.2 Utilisation

Considère que la dégradation à l'air du 4-nitrophénol dans un milieu clos n'est pas bonne. La bioaccumulation de ce composé n'arrive que peu fréquemment. Il sert principalement comme précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour fongicides. C'est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation du paracétamol. Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activant. Les propriétés spectrophotométriques du 4-nitrophénol (absorption de la lumière ultra-violette à 310 nm) et de sa forme anionique, présente en milieu basique (4-nitrophénate : absorption dans le spectre visible à 405 nm) font également de ces esters des substrats de choix pour les études de cinétique enzymatique [35].

1.11 Toxicité des colorants et de p-nitrophénol

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [36]. Ces rejets, composés de composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [37]. Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux, par transport à travers la chaîne alimentaire.

Le 4-nitrophénol est irritant pour les yeux, la peau et le système respiratoire et peut causer des inflammations. Il a des interactions avec le sang et forme de la méthémoglobine qui est responsable de la méthémoglobinémie, qui peut causer des cyanoses et des pertes de connaissance. Lorsqu'il est ingéré, il cause des douleurs abdominales et vomissements. Un contact prolongé avec la peau peut créer une réponse allergique [34].

1.12 Procédés des traitements des polluants organiques

Les rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée, et d'après Barclay et Buckley et Kurbus, existe quatre méthodes.

1.12.1 Méthode biologique

Cette méthode est basée sur la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, On trouve deux types de traitement aérobie, qui nécessite la présence d'oxygène et anaérobie qui s'effectue à l'absence d'oxygène.

1.12.2 Méthode physique

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels.

L'adsorption

L'adsorption est l'une des méthodes de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement

de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer a leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [38][39].

1.12.3 Méthode physico-chimique

Coagulation / floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant (chlorures d'aluminium, chlorures ferriques...) qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation- floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité de colorants dans l'eau en plus de la mauvaise décantabilité des flocons formés [40].

1.12.4 Méthode chimique

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et / ou toxiques a de fortes concentration.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POAs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les POAs sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que les radicaux hydroxyles [41].

Le traitement par photocatalyse est une Procédé d'Oxydation Avancée (POA) très efficace pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température.

1.13 Conclusion

Les données bibliographiques montrent que les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc....). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire. Dans la suite de notre mémoire, nous allons donner des éclaircissants encourageants concernant l'élimination d'un colorant par la photo-catalyse hétérogène.

2

Les procédés d'oxydation avancée (POA)

2.1 Généralités

Dans cette partie nous donnerons quelques mécanismes de production du radical hydroxyle ainsi que leurs réactions avec les composés organiques. Nous développerons également les principes de quelques procédés d'oxydation avancée (POAs), notamment la photocatalyse hétérogène.

Les techniques d'oxydation avancée (TOAs) sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

L'ensemble des TOA est basé sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$ sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10^{-6} et $10^{-9} \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [42]. Au niveau fondamental, le mécanisme de formation de ces espèces ainsi que celui de leur attaque sont bien élucidés. On ne le répète pas assez, pour une application à large échelle, le coût élevé des réactifs utilisés est un facteur limitant. La charge polluante de l'effluent constitue aussi un handicap pour l'utilisation de ces techniques. Ainsi pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des TOA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe physico-chimique des TOA fréquemment citées dans la littérature. Il faut cependant noter que d'autres nouveaux procédés tels que la sonolyse [43] ou la radiolyse sont intégrés dans la liste des TOA.

 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 :

- N'induisent pas de pollution secondaire ;
- Ils ne sont pas toxique ;

- Ils ne sont pas corrosif pour les équipements ;
- Être le plus rentable possible ;
- simple à réaliser ;
- élimination rapide des polluants ;
- production in-situ des radicaux réactifs.

Les principales caractéristiques du radical hydroxyle sont illustrées dans la figure ici-dessous :

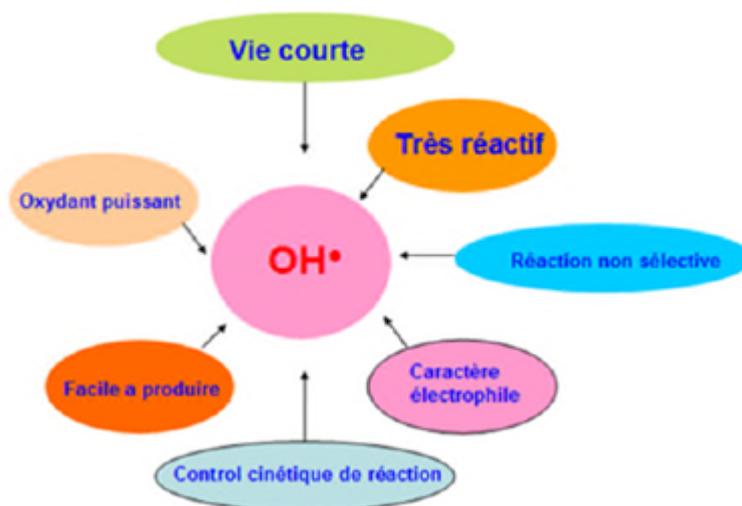


FIGURE 2.1 – Caractéristiques du radical OH^\bullet [44].

2.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle $^\circ OH$ est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [45].

Par arrachement d'un atome d'hydrogène :

Il mène à la rupture homolytique d'une liaison $C - H$.



Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation) :

Les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes.



🔪 Transfert d'électron (oxydoréduction) :

Le mécanisme de transfert électronique n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO_2 et H_2O . Ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule. Ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau 2.1) :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^\bullet ,
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^\bullet qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution,
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

TABLE 2.1 – Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Réactions	Equations
Initiation :	
	$\text{RH} + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$
Propagation :	
	$\text{R}^\bullet + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{RH} + \text{R}'^\bullet \quad (2.5)$
	$\text{R}^\bullet + \text{O} \longrightarrow \text{ROO}^- \quad (2.6)$
Terminaison :	
	$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \longrightarrow \text{R} - \text{R} \quad (2.7)$
	$\text{R}^\bullet + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{R} - \text{O} \quad (2.8)$
	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad (2.9)$

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être

produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique, ou électrochimiques. Les principaux procédés de production de radicaux hydroxyles sont décrits dans la (figure 2.2).

2.3 Les principaux procédés d'oxydation avancées

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. A l'obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, la formation des entités très réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevé. L'oxygène « oxydant mou », mais qui par son abondance dans la nature est également capable de conduire à la formation des radicaux peroxydes O_2° et ce dans des conditions bien particulières, (figure 2.2).

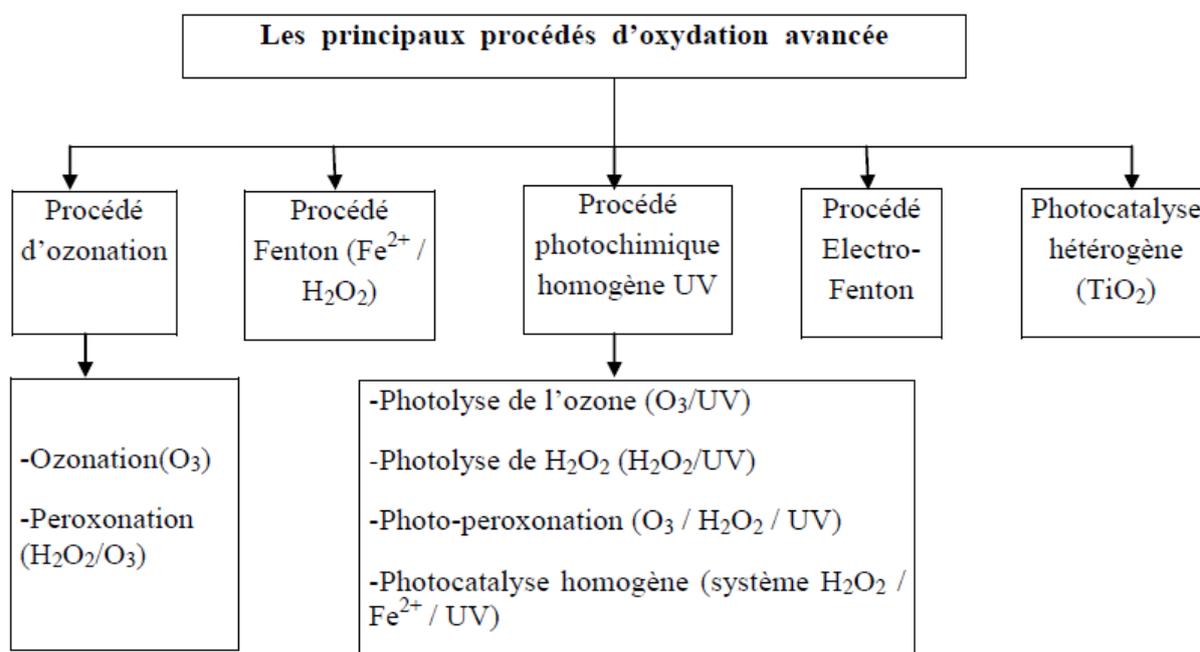


FIGURE 2.2 – Schéma illustrant les principaux procédés d'oxydation avancée.

