

## Mémoire de Master

Présenté par :

- HADIOUCHE DIHIA
- HAMOUCHE ASSIA

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie  
Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

**Elimination de la rhodamine B par photo-dégradation catalytique en  
présence de TiO<sub>2</sub> dopé au lanthane**

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
SIFAOUI Hocine	chimie	Président
BRAHMI Daouia	chimie	Examinatrice
AITBRAHAM Leila	chimie	Encadrante

**2021-2022**

---

# REMERCIEMENTS

---

**“ Au terme de ce travail, Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir accordé le courage, la patience, la persévérance et la santé qui nous ont été utiles tout au long de notre parcours ”**

Le travail présenté dans ce mémoire de master a été réalisé au sein du laboratoire de chimie analytique et des matériaux de sciences exactes de l'université Abderrahmane Mira de Bejaïa.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à madame AITBRAHAM Leila, pour la confiance qu'elle a bien voulu nous accorder en nous proposant ce thème et d'avoir dirigé ce mémoire.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre sincère gratitude aux membres du jury, pour l'attention accordée à l'examen de ce projet de fin d'étude et l'honneur qu'ils nous ont fait en venant juger ce travail.

Nous tenons à remercier également, Madame HABI Assia pour sa disponibilité et sa gentillesse.

.

---

# DEDICACES

---

**“ Louange à Dieu qui nous a conduits à cela. Nous n'aurions pas été guidés, si Dieu ne nous avait pas guidés ”**

J'ai tout le plaisir de dédier ce modeste travail à :

À mes chers parents,

Qui m'ont toujours soutenue, je vous dis merci pour toutes les valeurs que vous m'avez inculquées.

À mes sœurs et frères

À mon mari

À toute ma famille grande et petite sans exception.

À tous mes amis

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

---

# DEDICACES

---

**“ Louange à Dieu qui nous a conduits à cela. Nous n'aurions pas été guidés, si Dieu ne nous avait pas guidés ”**

J'ai tout le plaisir de dédier ce modeste travail à :

A mon père (qu'il repose en paix)

A ma mère

A mes frères

A tous ceux qui me sont chers

**ASSIA**

---

# SOMMAIRE

---

<b>LISTE DES ABBREVIATION .....</b>	<b>.....</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>.....</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>.....</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : POLLUTION DE L'EAU ET GENERALITES SUR LES COLORANTS.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 POLLUTION DE L'EAU .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 INTRODUCTION .....	3
1.1.2 SOURCE DE POLLUTION DE L'EAU .....	3
1.1.2.1 <i>Pollution industrielle</i> .....	3
1.1.2.2 <i>La pollution agricole</i> .....	4
1.1.2.3 <i>Pollution domestique</i> .....	4
1.1.2.4 <i>Pollution accidentelle</i> .....	4
1.1.2.5 <i>Pollution pluvial</i> .....	4
1.1.3 TYPES DE POLLUANTS .....	5
1.1.3.1 <i>Polluants fécaux</i> .....	5
1.1.3.2 <i>Substances inorganiques toxiques</i> .....	5
1.1.3.3 <i>Substances inorganiques nuisibles</i> .....	5
1.1.3.4 <i>Substances organiques non naturelles</i> .....	5
1.1.3.5 <i>Huiles et émulsifiants libres</i> .....	5
1.1.3.6 <i>Matières solides en suspension</i> .....	5
1.1.3.7 <i>acides forts et bases</i> .....	6
1.1.4 PROCEDE DE DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUE .....	6
1.1.4.1 <i>Procédés physiques</i> .....	6
1.1.4.2 <i>Procédés biologiques</i> .....	6
1.1.4.3 <i>Procédés chimiques</i> .....	6
<b>1.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS .....</b>	<b>7</b>
1.2.1 INTRODUCTION .....	7
1.2.2 HISTORIQUE DES COLORANTS .....	7
1.2.3 DEFINITION DES COLORANTS .....	8
1.2.4 NOMENCLATURE DES COLORANTS .....	10
1.2.5 CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	10
1.2.5.1 <i>Classification selon la constitution chimique</i> .....	10
1.2.5.2 <i>Classification tinctoriale des colorants</i> :.....	11
1.2.5.3 <i>Classification technologique</i> .....	12
1.2.5.4 <i>Classification technique</i> .....	12

1.2.6 UTILISATION DES COLORANTS .....	12
1.2.7 TOXICITE DES COLORANTS.....	13
1.2.8 COULEUR, TURBIDITE, ODEUR.....	13
1.2.9 LEGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT.....	13
1.2.10 NECESSITE DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS COLORES.....	14
<b>1.3 MOLECULE ETUDIEE (LA RHODAMINE B) .....</b>	<b>15</b>
1.3.1 LA RHODAMINE B : .....	15
1.3.2 UTILISATION : .....	15
1.3.3 LES MOYENS DE DECOLORATION DE LA RHODAMINE B : .....	16
<b>CHAPITRE 2 : LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE ET LA PHOTO-CATALYSE HETEROGENE.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA) .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3 REACTIVITE DES RADICAUX HYDROXYLES.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 CARACTERISTIQUES DU RADICAL OH' .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 MECANISME D'OXYDATION PAR LES RADICAUX LIBRES .....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 DEFINITION DE LA PHOTO-DEGRADATION.....</b>	<b>20</b>
2.6.1 LA PHOTO-DEGRADATION DIRECT .....	20
2.6.2 LA PHOTO-DEGRADATION INDIRECTE .....	21
<b>2.7 GENERALITES SUR LA PHOTO-CATALYSE HETEROGENE.....</b>	<b>21</b>
2.7.1 DEFINITION DE LA PHOTO-CATALYSE HETEROGENE.....	21
2.7.1.1 <i>Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur.....</i>	22
2.7.1.2 <i>Adsorptions des réactifs sur le catalyseur.....</i>	22
2.7.1.3 <i>Interactions entre réactifs adsorbés à la surface .....</i>	22
2.7.1.4 <i>Désorption des produits de la surface catalytique .....</i>	23
2.7.1.5 <i>Transfert des produits quittant le catalyseur.....</i>	23
2.7.2 CHOIX DU CATALYSEUR.....	23
2.7.3 LE DIOXYDE DE TITANE : .....	24
2.7.3.1 <i>Propriétés physico-chimiques du TiO<sub>2</sub>.....</i>	25
2.7.3.2 <i>Champ d'application du TiO<sub>2</sub> .....</i>	27
2.7.3.3 <i>Utilisation photo-catalytique du TiO<sub>2</sub> dans le visible .....</i>	27
2.7.3.4 <i>Les propriétés photo-catalytiques de dioxyde de titane .....</i>	28
<b>2.8 FACTEURS INFLUENÇANT LA PHOTO-CATALYSE HETEROGENE : .....</b>	<b>30</b>
2.8.1 LA MASSE DU PHOTO-CATALYSEUR .....	30
2.8.2 CONCENTRATION DU POLLUANT .....	30
2.8.3 TEMPERATURE.....	30
2.8.4 INFLUENCE DU PH.....	31
2.8.5 INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET DE LA TAILLE DES PARTICULES .....	31