2.4 La photo dégradation [46]

Deux types de dégradation photo-catalytique des composés organiques dans l'environnement sont envisagés (direct et indirect).

2.4.1 La photo dégradation direct

La photo dégradation directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. La présence d'au moins un

groupement chromophore est nécessaire. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. Le mécanisme de la dégradation se fait selon les étapes suivantes :



Les équations chimiques de (2.10) à (2.15) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées (R^*) (eq 2.10), soit dissociées (eq 2.13). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié [47]. En présence d' O_2 , la molécule excitée va produire selon sa nature un radical R^\bullet (eq 2.11) ou RO_2 . (eq 2.14). Ce sont des espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photo-produits (eq 2.12 et 2.15) qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

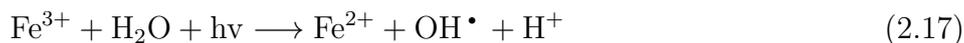
2.4.2 La photo dégradation indirect

La photo dégradation indirecte est la dégradation influencée par la présence de certains composés qui existent généralement dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives [47]. Ils absorbent eux-mêmes la lumière et transmettent ensuite l'excédent de leur énergie à la molécule polluante. Deux types de photo dégradation indirecte peuvent être envisagés :

- Photo-catalyse homogène.
- Photo-catalyse hétérogène.

2.5 La photo-catalyse homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+} / UV) procédé photo-Fenton [48]

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH^\bullet par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique et photolyse du peroxyde d'hydrogène d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagit.

Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessité d'un contrôle strict du pH ($2,8 < pH < 3$).

2.6 La photo-catalyse hétérogène

2.6.1 Définition et historique

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. Dans notre cas, les photocatalyseurs en phase solide sont utilisés en solution aqueuse. Le terme Photocatalyse fait sa première apparition en 1910 dans la littérature russe par J. Plotnikow. Entre 1918 et 1927, Baur et al. [49] ont montré l'oxydation et ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension de ZnO irradiée sous lumière solaire. En 1956, Mashio et al. [50] ont observé l'autooxydation d'alcools et la formation de H_2O_2 dans un milieu contenant du TiO_2 . En France, la photocatalyse hétérogène fut introduite par Marc Landau en 1913 [51][52] rapportant le pouvoir photocatalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique. A partir de 1970, le groupe de Teichner a développé le processus de la photocatalyse à Lyon par un grand nombre de travaux. Ses premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [53], puis sur l'oxydation partielle et complète des hydrocarbures [54], [55], et enfin sur les mécanismes de formation d'intermédiaires lors de la dégradation du méthylbutanol [56]. Un autre tournant dans le domaine de la photocatalyse a été par la publication de l'étude menée par Fujishima et Honda sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène [57]. Les travaux de Frank et Bard [58] portant sur la décomposition des cyanures ont également marqué l'évolution de la photocatalyse. La figure 2.3 représente un gra-

phique montrant l'évolution du nombre de publications scientifiques relatives à la photocatalyse hétérogène avec le dioxyde de titane comme photocatalyseur.

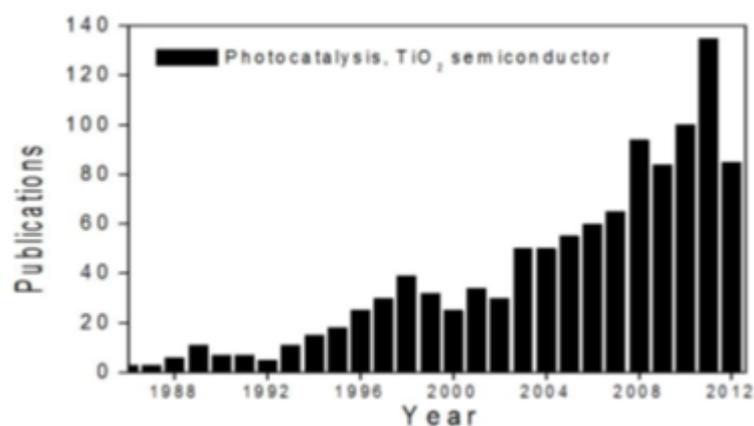


FIGURE 2.3 – Evolution du nombre de publications par an [59].

En catalyse hétérogène, il existe plusieurs étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques [60] :

- 1- Le transfert des réactifs de la solution vers le catalyseur ;
- 2- La diffusion des réactifs sur le catalyseur ;
- 3- L'adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
- 4- L'interaction des réactifs en surface ;
- 5- La désorption des produits de la surface du catalyseur ;
- 6- La diffusion des produits quittant la surface du catalyseur vers le milieu environnant ;
- 7- Le transfert externe.

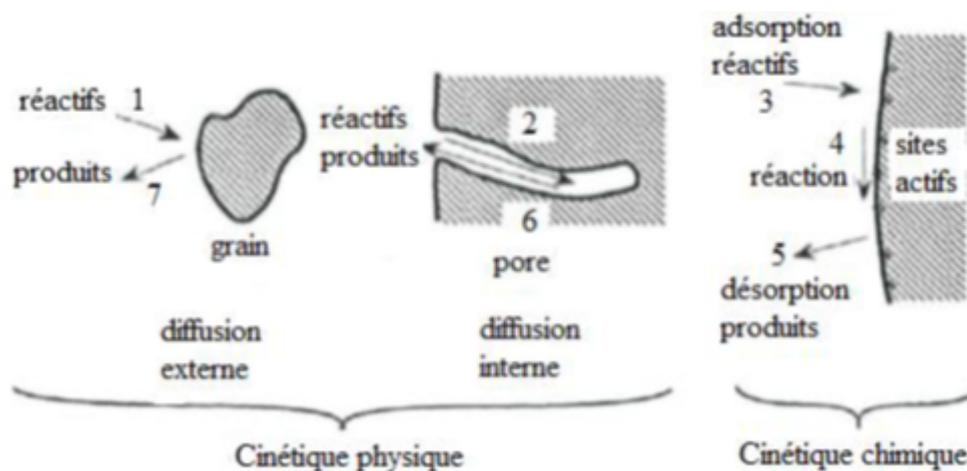


FIGURE 2.4 – Schéma explicitant la réaction de catalyse hétérogène [60].

Les étapes de la décomposition des molécules organiques correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur ; ce déplacement des molécules de

la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion, et à des processus chimiques.

Globalement une réaction photo-catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction se passant à la surface du catalyseur. Ce dernier est un matériau semi-conducteur activé par une énergie apportée par la lumière.

2.6.2 Le principe [61]

Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux d'énergie supérieur ou égale à sa bande interdite, il induit un transfert d'électron de la bande de valence à la bande de conduction créant un trou (h^+). Ces paires (e^-/h^+) photogénérées sont responsables des réactions d'oxydoréductions formant les différentes espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques (figure 2.5). Dans le cas du TiO_2 anatase, l'énergie de la bande interdite est de $3,26eV$, la valeur de la longueur d'onde équivalente se calcule par la formule de Plank :

$$E = \frac{h \times C}{\lambda} \quad (2.19)$$

Où E est l'énergie du photon (J), h est la constante de Plank ($6,62.10^{-34}J.s$), C est la célérité de la lumière ($3.10^8m.s^{-1}$) et λ est la longueur d'onde en nm .

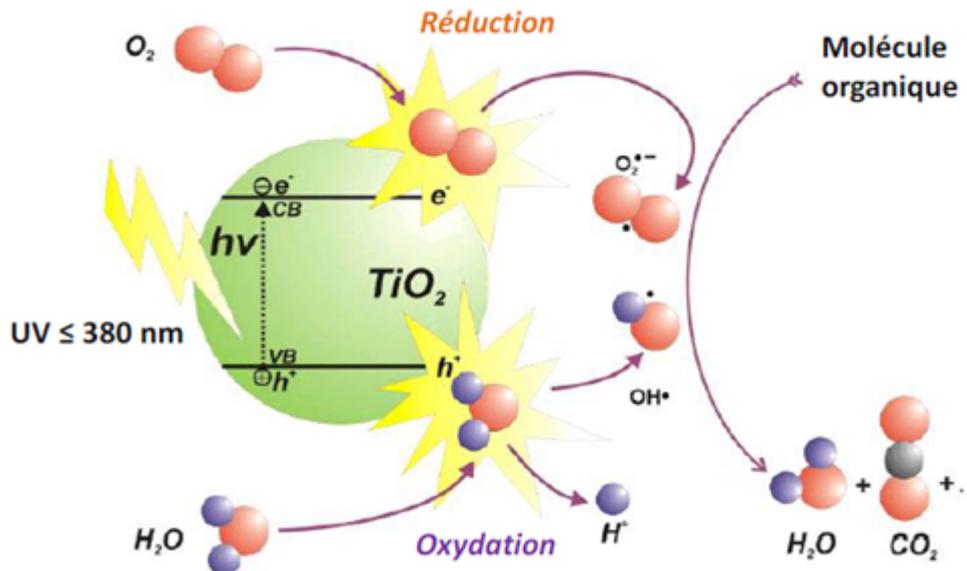
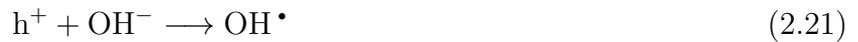


FIGURE 2.5 – Schéma illustrant le principe de la photocatalyse [61].

Les réactions proposées dans la littérature montrent que les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau,

pour former le radical hydroxyle OH^\bullet (Eq(2.20) et (2.21)) :



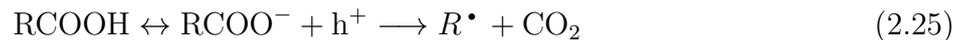
Quant aux électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$, la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde H_2O^\bullet (Eq 2.22 et 2.23) :



Les polluants présents peuvent alors réagir avec ces espèces oxygénées réactives, en particulier les radicaux hydroxydes selon l'équation suivante :



Le radical produit est ensuite oxydé par réaction avec O_2 ou $O_2^{\bullet-}$. Dans le cas de certains composés organiques, une réaction directe avec les trous peut se produire c'est le cas des acides carboxyliques, les composés suivent alors la réaction de photo-Kolbe [62], au cours de laquelle, une décarboxylation (perte du groupement carboxyle (COO^-)) génère du CO_2 et un radical R^\bullet (Eq 2.25) :



2.6.3 Paramètres fondamentaux influençant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène

Selon les travaux de recherche menés par Jean-Marie Herrman en 1999 [63], il existe cinq paramètres qui influencent la vitesse de la réaction photocatalytique illustrées dans la (figure 2.6)

La masse du photocatalyseur (Fig 2.6.A) :

Généralement, la vitesse initiale de dégradation photocatalytique est proportionnelle à la masse du photocatalyseur. Néanmoins, cette linéarité n'est valable que jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse. C'est la masse optimale qui dépend de la géométrie du réacteur et les conditions expérimentales. L'excès de particules dans le réacteur provoque une limitation de la pénétration des rayonnements de la source lumineuse utilisée.

La longueur d'onde (Fig 2.6.B) :

La réaction photocatalytique est certainement dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption. En effet, il est nécessaire d'avoir une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir la bande interdite du photocatalyseur ; dans le cas de TiO_2 , $\lambda < 400nm$. Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde.

La concentration initiale du réactif (Fig 2.6.C) [48] :

La cinétique de dégradation photo catalytique des composés organique volatile (COVs) est souvent bien représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Dans ce modèle, la vitesse de réaction est proportionnelle au taux de recouvrement θ_i des sites catalytiques par le COV :

$$\theta_i = \frac{KC_{surf_i}}{1 + KC_{surf_i} + \sum K_j C_{surf_j}} \quad (2.26)$$

K est la constante d'adsorption qui dépend de la température et de l'affinité chimique du polluant avec le catalyseur (TiO_2). C_{surf} est la concentration du COV à la surface du catalyseur. K_j et C_{surf_j} sont respectivement les constantes d'adsorption et les concentrations surfaciques des autres espèces réactives (eau, oxygène et autres COVs). En absence de limitation par le transfert externe, C_{surf} est égale à C qui est la concentration dans le flux gazeux. L'expression ci-dessus traduit les phénomènes de compétition d'adsorption qui peuvent éventuellement avoir lieu lorsque plusieurs espèces sont engagées dans le processus photocatalytique. Litchin et al. (1996) ont étudié la dégradation en phase gazeuse de plusieurs mélanges binaires. Ils ont observé par exemple que le méthanol (CH_3OH) inhibait fortement la vitesse de dégradation du dichlorométhane (CH_2Cl_2) ; la réciproque étant vraie également. Le méthanol inhibe aussi la dégradation de l'acétone mais n'a pas d'effet sur celle de CCL_4 . A l'inverse, le trichloroéthylène améliore la dégradation de l'isooctane, du chloroforme (CH_3Cl_3) et de CH_2Cl_2 . Lorsqu'il n'y a pas d'adsorption compétitive, l'expression du taux de recouvrement devient :

$$\theta_i = \frac{KC_{surf_i}}{1 + KC_{surf_i}} \quad (2.27)$$

La vitesse de réaction est d'ordre compris entre zéro et l'unité par rapport à C_{surf} .

Si $KC_{surf} \ll 1$, la vitesse de réaction r est d'ordre 1.

Si $KC_{5Hf} \gg 1$, r est d'ordre 0 (le taux de recouvrement est alors proche de 1).

La température (Fig 2.6.D) :

Généralement, la cinétique de dégradation photocatalytique ne dépend pas de la température de milieu réactionnel puisque l'activation de ce processus se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par un semi-conducteur pour la création de paires électrons-trous. Par contre, pour une basse température ($-40^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$) la désorption des produits devient une étape limitante. Cette gamme de température empêche l'adsorption du réactif initial. De même pour une température supérieure à 80°C , la vitesse de dégradation diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables. L'adsorption du polluant devient alors l'étape limitante.

Le flux photonique (Fig 2.6.E) :

Dans la littérature, les performances des procédés photo-catalytiques sont principalement évaluées et décrites à partir des mesures de vitesse de dégradation du polluant [64]. Ces cinétiques expérimentales sont directement influencées par le flux photonique à l'origine du processus de photodégradation du polluant. D'après la figure 2.6.E, la vitesse de dégradation est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. En revanche, au-delà d'une valeur estimée à $25\text{mW}/\text{cm}^2$, la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e^-/h^+) photogénérées augmentant leur recombinaison [63]. Il est donc conseillé de travailler dans le domaine où cette proportionnalité est effective.

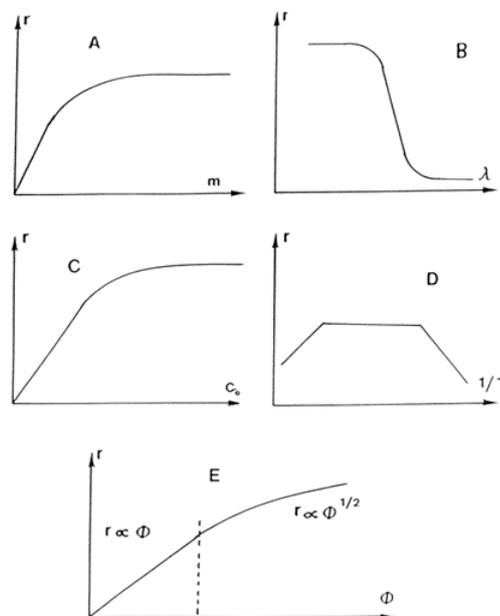


FIGURE 2.6 – Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction.

A : masse de photocatalyseur ; **B** : longueur d'onde ; **C** : concentration initiale du réactif ; **D** : température ; **E** : flux photonique.

2.7 Les avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [65] :

- C'est une technologie destructive et non sélective ;
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 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.

2.8 les inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le transfert de masse ;
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction ;
- Colmatage des filtres ;
- Efficacité et durée de vie de la lampe limite ;
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

2.9 Comparaison des POAs

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA, il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les colorants.

TABLE 2.2 – Comparaison des procédés d'oxydation avancés [48].

Technique	Avantages	Inconvénients
O_3/UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant -Production relativement simple -Formation de H_2O_2. 	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement très onéreux -Réactions limitées par le transfert de masse d'O_3 -Dégradation plus lente que par les radicaux HO -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée -Faible pénétration des UV dans eaux troubles -Sous produits d'oxydation inconnus -Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution -Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite apport constant en H_2O_2 -Régénération du catalyseur limitée
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant -Décoloration rapide de la solution -Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite apport constant en H_2O_2 -Régénération du catalyseur limitée

Continued on next page

TABLE 2.2 – Continued from previous page

Technique	Avantages	Inconvénients
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> -Installation simple -Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible -Limitation par le transfert de masse -Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction -Colmatage des filtres -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée -Eaux usées troubles posent des problèmes
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> -Faible quantité de produits chimiques -Élimination efficace des composés organiques -Grande efficacité du courant 	<ul style="list-style-type: none"> -Production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter -Agglomération d'hydroxydes insolubles Formation de boues -Passivation de l'anode
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple) -Simple d'utilisation -Minéralisation efficace des composés aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Efficacité de courant diminue au cours du traitement -Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts -Précipitation de Fe III pour des pH trop élevés

3

Les semi-conducteurs (photocatalyseurs)

3.1 Généralités

Selon Herrmann [66], un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique varie exponentiellement avec la température T selon l'équation [66] :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_C}{RT}\right)} \quad (3.1)$$

Avec :

σ_0 : facteur pré exponentiel ($S.m^{-1}$)

ΔH_C : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur [66].