<b>2.9 LES AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PHOTO-CATALYSE.....</b>	<b>32</b>
2.9.1. LES AVANTAGES DE LA PHOTO-CATALYSE.....	32
2.9.2 LES INCONVENIENTS DE LA PHOTO-CATALYSE.....	32
<b>3.1 MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>34</b>
3.1.1 MATERIELS.....	34
3.1.2 LES PRODUITS CHIMIQUES UTILISES : .....	34
3.1.3 CARACTERISATION DU CATALYSEUR .....	37
3.1.3.1 <i>Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible</i> .....	37
3.1.3.2 <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i> .....	38
<b>3.1.4 MONTAGE UTILISE POUR LE TRAITEMENT PHOTO-CATALYTIQUE.....</b>	<b>39</b>
3.1.5 METHODE DE SYNTHESE DES CATALYSEURS .....	39
3.1.6 DETERMINATION DE $\lambda$ MAX .....	40
3.1.7 COURBE D'ETALONNAGE .....	40
3.1.8 DETERMINATION DU TAUX D'ELIMINATION .....	41
<b>3.2 RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>41</b>
3.2.1 INTRODUCTION .....	41
3.2.2 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES POUDRES .....	42
3.2.2.1 <i>Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier</i> .....	42
3.2.2.2 <i>Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse</i> :.....	44
3.2.3 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR L'ELIMINATION DE LA (RhB) PAR PHOTO-DEGRADATION .....	45
3.2.3.1 <i>Influence du dopage des catalyseurs</i> .....	45
3.2.3.2 <i>Influence de la masse de TiO<sub>2</sub> sur la photo-dégradation du colorant</i> .....	46
3.2.3.3 <i>Influence de la concentration initiale de la RhB sur la photo-dégradation</i> ....	48
3.2.3.4 <i>Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de la RhB</i> .....	49
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>52</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>54</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>60</b>

## LISTE DES ABBREVIATION

<b>A</b>	Absorbance
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de titane
<b>POA</b>	Procédés d'oxydation avancé
<b>Rh B</b>	Rhodamine B
<b><math>\epsilon</math></b>	Constante d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ )
<b><math>\lambda_{\text{max}}</math></b>	Longueur d'onde maximale (nm)
<b>t</b>	Temps (mn)
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>h<sup>+</sup></b>	Trou
<b>I</b>	Intensité lumineuse transmise
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)
<b>IRTF</b>	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initial, du colorant (mg/L)
<b>C</b>	Concentration de la solution
<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>IUPAC</b>	Union Internationale de Chimie Pure et Appliqué
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>E<sub>g</sub></b>	Energie de gap
<b>PCB</b>	Polychlorobiphényles



# LISTE DES FIGURES

<b>FIGURE 1 :</b> DEVERSEMENT D'EAU USEE .....	3
<b>FIGURE 2 :</b> REACTIONS D'UN ECOSYSTEME AQUATIQUE AUX POLLUTIONS DANS UN BASSIN VERSANT .....	4
<b>FIGURE 3 :</b> PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU RADICAL OH• .....	19
<b>FIGURE 4 :</b> SCHEMA GLOBAL REPRESENTANT LES ETAPES DE LA DEGRADATION PHOTO-CATALYTIQUE.....	23
<b>FIGURE 5 :</b> POTENTIEL ET LARGEURS DE BANDE DE QUELQUES SEMI-CONDUCTEURS EN CONTACT AVEC UN ELECTROLYTE A pH=1 .....	24
<b>FIGURE 6 :</b> POUDRE DE DIOXYDE DE TITANE .....	24
<b>FIGURE 7 :</b> FORME RUTILE ET ANATASE DU DIOXYDE DE TITANE .....	25
<b>FIGURE 8 :</b> SPECTRE D'ABSORPTION DU TiO <sub>2</sub> COMPARE A CELUI DU SOLEIL .....	26
<b>FIGURE 9 :</b> CHAMP D'APPLICATION DU DIOXYDE DE TITANE .....	27
<b>FIGURE 10 :</b> SPECTRE DE LA LUMIERE AVEC LA ZONE D'ACTION DE TiO <sub>2</sub> .....	27
<b>FIGURE 11 :</b> BANDES ELECTRONIQUES D'UN MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR .....	28
<b>FIGURE 12 :</b> SCHEMA DES PRINCIPAUX PROCESSUS SE DEROULANT A LA SURFACE D'UNE PARTICULE DE TiO <sub>2</sub>	30
<b>FIGURE 13 :</b> DIOXYDE DE TITANE .....	35
<b>FIGURE 14 :</b> L'OXYDE DE LANTHANE .....	35
<b>FIGURE 15 :</b> POUDRE DE LA RHODAMINE B .....	36
<b>FIGURE 16 :</b> SPECTROMETRE .....	38
<b>FIGURE 17 :</b> CELLULE DE PHOTO-CATALYSE .....	39
<b>FIGURE 18 :</b> COURBE D'TALONNAGE .....	41
<b>FIGURE 19 :</b> PREPARATIONS DES PASTILLES EN KBr.....	42
<b>FIGURE 20 :</b> SPECTRES INFRAROUGES DE POUDRES DE TiO <sub>2</sub> NON DOPEES ET DOPEES AU LANTHANE.....	42
<b>FIGURE 21 :</b> SPECTRES INFRAROUGES DE LA POUDRE RHB .....	43
<b>FIGURE 22 :</b> SPECTRE D'ABSORPTION DE TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>FIGURE 23 :</b> INFLUENCE DE LA TENEUR EN LANTHANE DANS TiO <sub>2</sub> SUR L'ELIMINATION DU COLORANT .....	45
<b>FIGURE 24 :</b> REPRESENTATION DES TAUX DE DEGRADATIONS DE (RHB) POUR LES DIFFERENTS CATALYSEURS DOPES .....	46
<b>FIGURE 25 :</b> INFLUENCE DE LA MASSE DE TiO <sub>2</sub> SUR LA PHOTO-DEGRADATION DE LA RHODAMINE B .....	47
<b>FIGURE 26 :</b> TAUX D'ELIMINATION DE LA RHB POUR DIFFERENTES MASSES DU CATALYSEUR .....	47
<b>FIGURE 27 :</b> INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA RHB SUR LA PHOTO-DEGRADATION .....	48
<b>FIGURE 28 :</b> REPRESENTATION DU TAUX DE DEGRADATION DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE RHB EN FONCTION DU TEMPS.....	48
<b>FIGURE 29 :</b> INFLUENCE DU pH SUR LA PHOTO-DEGRADATION DE LA (RHB) .....	49
<b>FIGURE 30 :</b> REPRESENTATION DU TAUX DE DEGRADATIONS DE DIFFERENTS pH .....	50

## LISTE DES TABLEAUX

<b>TABLEAU 1.1</b> : GROUPEMENTS FONCTIONNELS DU COLORANT .....	9
<b>TABLEAU 1.2</b> : CLASSIFICATION DES COLORANTS SELON LA CONSTITUTION CHIMIQUE.....	10
<b>TABLEAU 2.1</b> : DIFFERENTS PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE .....	18
<b>TABLEAU 2.2</b> : POTENTIEL D'OXYDATION DE QUELQUES OXYDANTS UTILISES EN MILIEU AQUEUX.....	19
<b>TABLEAU 3.1</b> : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'OXYDE DE LANTHANE. ....	36
<b>TABLEAU 3.2</b> : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DE LA RHODAMINE B .....	36
<b>TABLEAU 3.3</b> : VARIATIONS DE L'ABSORBANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN (RhB) .....	40

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction générale**

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat d'utilisation massive de polluants organiques et minéraux qui sont d'origine agricole, urbaine et industrielle. Les colorants sont largement utilisés dans les industries du textile, papier, nourriture, cuir, cosmétique et pharmaceutique [1]. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000t•an<sup>-1</sup> [2].

La photo-catalyse hétérogène est une technique de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique, Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photo-catalytique pour traiter des eaux contaminées par un colorant textile (rhodamine B) en utilisant TiO<sub>2</sub> dopé par Lanthane (terre rare) à différentes teneurs. Comme catalyseur et de mettre en évidence l'influence de quelques paramètres tels que le pH, la masse du catalyseur et la concentration en colorant.