Un semi-conducteur pur est un solide cristallisé, où certains électrons peuvent acquérir l'énergie nécessaire pour quitter la Bande de Valence (BV) vers la Bande de Conduction (BC) d'où la création d'une paire électron-trou, L'énergie séparant les deux bandes est appelée la bande interdite ou le gap. Les énergies de la bande gap de quelques photocatalyseurs sont données dans le Tableau 3.1 [67]. Divers semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse, on peut citer parmi eux les oxydes tels que TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , etc... et certains sulfures comme ZnS , CdS . Ces photocatalyseurs présentent en général des efficacités bien plus faibles que celles du TiO_2 et souvent sont instables [60].

Dans les réactions photocatalytiques, un semi-conducteur joue le rôle d'un catalyseur. Le choix du photocatalyseur se fait en fonction de :

- Sa photoactivité,
- Sa photostabilité,
- Son non toxicité,
- Son faible cout.

La dégradation photocatalytique des polluants organiques en solution est initiée par la photoexcitation du semiconducteur suivie par la formation d'une paire électron-trou à la surface du catalyseur. Le semiconducteur est photoactif lorsque le potentiel redox des trous photogénérés de la bande de valence est assez positif pour permettre la production des radicaux $OH\cdot$ capables d'oxyder les polluants organiques et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction est assez négatif pour permettre la réduction de l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ [68][69].

TABLE 3.1 – Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [67].

Photocatalyseur	Energie de la bande de gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande de gap (eV)
Si	1,1	SiO ₂	3,1
WSe ₂	1,1	ZnO	3,2
Fe ₂ O ₃	2,2	TiO ₂ (anatase)	3,2
CdS	2,4	SrTiO ₃	3,4
WO ₃	2,7	SnO ₂	3,5
TiO ₂ (rutile)	3,0	ZnS	3,7

3.2 Le photocatalyseur dioxyde de titane TiO_2

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs. Le dioxyde de titane peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé. Il joue véritablement le rôle de catalyseur puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants [70].

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du dioxyde de titane TiO_2 est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques.

Le dioxyde de titane TiO_2 peut être trouvé dans la nature sous trois phases différentes qui sont dans l'ordre de leur découverte, l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825). Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion Ti^{4+} entouré de six ions O_2^- [71]. Il existe aussi des phases stables à haute pression, par exemple, la phase $TiO_2(II)$ de structure PbO_2 [72], la phase $TiO_2(H)$ de structure hollandite [73] etc...

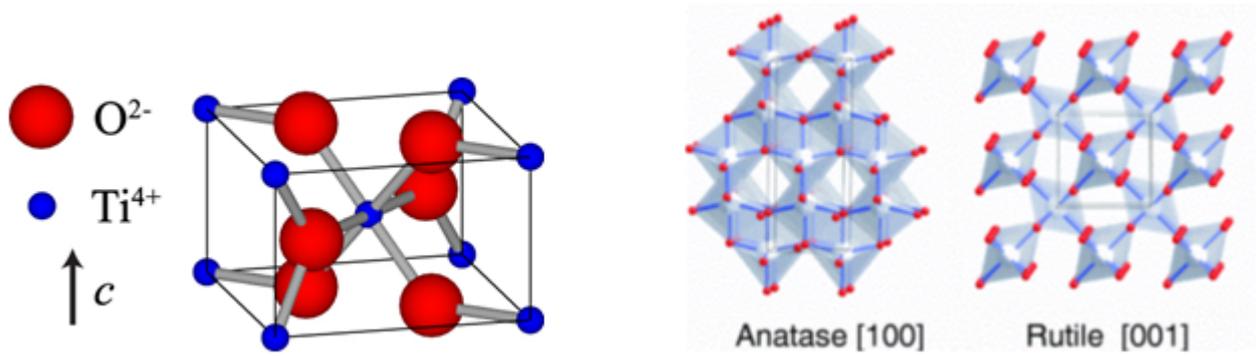


FIGURE 3.1 – Structure cristallographique de TiO_2 ; Anatase dans le plan (100) et Rutile dans le plan (001).

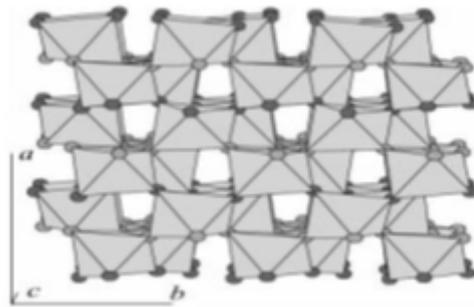


FIGURE 3.2 – Mailles cristallographiques de la phase brookite [74].

3.2.1 Activité photocatalytique de TiO_2

Grâce à ses différentes propriétés structurales, électroniques et optiques et du fait de sa facilité de synthèse, sa stabilité chimique, son efficacité et son faible coût, le TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la littérature.

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane est affectée par ses propriétés physicochimiques en particulier la taille, la surface spécifique des particules, ou encore la structure cristalline.

3.2.2 Effet de la taille des particules

La taille des particules est un facteur crucial qui influence la vitesse de dégradation des polluants organiques. De nombreux auteurs ont comparé l'activité photocatalytique de différentes tailles de nanoparticules de TiO_2 . Ils ont rapporté que la taille de particules est directement liée à la surface spécifique, celle-ci détermine les sites actifs disponibles. Elle influence également l'énergie de la bande interdite qui définit la quantité de photons pouvant être absorbés [75][76].

3.2.3 Effet de la surface spécifique

L'augmentation de la surface spécifique et la réduction de la taille des particules de TiO_2 permet également d'accroître l'efficacité de la réaction en photocatalyse comme cela a été montré avec le suivi de la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane, préparées par la méthode sol-gel en présence et en absence d'ions fluorure. Le catalyseur avait subi un traitement hydrothermique puis une calcination dans le but d'augmenter la cristallinité des particules. Une relation étroite a été trouvée entre le taux de disparition du phénol et la taille des particules, avec une efficacité maximale lorsque la combinaison de particules de grande taille (7.8nm) et des sites de surface couverts par le fluorure est réalisée [77].

3.2.4 Effet de la structure cristalline

La phase cristalline est aussi un facteur important qui fait varier l'activité photocatalytique du TiO_2 . La phase anatase est considérée comme étant la plus photoactive ; néanmoins, les raisons de cette différence d'activité photocatalytique restent encore sujettes à débats [60]. Zhang et ses collaborateurs [78] ont étudié (DFT) la structure cristalline ainsi que les états des bandes de valence et de conduction de l'anatase, du rutile et de la brookite en utilisant le premier principe de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT : density functional theory). Les résultats ont montré que l'anatase possède une bande interdite indirecte ce qui rend difficile toutes transition de l'électron photoexcité de la bande de conduction à la bande de valence, tandis que les bandes interdites du rutile et de la brookite sont des bandes directes. La durée de vie des électrons et trous est plus longue dans la phase anatase. Les auteurs ont également observé que la masse effective des électrons présents dans la phase anatase est plus légère que pour les deux autres formes cristallines, ce qui induit une migration rapide des porteurs de charges jusqu'à la surface diminuant ainsi leur vitesse de recombinaison. Un autre élément expliquant la différence de photoactivité est le niveau de l'énergie de Fermi qui se trouve légèrement plus élevé dans l'anatase. Ce qui induit une baisse d'affinité avec l'oxygène et une augmentation du nombre de groupements hydroxyle à la surface contribuant à une activité photocatalytique plus importante [79].

3.3 Le dioxyde de silicium (SiO_2)

La silice ou dioxyde de silicium peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre)[80].

Le dioxyde de silicium amorphe a été l'un des matériaux les plus étudiés en science des matériaux et en physique de la matière condensée. Il est également un matériau de choix pour, par exemple, les fibres optiques et les cellules solaires, ce qui rend son rôle dans la technologie moderne encore plus important [81]. Ce matériau ne présente qu'un ordre local contrairement aux matériaux cristallins qui possèdent un motif unique reproduit indéfiniment dans les trois directions de l'espace. Cette structure amorphe représentée schématiquement sur la (figure 3.3), est constituée de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par des liaisons $Si-O-Si$, où chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium [82]. La liaison $Si-O$ a une longueur de $1.6nm$, l'angle de la liaison $Si-O-Si$ varie entre 100° et 180° . Les tétraèdres SiO_4 enchaînent des réseaux désordonnés, caractérisés par une distribution des tailles de cycles fermés $Si-O-Si-O-$ contenant 3 à 8 atomes de Si [83].