Le travail qui suit sera composé des parties principales ci-dessous :

- Le premier chapitre traite les généralités sur la pollution de l'eau et la synthèse bibliographique des colorants.
- Le deuxième chapitre décrit les procédés d'oxydation avancée et la Photo-catalyse hétérogène.
- Le troisième chapitre regroupe le matériel et les méthodes d'analyses ainsi que les résultats et leurs discussions.

Nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

**CHAPITRE 1**  
**POLLUTION DE L'EAU ET**  
**GENERALITE SUR LES**  
**COLORANTS**

## **Chapitre 1 : Pollution de l'eau et généralités sur les colorants**

### **1.1 Pollution de l'eau**

#### **1.1.1 Introduction**

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique [1].

La majorité des eaux usées et les effluents industriels sont directement rejetées dans l'environnement sans traitement adéquat, ce qui a des effets néfastes sur la santé humaine, la productivité économique, la qualité des ressources d'eau douce environnementales et les écosystèmes[2].

Les polluants organiques déversés en milieu aquatique ont des impacts négatifs sur l'écosystème aquatique par des effets toxiques directs et indirects sur les organismes vivants [3].

Pour la protection de l'écosystème et pour maintenir les ressources en eau propre, il est important d'identifier la nature des substances polluantes et leurs sources. [4], La figure (1) représente diversement des eaux usées.



**Figure 1 : Déversement d'eau usée**

#### **1.1.2 Source de pollution de l'eau**

Toute substance ou processus modifiant défavorablement la nature un milieu aquatique devient un polluant de l'eau, elle peut être chimique, bactériologique ou [5].

##### **1.1.2.1 Pollution industrielle**

Elle provient des effluents et des rejets de produits chimiques comme les hydrocarbures ou le PCB (Polychlorobiphényle) rejetés par différentes industries [5].

### 1.1.2.2 La pollution agricole

Les déjections animales et les produits phytosanitaires/pesticides (herbicides, insecticides, fongicides) contenus dans les engrais et utilisés dans l'agriculture font partie de la pollution agricole. Ils pénètrent alors dans les sols jusqu'à atteindre les eaux souterraines [5].

### 1.1.2.3 Pollution domestique

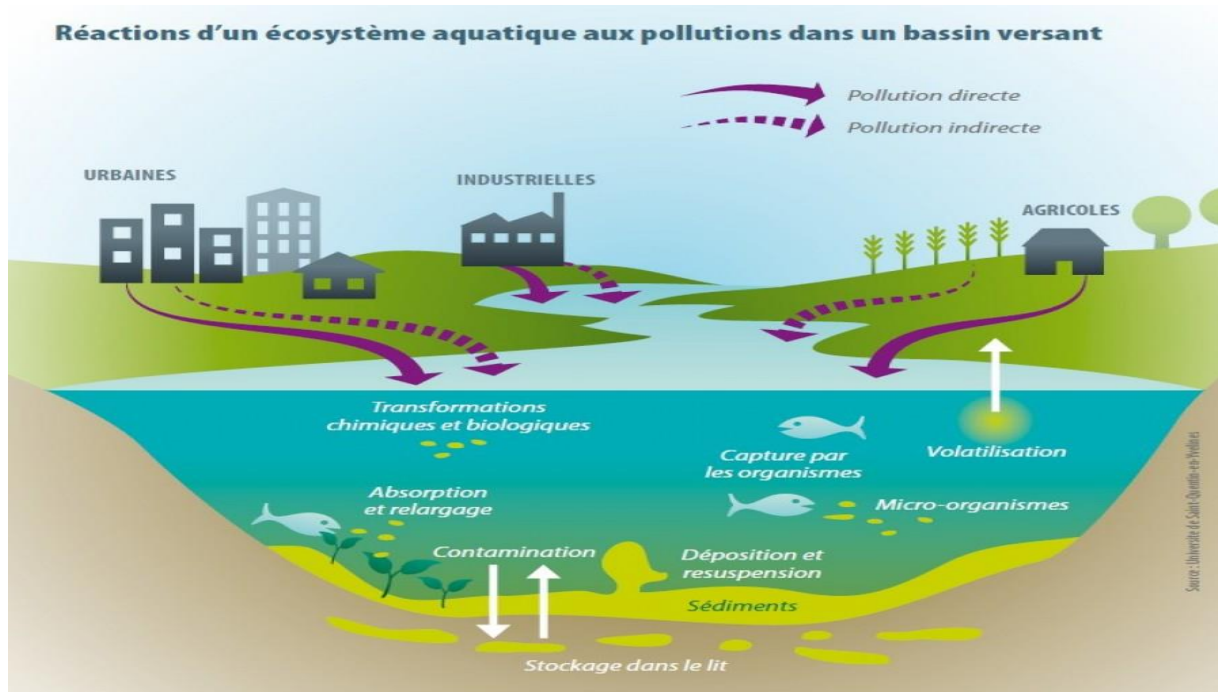
Les eaux usées provenant des ménages, les produits d'entretien ou cosmétiques (savons de lessives, détergents), les peintures, solvants, huiles de vidanges, hydrocarbures font partie de la pollution domestique [5].

### 1.1.2.4 Pollution accidentelle

Le déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel perturbe l'écosystème. [6,7]

### 1.1.2.5 Pollution pluvial

La pluie contribue ainsi fortement à la pollution de l'eau, en se chargeant des pollutions atmosphériques et en captant, par son ruissellement, les molécules des roches et des sols [8], La figure (2) présente des réactions d'un écosystème aquatique aux pollutions dans un bassin versant.



**Figure 2 :** Réactions d'un écosystème aquatique aux pollutions dans un bassin versant

### 1.1.3 Types de polluants

Les polluants atteignent l'eau de deux manières principales, directement et indirectement.

#### 1.1.3.1 Polluants fécaux

Ils sont dérivés d'excréments d'animaux et de résidus d'aliments. En conditions aérobies, ils consomment de l' $O_2$  pour former  $CO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_3^{4-}$ ,  $SO_2$ , tandis que dans des conditions anaérobies, ils forment  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $PH_3$  [5].

#### 1.1.3.2 Substances inorganiques toxiques

Elles consistent en des cations de métaux lourds (tels que le  $Cr^{6+}$ , le  $Hg^{2+}$ , le  $Cd^{2+}$ , le  $Cu^{2+}$ ) susceptibles de bloquer l'action catalytique des enzymes du corps, provoquant ainsi un empoisonnement ou la mort [5].

#### 1.1.3.3 Substances inorganiques nuisibles

Elles sont constituées de phosphates et de poly phosphates présents dans les engrais, les détergents, les composés phosphorés et azotés et dans certains déchets industriels. Celles-ci provoquent une eutrophisation, c'est-à-dire une croissance énorme de la flore aquatique qui meurt en grande partie en se déposant sur le fond en se décomposant et donc en consommant des quantités considérables d'oxygène. Lorsqu'un déficit en oxygène est déterminé dans la masse d'eau, les produits de la décomposition anaérobie commencent à se dégager, entraînant la mort de la faune par asphyxie. Le flux devient alors trouble, limitant la pénétration de la lumière en profondeur, aggravant encore la situation [5].

#### 1.1.3.4 Substances organiques non naturelles

Comme les herbicides, les pesticides, les insecticides, présentent des avantages pour l'agriculture, mais peuvent polluer l'eau et le sol. En outre, il existe des solvants organiques utilisés par les industries (tels que l'acétone, le trichloréthylène, le benzène, le toluène, etc.) qui doivent être éliminés avant de drainer l'eau dans les cours[5].

#### 1.1.3.5 Huiles et émulsifiants libres

Insolubles, ils se stratifient en surface pour créer une pellicule huileuse empêchant la dissolution de l'oxygène dans l'eau. C'est un phénomène étendu qui provoque de véritables catastrophes écologiques contre lesquelles il est très difficile d'intervenir [5].

#### 1.1.3.6 Matières solides en suspension

Ce sont des substances de nature diverse qui rendent l'eau trouble et interceptent la lumière du soleil. De plus, une fois déposés sur le fond, ils empêchent le développement de la végétation [5].



### **1.1.3.7 acides forts et bases**

Principalement dus aux rejets industriels, ils peuvent diminuer la solubilité de l'O<sub>2</sub> et modifier la température et le pH de l'environnement en provoquant des modifications pathologiques ou la disparition de certaines espèces vivantes ou même le développement d'autres normalement absente [5].

### **1.1.4 Procédé de dégradation des polluants organique**

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique, ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que :

#### **1.1.4.1 Procédés physiques**

Il s'agit principalement des techniques qui permettent le transfert du polluant d'un milieu à un autre qui peut être en général soit un adsorbant, une membrane... Ainsi le polluant est concentré puis amené à être incinéré ou bien mis en décharge. De ce fait ce procédé nécessite un post-traitement ce qui augmente le coût de dépollution. On note parmi les techniques de ce procédé la technique de filtration membranaire notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse [9-10], l'adsorption (charbon actif, alumine activée...), la coagulation/floculation [11 - 14].

#### **1.1.4.2 Procédés biologiques**

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. On note l'utilisation des bactéries, [15,16] champignons [17] ... Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entrainerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

#### **1.1.4.3 Procédés chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas être utilisés. En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydantes comme l'O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, OH<sup>°</sup>... Ces espèces chimiques sont capable de dégrader jusqu'au stade de la minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé

efficace de traitement des polluants organiques. Divers procédés ont été alors utilisés pour le traitement des polluants organiques tel que l'ozonation [18,19], UV/H<sub>2</sub>O [20,21], l'électro-fenton. [22,23]

## **1.2 Généralités sur les colorants**

### **1.2.1 Introduction**

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 photo lytique 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 [24].

### **1.2.2 Historique des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. L'importance des colorants naturels au niveau économique a aujourd'hui beaucoup diminuée. On ne les utilise plus, dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux et sont remplacés dans ces domaines par les colorants synthétiques. Ces derniers sont donc, à partir de la révolution industrielle, utilisés en masse [25].

En effet, ils permettent de produire en plus grande quantité avec des coûts très inférieurs aux colorants naturels. De plus, ils permettent de mettre en avant de nouvelles inventions et couleurs qui sont inventées dans ce même courant de révolution industrielle, comme le fluo, au XIX<sup>ème</sup> siècle. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) [26]. Perkin breveté son invention et il a installé une chaîne de production qui serait suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques

commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [27].

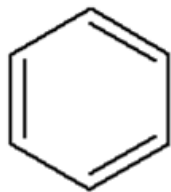
La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t•an-1 et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [28].

L'arrivée des colorants synthétiques a un effet décisif sur les activités de teinture domestique, artisanale et manufacturière. Ils sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau. Les colorants textiles constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [29] :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuire (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...)
- Dans l'industrie des matières plastiques
- Dans l'industrie du bâtiment : peinture, matériaux de construction, céramique...
- Dans l'imprimerie
- Dans l'industrie pharmaceutique et dans l'industrie des cosmétiques

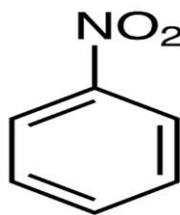
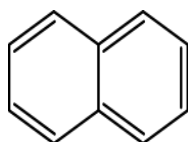
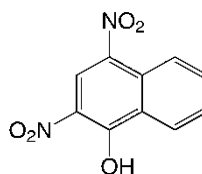
### **1.2.3 Définition des colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements, qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement –NO<sub>2</sub> lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune. [30]

**Benzene Incolore**

Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité. Il existe plusieurs types de transitions électroniques dans une molécule :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  ;  $n \rightarrow \sigma^*$  ;  $\pi \rightarrow \pi^*$  ; et  $n \rightarrow \pi^*$  Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde maximale. D'autres groupements appelés autochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible. Comme par exemple :  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}$ ,  $\text{H}-\text{SH}$ , Le tableau (1.1) regroupe les groupements fonctionnels du colorant.

**Nitrobenzene Jaune****Naphtalène (incolore)****Jaune martius****Tableau 1.1 : Groupements fonctionnels du colorant**

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

### 1.2.4 Nomenclature des colorants

On dénombre environ 800 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales [31]. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI AcidYellow 1, CI vert malachite oxalate 42 000, CI Crystal violet 42555...). Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, application, solidité), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales [32].

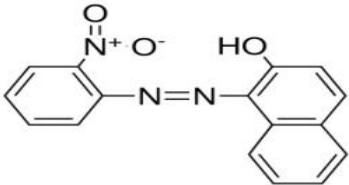
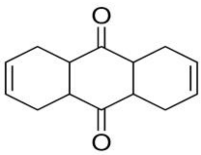
### 1.2.5 Classification des colorants

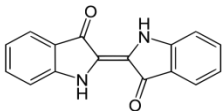
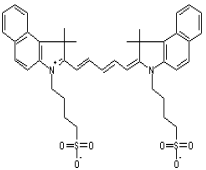
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [26].

#### 1.2.5.1 Classification selon la constitution chimique

Le classement d'après la structure chimique des colorants est représenté dans le tableau (1.2).

**Tableau 1.2 :** Classification des colorants selon la constitution chimique [33,34]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel AZO (<math>-N=N-</math>) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques,...etc;</li> <li>- Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques;</li> <li>- Constituent 50 % de la production mondiale des colorants;</li> <li>- Se répartissent en colorants acides, basiques, Directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés.</li> </ul>
Anthraquinoniques 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les plus importants après les colorants azoïques;</li> <li>- Forme générale dérivée de l'anthracène;</li> <li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino;</li> <li>- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge;</li> <li>- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise</li> </ul>

<p>Indigoïdes</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'indigo;</li> <li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage;</li> <li>- Faible solidité à la lumière.</li> </ul>
<p>Polyméthiniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques;</li> <li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>

### 1.2.5.2 Classification tinctoriale des colorants :

Le classement des colorants tinctoriaux se regroupe dans le tableau (1.3).

**Tableau 1.3 :** Classification tinctoriale des colorants [33, 35, 36]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres;</li> <li>-Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton);</li> <li>-Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Insolubles dans l'eau;</li> <li>-Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines;</li> <li>-Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfoneassurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres;</li> <li>-Solubles dans l'eau.</li> </ul>
Colorants à mordants	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</li> </ul>

Basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques); -Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres; -Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates; -Affinité élevée aux fibres textiles; -Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Acryliques modifiées (nylon, polyamide).	-Très peu solubles dans l'eau; -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

#### 1.2.5.3 Classification technologique

Permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation ...).

#### 1.2.5.4 Classification technique

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse on peut les classés selon leurs :

##### Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines.

##### Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène) [37]. Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthèses assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [38].

#### 1.2.6 Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leur très grande majorité ont été soumises à

une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matière plastique et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernant les produits alimentaires, le bois, la photographie, la peinture de bâtiment ...

### **1.2.7 Toxicité des colorants**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). [39]

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse.