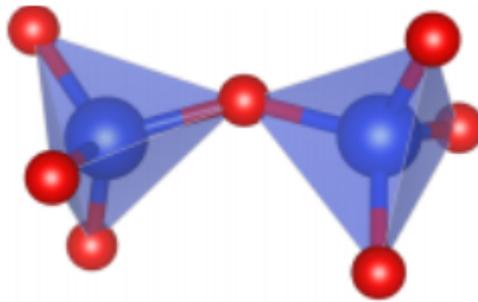


FIGURE 3.3 – Deux tétraèdres SiO_4 reliés par les sommets [84]..

3.4 Composite de dioxyde de titane-dioxyde de silicium ($TiO_2 - SiO_2$)

Même si le TiO_2 a été utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation d'un certain nombre de polluants, son efficacité sur la dégradation est en partie limitée en raison de sa faible propriété adsorbante. Afin d'améliorer l'efficacité de l'oxyde de titane, des chercheurs ont élaboré des matériaux d'oxydes mixtes qui peuvent fournir un grand nombre de sites adsorbants; de plus, en générant des structures hautement poreuses avec de grandes surfaces spécifiques, dispersion efficace de l'oxyde de titane peut également être obtenu [85, 86]. Parmi les différents oxydes mixtes, l'oxyde de titane- silice ($TiO_2 - SiO_2$) a répondu aux attentes de plusieurs chercheurs, en raison d'une surface spécifique élevée et caractère hydrophobe de la silice [87].

Les particules de dioxyde de titane supportées sur gel de silice ($TiO_2 - SiO_2$) préparées par la méthode sol – gel étaient utilisées comme photocatalyseurs dans la dégradation. L'échantillon préparé a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre (XRD), spectroscopie infrarouge

(IR) et microscopie électronique à balayage (MEB). Le catalyseur supporté avait une grande surface spécifique et une bonne capacité de sédimentation. Le taux de photodégradation du polluant organique sous irradiation UV dépendait fortement de la capacité d'adsorption du catalyseur, et la photoactivité du catalyseur supporté était beaucoup plus élevée que celle des dioxydes de titane pur. Et le $(TiO_2 - SiO_2)$ était plus rapide que du TiO_2 comme photocatalyseur. L'effet de la charge de TiO_2 sur la photoactivité des particules de $(TiO_2 - SiO_2)$ a également été discuté. Avec une bonne activité photocatalytique sous irradiation UV et la capacité d'être facilement séparé du système réactionnel, ce nouveau type de catalyseur présentait le potentiel efficace dans le traitement des polluants organiques dans les systèmes aqueux [88].

4

Résumés des travaux antérieurs

Dans cette partie nous présentons des résumés de quelques travaux en relation avec notre thème c.à.d. sur la photodegradation hétérogène de nitrophenol en présence de photocatalyseur $SiO_2 - TiO_2$ ($UV/SiO_2 - TiO_2$) ou TiO_2 (UV/TiO_2).

Gaffour Hafida [89] : a étudié la dégradation d'une solution aqueuse du 4-nitrophénol par quelques procédés d'oxydation avancée à savoir le procédé photo-Fenton ($UV_{solaire}/Fe^{2+}/H_2O_2$), la photocatalyse hétérogène UV/TiO_2 (anatase) et les procédés sonochimiques ; US seul, photo-sonolyse (US/H_2O_2), sonocatalyse ($US/Fe^{2+}/H_2O_2$). Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et représentée par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement. La dégradation du 4-nitrophénol a été complétée par une mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) dont l'objectif principal est de déterminer le taux de minéralisation du 4-nitrophénol. Dans la suite, nous ne présenterons que le résumé des résultats obtenu lors de la photocatalyse hétérogène UV/TiO_2 .

Synthèse de TiO_2 : Le TiO_2 anatase a été synthétisé par la méthode sol-gel en utilisant les tétrachlorures de titane ($TiCl_4$) comme une matière première. $0.5mL$ de H_2SO_4 est ajoutée à $17.5mL$ de $TiCl_4$ puis complété à $500mL$. Cette solution doit être maintenue à une valeur de pH comprise entre 7 – 8 en ajoutant une solution d'ammoniaque. Le gel obtenue est ensuite lavé par le chlorure d'ammonium afin de former un précipité qui doit être séché dans l'étuve sous une température de $100^\circ C$. La dernière étape de ce travail est la calcination du produit séché à $550^\circ C$ pendant 4, 5h afin d'obtenir l'anatase.

Effet de pH :

L'influence de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 anatase a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : $[TiO_2] = 0.025g/L$ $[4 - NP] = 20mg/L$ et les valeurs de pH de 4, pH du milieu=6 à 10.

Il apparait dans les résultats présentés sur la figure 4.1 qu'une augmentation de pH provoque une diminution du rendement de dégradation du 4-nitrophénol de 93% ($pH = 4$) à 18% ($pH = 10$). Ces résultats trouvés peuvent être dûs à l'influence sur la charge de la surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. De ce fait, le TiO_2 , avec une PZC égale à 6.3, peut être présent sous trois formes (chargées) hors sa forme commune qui dépend de la valeur de pH (tableau 4.1).

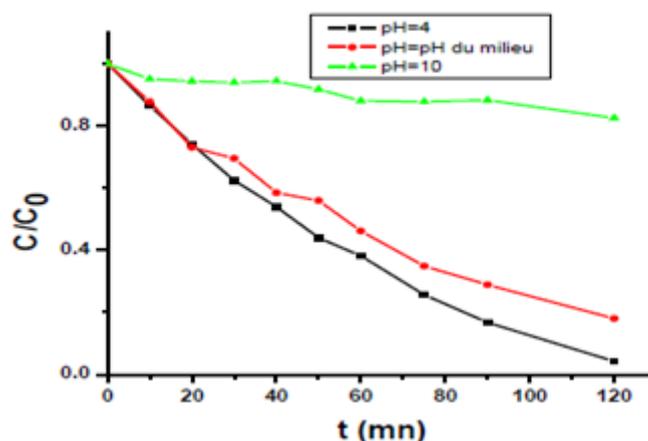


FIGURE 4.1 – Effet de pH sur la dégradation du 4- NP par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase) ; $[TiO_2] = 0.025g/L$, $[4-NP] = 20mg/L$, $V = 300mL$, $T = 23^\circ C$.

TABLE 4.1 – La distribution des espèces chimiques en fonction du pH du milieu réactionnel.

pH	Espèce chimique
pH < 3	$TiOH_2^+ \geq 20\%$
3 < pH < 10	$TiOH \geq 80\%$
pH > 10	$TiO^- \geq 20\%$

C'est dans le domaine de la prédominance de $TiOH$ qu'on a une meilleure efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO_2 . Il peut y avoir des interactions attractives entre le polluant sous sa forme commune et la charge de la surface du catalyseur. Par contre, à pH alcalin, ces interactions électrostatiques sont limités ce qui crée une répulsion entre les phénates (forme de 4-NP à pH basique) et les TiO^- et empêche l'adsorption de ces ions organiques à la surface du catalyseur. Ces résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés par Aref Shokri et al, qui ont obtenu une bonne efficacité de la dégradation du 4- NP à un $pH = 3$.

Effet de [4-NP] :

Pour étudier l'effet de la concentration du 4-nitrophénol sur l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV/TiO_2 (anatase), ils ont suivi la dégradation de 300mL de 4- NP en présence de 0.025g/L de photocatalyseur et en variant la concentration du polluant de 10 à 40 mg/L. Le mélange réactionnel doit être soumis à une agitation continue de 20mn, à l'abri de la lumière pour atteindre le temps d'équilibre estimé, avant d'être irradié en utilisant une lampe UV à 254nm.

La (figure4.2) montre qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol implique une

diminution du rendement de dégradation, il décroît de 87% en traitant 10mg/L de 4-NP à 26% en utilisant 40mg/L de ce polluant organique.