### **1.2.8 Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  g.L<sup>-1</sup>.

### **1.2.9 Législation sur l'environnement**

Les effluents textiles contiennent des espèces chimiques organiques et inorganiques qui ont un effet néfaste sur la santé humaine et l'environnement. Les colorants ou colorants organiques sont des polluants persistants et non facilement biodégradables en raison de la complexité de leurs Structures. Les concentrations de ces polluants dans les effluents doivent être contrôlées afin de respecter les normes environnementales et la législation sur la qualité de l'eau [40].



, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de  $7 \times 10^5$  tonnes [39]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [39]. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte.

### 1.2.10 Nécessité de traitement des effluents colorés

Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries [40,42]. En outre, le déversement direct des effluents chargés en colorants dans les cours municipales d'eaux usées et/ou dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, colorations anormales et formation de sous-produits de décomposition cancérigènes [43]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [43]. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants pour limiter leurs rejets dans le milieu aquatique, Le tableau (1.4) regroupe les procédés de traitement des colorants.

**Tableau 1.4:** Procédés de traitement des colorants

<b>Technique de traitement des rejets textiles</b>		
Procédé physique	Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Charbon actif</li> <li>- Zéolithe</li> <li>- Fibres</li> </ul>
	Techniques membranaires	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Microfiltration</li> <li>- Ultrafiltration</li> <li>- Nanofiltration</li> <li>- Osmose</li> </ul>
Procédé chimique	Hydrogénation catalytique	$\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Techniques d'oxydation avancées	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></li> <li>- Ozonation</li> <li>- Photocatalyse</li> </ul>

Procédé physico-chimique	Coagulation-floculation Electrocoagulation	
Procédé biologique	Traitement anaérobie	
	Traitement aérobie	- RDS - RMS

### 1.3 Molécule étudiée (La Rhodamine B)

#### 1.3.1 La Rhodamine B :

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des Xanthène. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [44].

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [45,46]. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux [46]. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène [47,48]. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis [48]. Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux [49].

#### 1.3.2 Utilisation :

Elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport, Les colorants Rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence. La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auraminerhodamine peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment Mycobactérie. La Rhodamine est utilisée pour :

- La fixation des ions des métaux lourds dans les solutions
- La détermination des volumes, les débits et les directions d'écoulement en tant que colorant traceur.

- Dans les industries agroalimentaires en tant que colorant additif. On la trouve dans les friandises, pistaches salées, des graines de pastèques, les gâteaux de riz, les saucisses, etc.

- Dans le cosmétique et la fabrication de rouges à lèvres [50].

### **1.3.3 Les moyens de décoloration de la Rhodamine B :**

Plusieurs expériences ont été faites pour étudier la décoloration et la dégradation de la rhodamine B dont voici quelques méthodes utilisées :

- L'adsorption en utilisant les différents adsorbants issus des plantes comme moringaoliefera, grenade, etc, les charbons actifs de types divers, diatomite naturel, charbon actif à base des mangues, la moelle de bananier, l'utilisation des zéolithes et des argiles. [51]

- Dégradation photo catalytique par les nanoparticules de  $TiO_2$  : le dioxyde de titane a été dispersé dans la solution de Rhodamine B et excité par les rayons UV à une longueur d'onde inférieure à 385nm. La dégradation complète a été vérifiée après 40 minutes [52].

- Photo dégradation par micro-onde/UV/ $H_2O_2$  en présence des rayons UV, le peroxyde d'hydrogène génère les radicaux hydroxyles (R-OH) (agent oxydant) qui réagissent avec les molécules de rhodamine B en produisant le  $CO_2$ ,  $H_2O$  et les sels minéraux. Ce qui permet sa décoloration. [53]

- Photo dégradation par UV/CaO et UV/NiO-CaO : le CaO a été dispersé dans la solution de Rhodamine B et excité par les rayons UV à une longueur d'onde de 365nm.

**CHAPITRE 2**  
**LES PROCEDES D'OXYDATION**  
**AVANCEE ET LA PHOTO-**  
**CATALYSE HETEROGENE**

## Chapitre 2 : Les procédés d'oxydation avancée et la photo-catalyse hétérogène

### 2.1 Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour pour développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques [54].

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

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux  $\text{OH}\cdot$ . Pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime.

Les procédés d'oxydation avancés POA reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  à température et pression ambiante. Il s'agit d'exciter une substance permettant l'attaque et la dégradation en milieu oxygéné de composés organiques [54].

Les POA peuvent être photochimiques ou autres, le tableau (2.1) résume les différents procédés d'oxydation avancée [55,56].

**Tableau 2.1** : Différents procédés d'oxydation avancée

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

La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes. Les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  ( $E^\circ=2.8 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) sont des oxydants plus puissants que l'eau oxygéné  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ=1.77\text{V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou l'ozone ( $E^\circ=2.07\text{V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

Le tableau (2.2) résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

**Tableau 2.2** : Potentiel d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

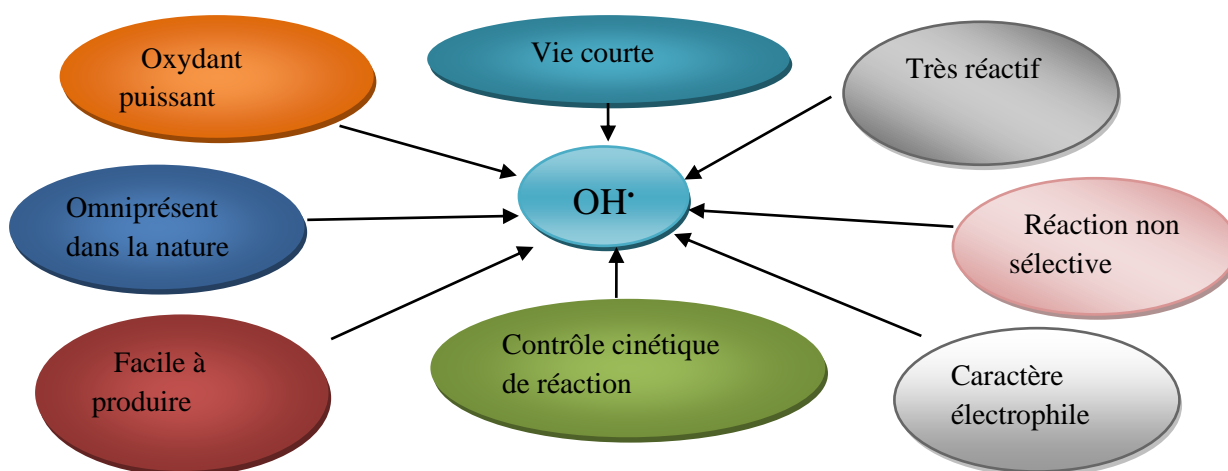
Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH <sup>•</sup>	2.80
O <sub>3</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.77
H <sub>2</sub> O	1.70
MnO <sub>4</sub>	1.67
ClO <sub>2</sub>	1.50
Cl <sub>2</sub>	1.36
O <sub>2</sub>	1.23

### 2.3 Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle OH<sup>•</sup> composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Les électrons mis en jeu lors de cette rupture sont également partagés, un électron pour chaque atome [57]. Cette propriété particulière du radical hydroxyle lui confère un caractère très réactif vis-à-vis de plusieurs composés organiques, inorganiques et bactériens. La durée de demi-vie de ce radical est de l'ordre de 10<sup>-9</sup> s et son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2.81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène [58].

### 2.4 Caractéristiques du radical OH<sup>•</sup>

Les principales caractéristiques du radical hydroxylesont résumées dans la figure (3) :

**Figure 3** : Principales Caractéristiques du radical OH<sup>•</sup>

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces très réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigences pour le traitement des eaux polluées, tels que :

- Ne pas induire de pollution secondaire ;
- Ne pas être toxique pour le milieu aquatique ;
- Ne pas être corrosifs pour les équipements ;
- Être plus rentable possible ;
- Être relativement simples à générer et à manipuler.

En milieu fortement alcalin (pH>11.9), ils sont convertis en leur base conjuguée  $O^{\cdot-}$  selon la réaction suivante :



### 2.5 Mécanisme d'oxydation par les radicaux libres

Ces radicaux sont susceptibles de réagir avec les composés organiques, organométalliques et minéraux essentiellement par trois modes de réactions suivants [59] :

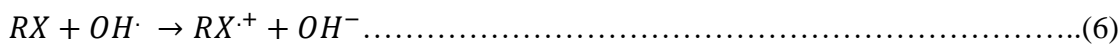
- Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) :



- Par addition électrophile sur une liaison insaturée (hydroxylation) :



- Par transfert d'électrons (oxydoréduction) :



### 2.6 Définition de la photo-dégradation

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

#### 2.6.1 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 réactions de (7) à (12) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées ( $R^*$ ) (réaction 7), soit dissociées (réaction 10). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié [60]. En présence d' $O_2$ , la molécule excitée va produire selon sa nature un radical  $R\cdot$  (réaction 8) ou  $RO_2\cdot$  (réaction 11). Ce sont des espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photo-produits (réactions 9 et 12) qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

### 2.6.2 La photo-dégradation indirecte

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 [61]. 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.

## 2.7 Généralités sur la photo-catalyse hétérogène

Au cours des dernières années, la recherche dans le domaine de la photo-catalyse a connu un progrès considérable. Aujourd'hui elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et à des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

### 2.7.1 Définition de la photo-catalyse hétérogène

La photo-catalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV), etc. cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires).

En réalité, le terme de photo-catalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée [62].

La photo-catalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires



électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. Plusieurs photo-catalyseurs ont été testés comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$ .

Le procédé photo-catalytique peut être devisé en cinq étapes :

### 2.7.1.1 Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux  $J_i$  (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration  $C_i$  de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz. Ce qui s'explique par la loi de Fick dont on a l'expression suivante : La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de celle-ci

$$J_j = -\rho D_{ij} \nabla C_j$$

Avec :

$J_j$  : Flux massique ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ ).

$\rho$  : Masse volumique ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

$D_{ij}$  : Coefficient de diffusion binaire ( $\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ ).

$C_j$  : Fraction massique.

$\nabla$  : Gradient de concentration

### 7.2.1.2 Adsorptions des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et formation de liaison avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui réagissent entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

### 2.7.1.3 Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenantes réellement dans une transformation.

#### 2.7.1.4 Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

#### 2.7.1.5 Transfert des produits quittant le catalyseur

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. Les étapes de la dégradation photo-catalytique d'un polluant organique peuvent être représentées de manière globale par la figure (4) :

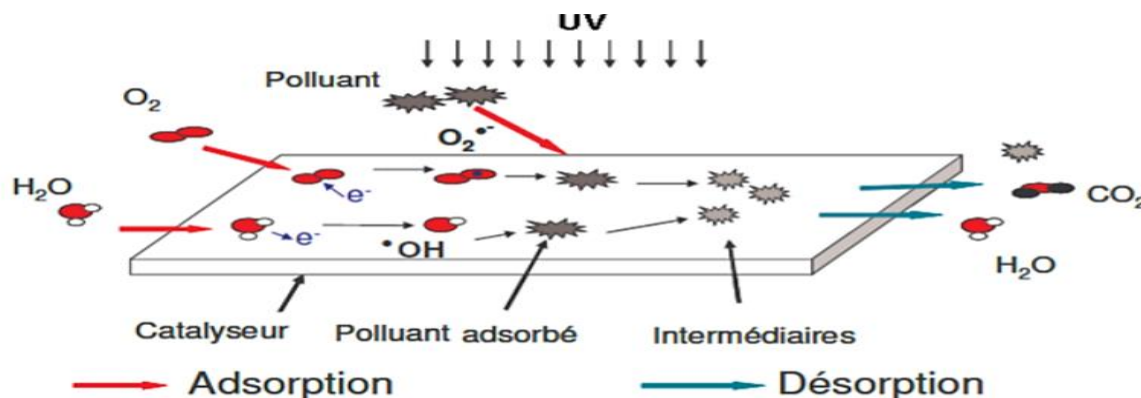


Figure 4 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photo-catalytique

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée.

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le plus important photo-catalyseur utilisé dans les procédures de dépollution.

#### 2.7.2 Choix du catalyseur

Les semi-conducteurs (catalyseurs) doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de la bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les photo-catalyseurs les plus utilisés sont :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$  et  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [63].

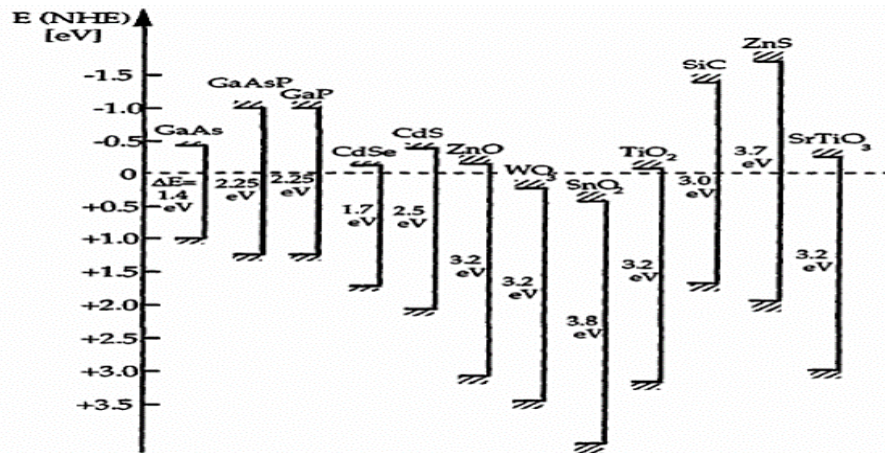
$\text{TiO}_2$  est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la dégradation des produits organiques [64].

La figure (5) donne les potentiels redox et les largeurs de la bande interdite de plusieurs semi-conducteurs en contact avec une solution aqueuse d'électrolyte à un  $\text{pH}=1$  [65].

La connaissance de la largeur de la bande interdite définira la longueur d'onde minimale nécessaire au passage des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. La position dans l'échelle des potentiels redox définit le pouvoir oxydant et/ou réducteur du semi-conducteur.

$\text{TiO}_2$  a une bande de valence qui possède un potentiel redox positif élevé [65]. Son pouvoir oxydant sera donc fort et favorisera les transferts d'électrons des substances

adsorbées ou des anions hydroxyles vers le semi-conducteur. À l'opposé, la bande de conduction a un potentiel légèrement négatif ce qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène.



**Figure 5:** Potentiel et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1

Le catalyseur choisi dans les procédés de traitement des eaux doit satisfaire aux conditions suivantes : la non-toxicité, l'insolubilité et la stabilité, Le  $\text{TiO}_2$  satisfait très bien aux conditions précédentes, ce qui fait de lui le catalyseur le plus souvent utilisé.

Différentes combinaisons de semi-conducteur ont été utilisées en photo-catalyse [66] :

- $\text{CuO}/\text{TiO}_2$
- $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

La combinaison de semi-conducteurs et des composés non conducteurs a parfois donné des résultats bénéfiques [67].