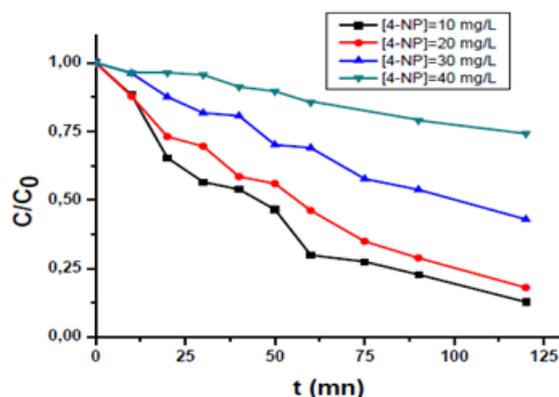


FIGURE 4.2 – Effet de [4 – NP] sur l'efficacité du procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase); $[TiO_2] = 0.025g/L$, pH du milieu=6, $V = 300mL$, $T = 23^\circ C$.

Ces résultats trouvés sont en accord avec ceux trouvés par N. Daneshvar et al. (2007), qui a expliqué ce phénomène par l'imperméabilité de la solution à forte concentration du polluant à l'irradiation ultraviolette, et à la formation des produits intermédiaires. Selon des études effectuées récemment, l'obtention d'un bon rendement de dégradation aux faibles teneurs en polluant est due principalement à l'importance des forces d'attraction polluant-surface du photocatalyseur et le nombre important des sites actifs libres. Par contre, à des quantités importantes en produit organique, le nombre de sites actifs occupés devient de plus en plus important ce qui provoque leur saturation et réduire l'activité photocatalytique et la production des OH^\bullet .

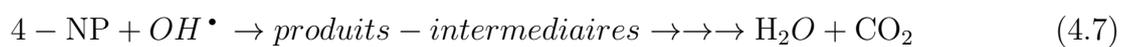
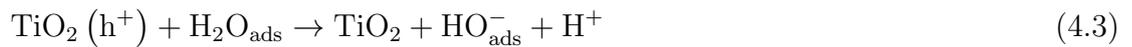
Identification de quelques produits intermédiaires lors de la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé UV_{254nm}/TiO_2 (anatase)

L'identification des sous produits de la photodégradation du 4-nitrophénol à été effectuée par HPLC et sont présentés dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – La distribution des espèces chimiques en fonction du pH du milieu réactionnel.

Temps de rétention (t_R) (mn)	Produit
4,354	4 -nitrophénol
3,206	4 -nitrocatechol
2,182	hydroquinone
1,793	acide acétique
1,328	acide maléique

Le tableau 4.2 révèle que la dégradation du 4-nitrophénol par photocatalyse conduit à la formation des produits intermédiaires qui sont principalement : phénol, hydroquinone et les acides (acide acétique, acide maléique). Ils proviennent de la l'attaque radicalaire des OH^\bullet sur le 4-NP selon le mécanisme suivant ;



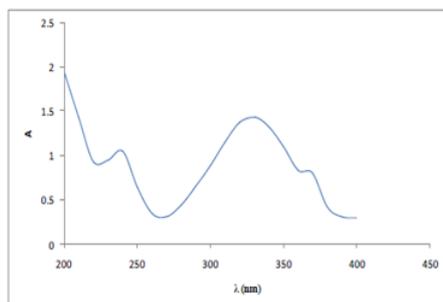


FIGURE 4.3 – Spectre d'absorption du 4-NP dans une solution aqueuse.

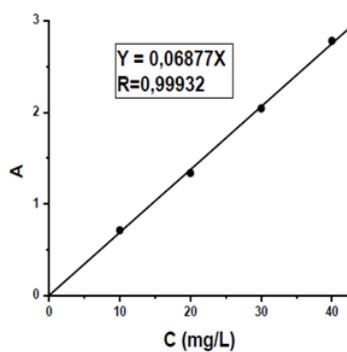
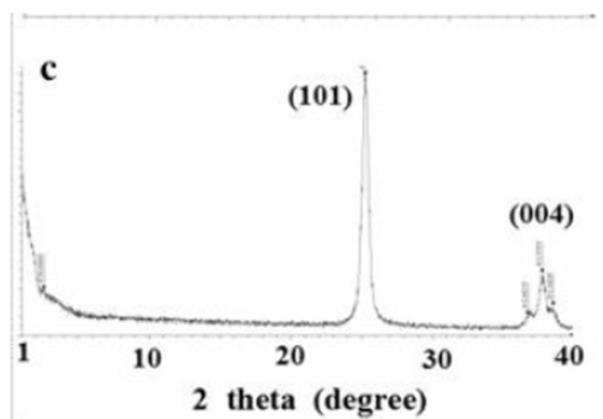


FIGURE 4.4 – Courbe d'étalonnage du 4- NP.

FIGURE 4.5 – Le spectre DRX de l'anatase TiO_2 .

M. Bellardita et autres [90] ont étudié l'Activité photocatalytique des systèmes TiO_2/SiO_2 . Ces derniers ont été préparés par une méthode humide dans des conditions douces en utilisant $TiCl_4$ comme précurseur de TiO_2 . L'activité photocatalytique des échantillons a été utilisée pour la dégradation du 4 – nitrophenol.

Préparation des échantillons

Trois types de SiO_2 commercial ont été utilisés comme supports : Cabot, Axim et Cendres volantes. La silice de Cabot était ultrapure tandis que les deux autres silices, dérivées de la combustion de minéraux (quartzite), contenaient différents pourcentages de divers oxydes comme CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O .

Le tétrachlorure de titane a été utilisé sans aucune purification. Le $TiCl_4$ a été rajouté lentement à l'eau distillée (rapport de volume 1 : 10) à température ambiante. La réaction d'hydrolyse était très exothermique et a produit de grandes quantités de vapeurs de HCl . Après environ 10 heures d'agitation continue, une solution claire a été obtenue. 10g de silice (Cabot, Axim ou cendres volantes) ont été ajoutés à 110ml de la solution de $TiCl_4$ et la suspension obtenue a été portée à ébullition pendant 2h. De l'eau a été rajoutée en continu pour compenser la quantité évaporée. La suspension obtenue a été séchée dans un évaporateur rotatif. Les échantillons ont été désignés respectivement par $TiO_2/Cabot$, $TiO_2/Axim$ et $TiO_2/cendres$ volantes. Le pourcentage en poids de TiO_2 contenu dans tous les échantillons était de 42%. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX (figure 4.6), microscopie électronique à balayage (MEB, figure 4.7) et BET.

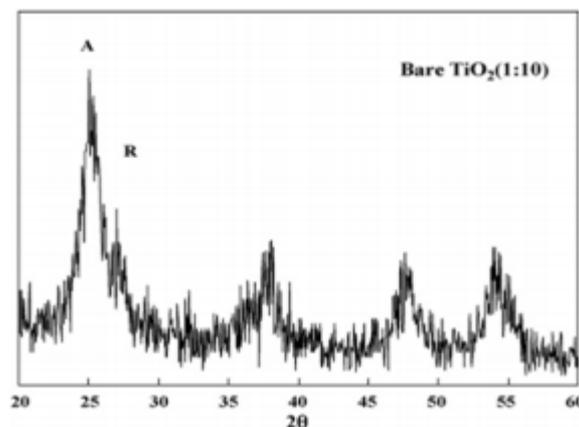


FIGURE 4.6 – Diagramme de rayons X du TiO_2 obtenu par ébullition d'un mélange 1 : 10 $TiCl_4/H_2O$ pendant 2h. A : anatase, R : rutile. .

Le diffractogramme (figure 4.6) révèle la présence d'une phase anatase mal cristallisée et d'une petite quantité de rutile.

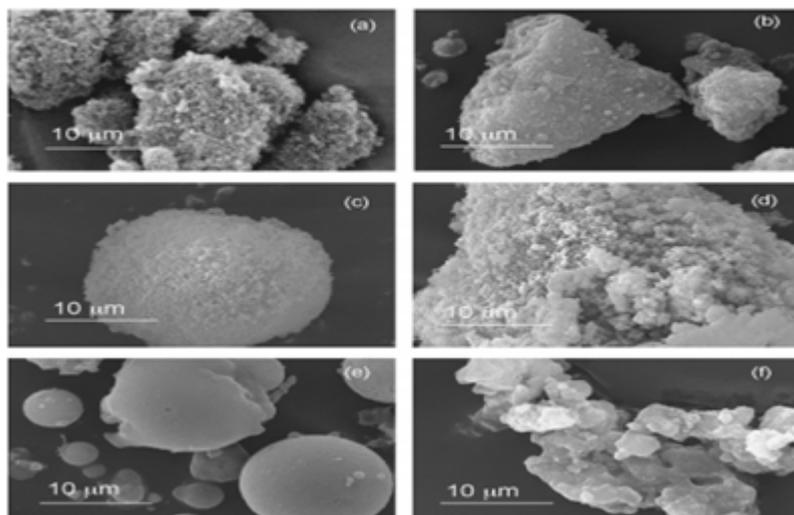


FIGURE 4.7 – Micrographies *MEB* des différents échantillons : (a) silice Cabot ; (b) $TiO_2/Cabot$; (c) silice Axim ; (d) $TiO_2/Axim$; (e) silice Fly Ash ; (f) $TiO_2/FlyAsh$.