### 2.7.3 Le dioxyde de titane :

Le titane est un métal, donc par définition est un corps simple réduit, de plus le  $\text{TiO}_2$  est l'un des matériaux les plus usités dans notre vie de tous les jours. Le dioxyde de titane représente 70 % du volume total de la production mondiale de pigment, il est largement utilisé comme agent blanchissant et opacifiant dans les produits tels que la peinture, le plastique, le papier, l'encre, les aliments...etc. [68].

La figure (6) présente une image de la poudre de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 6 :** Poudre de Dioxyde de titane

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photo-dégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, son prix peu élevé et son caractère inoffensif sont les atouts de ce matériau.

### 2.7.3.1 Propriétés physico-chimiques du $\text{TiO}_2$

Il possède trois formes cristallines : rutile, anatase, et brookite. À l'état naturel il est combiné à d'autres oxydes. L'anatase et le rutile sont les deux formes métastables de dioxyde de titane. La transformation d'une phase à l'autre se fait à une température proche de  $600^\circ\text{C}$  et l'anatase est la forme la plus photo-active des trois formes.

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdre  $\text{TiO}_6$  et d'un cation  $\text{Ti}^{4+}$  entouré par six atomes d'oxygènes (figure 7). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et leurs distorsions. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile.

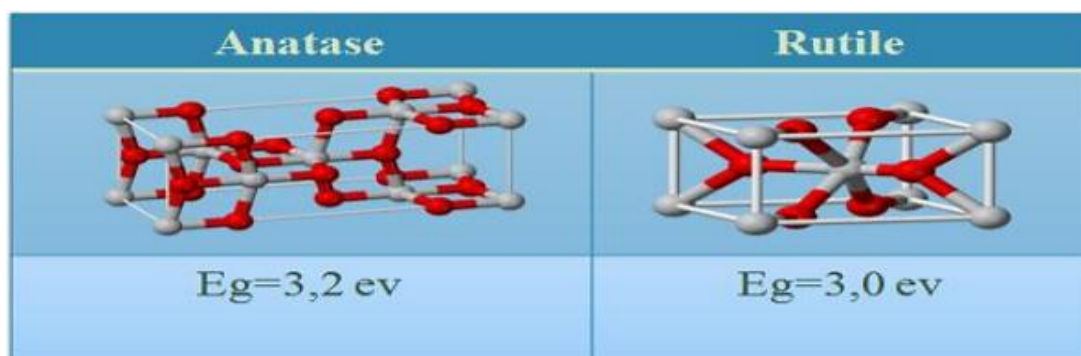


Figure 7 : forme rutile et anatase du dioxyde de titane

La largeur de la bande interdite dioxyde de titane pour les formes rutile et anatase sont respectivement de 3 et 3.2 eV. Le spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$  (figure 8) montre que l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV et chute brutalement vers 400nm. Il est possible d'opérer la photo-catalyse avec  $\text{TiO}_2$  activé par de la lumière solaire [69], cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le  $\text{TiO}_2$  et donc utilisable pour la photo-catalyse avec  $\text{TiO}_2$ .

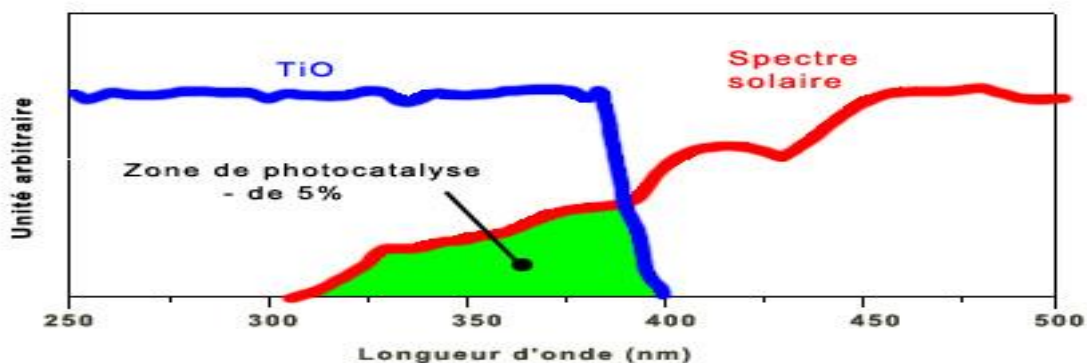


Figure 8 : Spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub> comparé à celui du soleil

### A. Le rutile

Dans le cas du rutile, les cations  $Ti^{4+}$  occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par six anions  $O^{2-}$ . Les octaèdres d'oxygène  $TiO_6$  sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de  $1.95 \text{ \AA}$  pour la liaison Ti-O et de 2.9 et  $4.5 \text{ \AA}$  pour les liaisons Ti-Ti [70]. C'est la forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires.

### B. L'anatase

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers.

Les distances moyennes Ti-O ( $1.91 \text{ \AA}$ ) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3.8 et  $9.5 \text{ \AA}$  pour les liaisons Ti-Ti [70]. Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , l'anatase se transforme en rutile. La structure cristalline dans l'anatase est plus complexe que celle du rutile.

### 2.7.3.2 Champ d'application du TiO<sub>2</sub>

La figure (9) donne le champ d'application du TiO<sub>2</sub>.