Les analyses *MEB* – *EDX* ont été utilisées pour étudier la morphologie des particules et l'homogénéité de la distribution du TiO_2 sur le support SiO_2 . La Figure 4.7 présente les images *MEB* des échantillons étudiés. À partir des images relatives aux échantillons de TiO_2/SiO_2 , il est possible de noter que les particules de silice ont servi de centres de nucléation pour la précipitation du TiO_2 , indépendamment du type de silice. La morphologie des échantillons de TiO_2/SiO_2 était très différente de celle du support correspondant.

Le tableau 4.3 présente les surfaces spécifiques de trois types de silice commercial et de tous les échantillons élaborés.

TABLE 4.3 – surfaces spécifiques des différents échantillons.

Echantillons	Surface (m^2g^{-1})
Silice de cabot (SiO_2 : 99%)	191
$TiO_2/ Cabot$	177
Aximes de silice (SiO_2 · 90 – 95%)	29
$TiO_2/Axim$	49
Cendres volantes de silice (SiO_2 : 45 – 50%)	4.7
$TiO_2/Fly Ash$	29

$TiO_2/cabot$ a été testé en système liquide –solide car des polluants dangereux peuvent être dissous dans l'eau ou l'humidité présente à la surface des structures en ciment.

Tests photocatalytiques :

4-nitrophenol a été photodégradé dans un réacteur batch (liquide –solide) en utilisant une lampe de 125W de moyenne pression du type Helios Italquartz Italie, l'irradiation était de $10.8mW/cm^{-2}$. Des volumes de 5ml ont été prélevés à des intervalles du temps avec une seringue, le catalyseur a été séparé de la solution par filtration en utilisant papier filtre 0.1m. La détermination quantitative de 4-nitrophenol a été réalisée en mesurant son absorbance à 315nm.

La figure 4.8 montre la variation de la concentration de 4-nitrophenol en fonction du temps d'irradiation pour un test photocatalytique réalisé en présence de $TiO_2/cabot$. La concentration initiale de 4-nitrophenol était de 20ppm et était complètement dégradé en 4heurs environ.

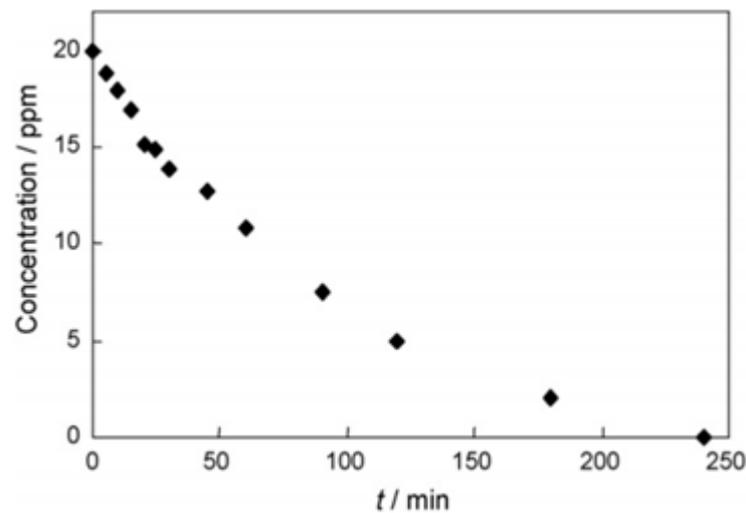


FIGURE 4.8 – Dégradation photocatalytique de 4 – nitrophenol en présence de $TiO_2/cabot$

La photoactivité du $TiO_2/Cabot$ est restée pratiquement la même lorsque trois essais photocatalytiques ont été effectués avec le même échantillon dans les systèmes gaz-solide et liquide-solide. La stabilité à long terme de ce matériau est encourageante pour son emploi éventuel dans l'industrie du ciment. la stabilité à long terme de ce matériau est encourageante pour sa possible emploi dans l'industrie du ciment.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La gestion des eaux est un problème mondial majeur, qu'elle soit vouée à la potabilisation, à la réutilisation des eaux usées ou au traitement pour le rejet dans l'environnement. La persistance de polluants résiduels après des traitements conventionnels et l'application de normes de plus en plus contraignantes a amené à mettre en œuvre de nouveaux procédés de traitement. Aujourd'hui, cette étude bibliographique a montré des éclaircissants encourageants concernant l'intensification de la dégradation des polluants organiques non ou peu miscibles dans l'eau par les procédés d'oxydation avancés, « photocatalyse hétérogène ».

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée, elle présente un grand nombre d'avantages pour la dégradation, limite l'utilisation de produits chimiques oxydants (O_3 , H_2O_2) et n'utilise que la lumière (UV ou solaire). Elle est surtout adaptée aux faibles débits et faibles concentrations, et peut être utilisée en complément d'autres technologies.

L'activité photocatalytique de dioxyde de titane est affectée par ses propriétés physicochimiques en particulier la taille, la surface spécifique des particules, ou encore la structure cristalline. D'après les recherches des autres auteurs, le procédé photocatalyse hétérogène est efficace pour la minéralisation du 4-nitrophénol, la dégradation du p-NP est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Bibliographie

- [1] Bleiefert, C. Perraud, R. Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets. Edition : de Beock (2004).
- [2] François, R. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ediscience international, Paris (2000).
- [3] M. S. Ouali, Cours d'universitaires biologiques et traitement des eaux. Ben-Aknoun, Alger (2001).
- [4] F. W. Owa, Water pollution : sources, effects, control and management. International Letters of Natural Sciences, 3, (2014), p1-6.
- [5] M. Z. Belhadj, Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la wilaya de skikda, Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, Université Mohamed Khider Biskra (2017).
- [6] S. Guergour, Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton, Mémoire de Magistère en Génie Electrochimique, Université Ferhat Abbas-Setif-1 (2014).
- [7] S. Bensaha, Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane. Thèse de Doctorat en Science, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen (2018).
- [8] M. Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés, Université Mentouri,

- Constantine (2012).
- [9] O. Khelifi, I. Mehrez, M. Younsi, M. Nacef, A. M. Affoune, Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue, *Larhyss Journal*, 36 (2018), p145-156.
- [10] A. Assaad, Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, Université de Lorraine (2014).
- [11] C. Leveque, *Ecosystèmes aquatique*. Hachette, Paris (1996).
- [12] N. Lardjane, R. Selam, Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager « ENIEM » (2016).
- [13] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement : aire, eau, sols déchets*, Édition de Boeck 2 ème édition, Bruxelles (2001), p285-336.
- [14] S. Dégrement, *Mémento technique de l'eau, technique en documentation*, 10 ème édition, Paris (2005), p587.
- [15] S. Dégrement, *Mémento technique de l'eau, Édition technique et documentation*, 9ème édition, Paris (1989), p 49-56.
- [16] S. Menouer, S. Taibi, Étude de la qualité des rejets liquides industriels en aval du complexe GL1/Z, *Gestion des déchets et pollution des écosystèmes*, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran (2014).
- [17] I. Bouaziz Karime, *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique*, Thèse de doctorat en Génie des procédés et de l'Environnement, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) (2014).
- [18] Y.S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34, (1999), p451-465.
- [19] B. H. Hameed, A. A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *Journal of Hazardous Materials*,

- 160, (2008), p576–58.
- [20] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, (1918), p1361-1403.
- [21] H.M.F. Freundlich, About the adsorption in solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 57, (1906), p385–470.
- [22] R.M. Narbaitz, J. Cen, Electrochemical regeneration of granular activated carbon, *Water Research*, 28, (1994), p1771-1778.
- [23] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *Journal of Hazardous Materials*, B135, (2006), p264–273.
- [24] T. Javor, W. Buchberger, I. Tancos, Determination of lignin degradation compounds in different wood digestion solutions by capillary electrophoresis, *Mikrochimica Acta* (2000), p 45-53.
- [25] M.G. Rao, A.K. Gupta, Ion Exchange Processes Accompanied by Ionic Reactions, *The Chemical Engineering Journal*, 24, (1982), p181-190.
- [26] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [27] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4), (1986), p479–491.
- [28] Moncada, S. R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev* 43(1991), p109-142.
- [29] H. Zollinger, *Chimie des couleurs. Synthèse, propriétés et applications des colorants et pigments organiques 3ème édition revise*, 43 (40), (2004), p5291-5292.
- [30] A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, *Chemosphere* 80, (2010), p759-763.

-
- [31] O. Aktas, F. çeçen, Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials* 177, (2010), p956-961.
- [32] M. Kulkarni, A. Chaudhari, Microbial remediation of nitro-aromatic compounds : An overview, *Journal of Environmental Management* 85, (2007), p496-512.
- [33] Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y.Kawase, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, *Process Biochemistry* 46, (2011), p 284-289.
- [34] Source internet, [https ://fr.wikipedia.org/wiki/4-Nitroph](https://fr.wikipedia.org/wiki/4-Nitroph) Consulté, le (07/06/2020) a 23h10min.
- [35] J. Anderson, T. Byrne, K. J. Woelfel et J. E. Meany, The Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate : A Versatile Reaction To Study Enzyme Kinetics , *Journal of Chemical Education*, vol. 71, no 8, n°8, (1994), p715.
- [36] P.Cooper , *Colour in dyehouse effluent, the society of dyers and colourists*, (1995).
- [37] D. Heddi, *Interaction des copolymers P4VP-alkylbromé avec les textiles*, Université Abou-bakr Belkaid (2013).
- [38] R. Desjardins, *Le traitement des eaux 2 ème édition revue* (1990).
- [39] M. Arias, M. T. Barral, J. C. Mejuto, *J. Chemosphere* (2002).
- [40] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, *C. R. Chimie* 12, (2009).
- [41] Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, E. Ejakouk, Y. Ait-Ichou ; Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO_2), en suspension aqueuse. *J. Mater. Environ. SCI.* 7 (2), (2016), p671-678.
- [42] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R Marotta, *Catalysis Today* 53 (1999), p51-59.

- [43] C. Pétrier, A. Francony, *Ultrasonics Sonochemistry* 4, (1997), p295-300.
- [44] T. Aissani, S. Ait Chikh, Etude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé photocatalytique ($UV/TiO_2, UV/ZnO$) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique, Université de bejaia, (2015).
- [45] G.V.Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH^\bullet / O^-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 17(2), (1988), p513–886.
- [46] M. EL Azzouzi, Persistance, mobilité et photo-dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ; Thèse de doctorat d'état, Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc (1999).
- [47] P.M. Badot, G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés Membranaires, bio adsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté 339, (2007).
- [48] Z. Redouane salah, Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, mémoire de magister en chimie analytique et physique, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [49] E. Baur, A. Perret, The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide, *Helv. Chem. acta*, vol. 7, (1924), p910–915.
- [50] S. Kato, F. Mashio, "No Title," *Abtr. B. Annu. Meet. Chem. Soc. Japan* (1956), p223.
- [51] M. Landau, Action of ultraviolet rays on lactic acid, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 152, (1912), p1308–1309.
- [52] M. Landau, Le phénomène de la photocatalyse, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 156, (1913), p1894–1896.
- [53] M. Formenti, S.J. Teichner, Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis, vol. 2, (1973), p1011–1023.

-
- [54] A. Walker, S. J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis : Photooxidation of methyl butanol, *J. Catal.*, vol. 50, (1977), p237–243.
- [55] N. Djeghri, J. S. Teichner, Heterogeneous photocatalysis : the photooxidation of 2-methyl butane, *J. Catal.*, vol. 62, (1980), p99–106.
- [56] N. Serpone, V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis : a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s, *Photochem. Photobiol. Sci*, vol. 11, no. 7, (2012), p1121–50.
- [57] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, vol. (5358), no. 238, (1972), p37–38.
- [58] S. N. Frank and A. J. Bard, Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 1, (1977), p303–304.
- [59] A. Machulek, S. C. Oliveira, M. E. Osugi, V. S. Ferreira, F. H. Quina, R. F. Dantas, S. L. Oliveira, G. a Casagrande, F. J. Anaissi, V. O. Silva, R. P. Cavalcante, F. Gozzi, D. D. Ramos, A. P. P. Da Rosa, A. P. F. Santos, D. C. De Castro, and J. a Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants,” *Org. Pollut. - Monit. Risk Treat.*, (2013).
- [60] K. MADOU, Etude des propriétés photophysiques de $TiO_2 - SiO_2$ en présence d’un colorant et son application, thèse de doctorat en Optique et Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas – Sétif 1 (2019).
- [61] S.Bouhadoun, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse, Thèse de doctorat en chimie, Université Paris-Saclay (2015).
- [62] B. Kraeutler, C. D. Jaeger, and A. J. Bard, “Direct observation of radical intermediates in the photo-Kolbe reaction - heterogeneous photocatalytic radical formation by electron spin resonance,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 15, (1978), p4903-4905.

-
- [63] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53, (1999), p115-129.
- [64] A.V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem* 133, (2000), p89-97.
- [65] K. Nasri, S. Merabet, traitement et evaluation de la decomposition des polluants organique par voie photocatalytique en phase aqueusz, Université de Bejaia, (2015).
- [66] Huchon, El. Rapha, Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support. lyon : s.n (2006).
- [67] M. W. Guellil, Mémoire de magister en Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux, Photodégradation du méthyle orange polluant modèle par TiO_2 mésoporeux dopé (2017).
- [68] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 162 (2004), p317-322.
- [69] J. Bandara, J. Mielczarski, J. Kiwi, *Langmuir* 15 (1999), p7680-7687.
- [70] S. SAAIDIA, Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, Thèse de Doctorat en Chimie Analytique et Environnement , Université Badji mokhtar- Annaba (2018).
- [71] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress. Solid State Chemisty. Vol 32(12)* (2004), p33-177.
- [72] P.Y. Simons, F. Dacheille, The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 , *Acta Crystallographica. Vol 23(2)* (1967), p334-336.
- [73] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, New hollandite oxides : $TiO_2(H)$ and $K_{0.06}TiO_2$. *Journal Solid State Chemisty. Vol 81(1)*, (1989), p78-82.

- [74] D. Agatino, B. Marianna, P. Leonardo, Review Brookite, the Least Known TiO_2 Photocatalyst. *Journal catalysts.* , vol 3, (2013), p36-73.
- [75] C. B. Almquist, P. Biswas, Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO_2 on Its Photoactivity. *Journal of Catalysis.* Vol 212(2), (2002), p145-156.
- [76] H. Lin, C. Huang, W. Li, C. Ni, S. Shah, Y. Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B : Environmental.* Vol 68(1), (2006), p1-11.
- [77] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Grenoble (2012).
- [78] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 , *Physical Chemistry Chemical Physics.* Vol 16(38), (2014), p20382-20386.
- [79] G.D. Park, S.H. Choi, Y.C. Kang, Electrochemical properties of ultrafine TiO_2 -doped MoO_3 nanoplates prepared by one-pot flame spray pyrolysis, *RSC Advances.* Vol 4(33), (2014), p173-182.
- [80] B. Blland, G. Barbottin, Defects in silica films, their nature-their properties, tiré de instabilities in silicon devices ,G.Barbottin et A.Vapaille. Elsevier editions. Vol 1, (1986), pp.104-149.
- [81] T. Bakos, Defects in amorphous SiO_2 , reactions,dynamics and optical properties. Thèse de Doctorat en Physique, Université Nashville Tennessee (2003).
- [82] J.R.G. DaSilva, D.G. Pinatti, C.E. Anderson, M.L. Rudee, A refinement of the structure of vitreous silica, *Philosophical Magazine.* Vol 31(3), (1975), p713-717.
- [83] F.R. Boyd, J.L. England, Apparatus for Phase-Equilibrium Measurements at Pressures up to 50 Kilobars and Temperatures up to 1750C°, *Journal of Geophysical Research,* Vol 65, (1960), p741-749.

- [84] H. HAY, Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO_2 et B_2O_3 par méthodes ab initio, Thèse de Doctorat en Physique et Chimie des matériaux, Université Pierre et Marie curie (2016).
- [85] R. J Davis, Z. Liu, Titania–Silica : a model binary oxide catalyst system, *Chemistry of Materials*, vol. 9, no. 11, (1997), pp. 2311–2324.
- [86] K. Brodzik, J. Walendziewski, M. Solarisai, L. Van Ginneken, K. Elst, V. Meynen, The influence of preparation method on the physicochemical properties of titania-silica aerogels. Part II, *Journal of Porous Materials*, vol. 15, no. 5, (2008), p541–549.
- [87] C. Anderson, A. J. Bard, An improved photocatalyst of TiO_2/SiO_2 prepared by a sol-gel synthesis, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 24, (1995), p9882–9885.
- [88] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, A. Nounah, A. Ihlal, Y. Ait-Ichou, Synthèse sol-gel de photocatalyseur TiO_2SiO_2 pour la photodégradation du β -naphtol (2009).
- [89] H. Gaffour, Élimination de du 4-nitrophénol par des procédée d'oxydation avancée, Thèse de Doctorat en Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, (2016).
- [90] M. Bellarditaa. Addamoa. Di Paolaa, G., L. Cassarb. Borsac, Activité photocatalytique des systèmes TiO_2/SiO_2 , *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010), p707-713.