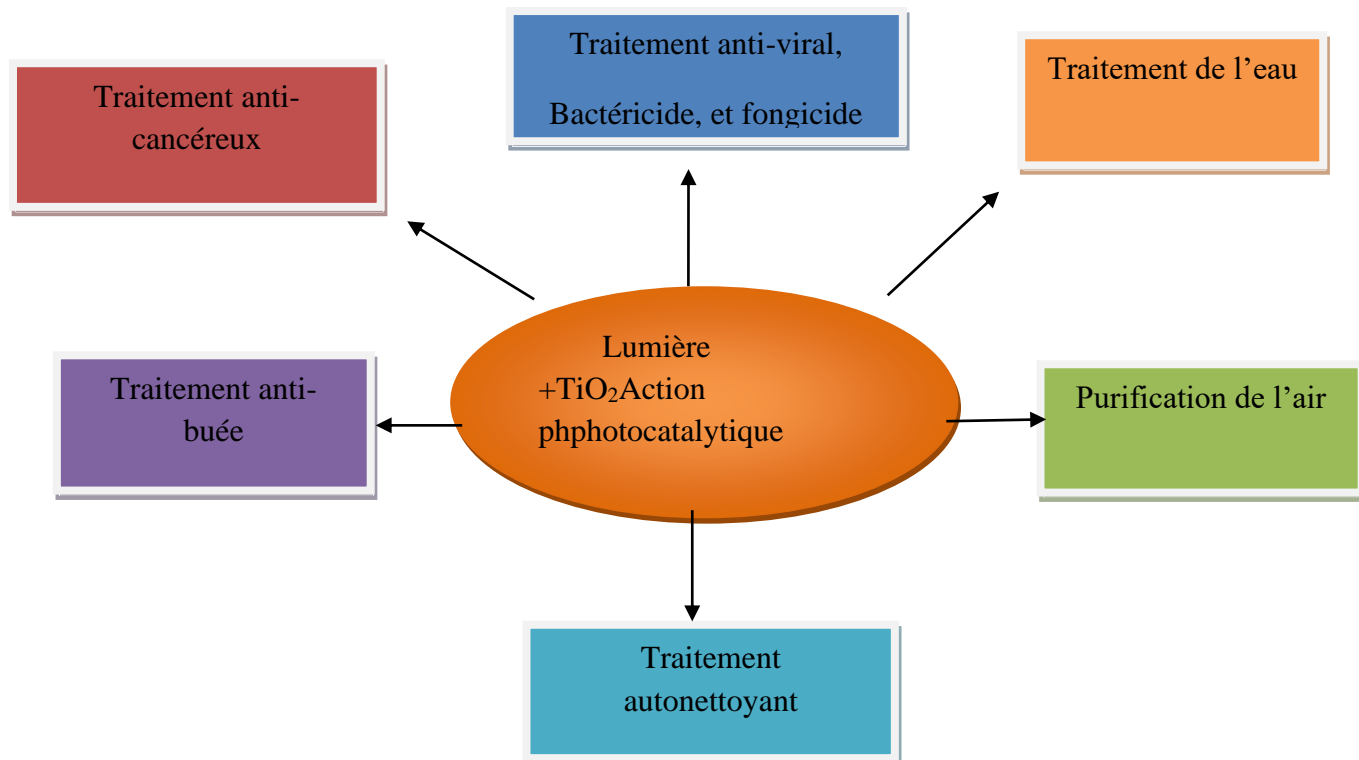


Figure 9 : Champ d'application du dioxyde de titane

### 2.7.3.3 Utilisation photo-catalytique du TiO<sub>2</sub> dans le visible

Les réactions photo-catalytiques avec TiO<sub>2</sub> sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure 10).

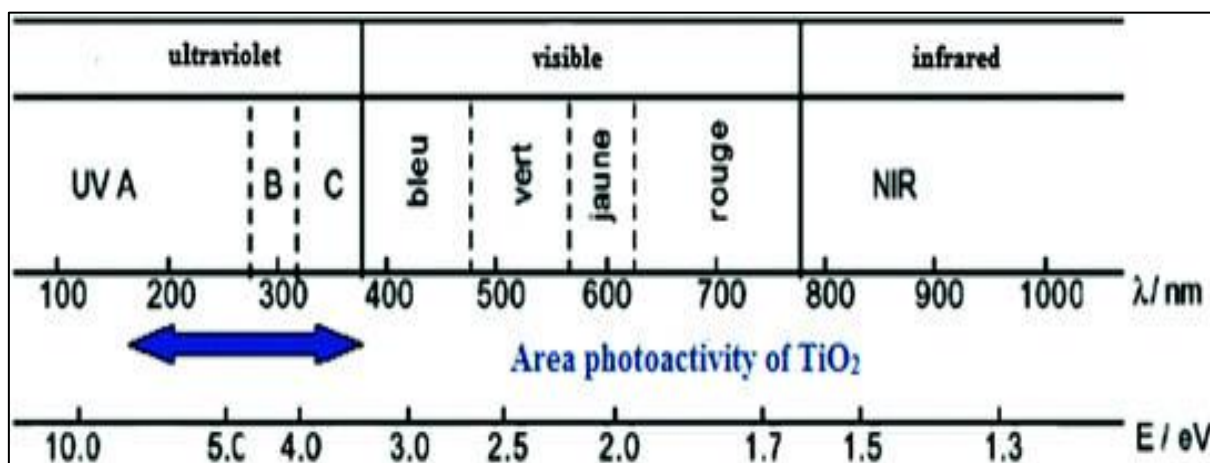


Figure 10 : Spectre de la lumière avec la zone d'action de TiO<sub>2</sub>

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase.

### 2.7.3.4 Les propriétés photo-catalytiques de dioxyde de titane

#### Caractéristiques et mécanisme

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de  $\text{TiO}_2$  sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [70].

Un semi-conducteur est un cristal non métallique dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle le band gap ou bande interdite (figure 11) [71].

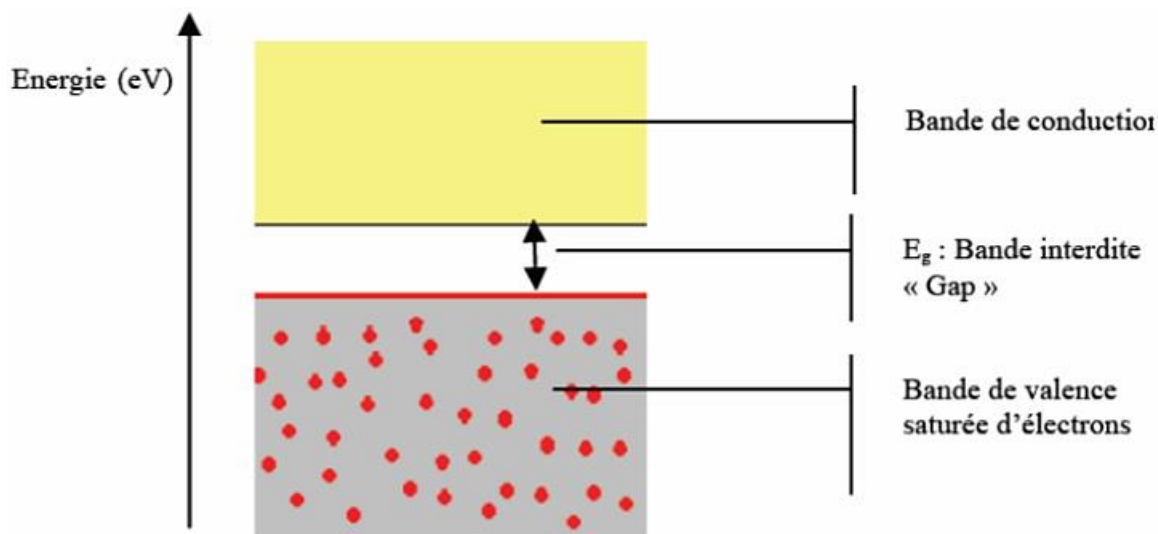


Figure 11 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

La bande de valence est remplie d'électrons (saturée) tandis que la bande de conduction reste totalement vide. L'application d'une certaine forme d'énergie (thermique, magnétique, et/ou lumineuse) supérieure ou égale à la largeur de la bande gap fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce dernier devient donc un électron de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou (trou). Il y a donc formation d'une paire électron/trou.

Si l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence on parle de recombinaison directe électron/trou[72].



La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite  $E_g$  est déterminée par la loi de Planck :

$$E_g = h c / \lambda$$

Où :

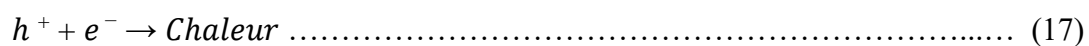
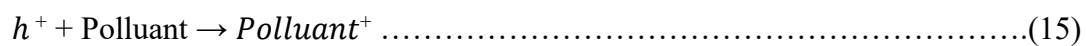
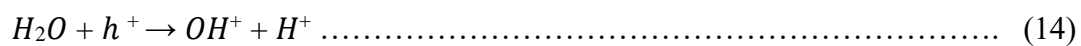
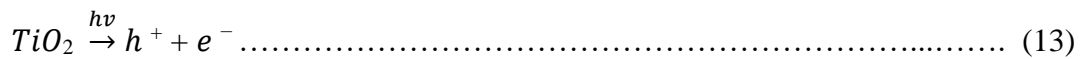
$\lambda$  : la longueur d'onde de la lumière incidente.

$c$  : la vitesse de la lumière.

$h$  : la constante de Planck.

Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$ , doit être supérieure ou égale à  $\frac{hc}{E_g} (\geq \frac{hc}{E_g})$  pour former une paire électron/trou [73].

L'activité photo-catalytique du  $TiO_2$  est généralement employée, pour dégrader des substances organiques en espèce moins nocives pour l'environnement ou la santé. Il est le semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse car il est un des matériaux les plus actifs pour la dégradation de polluants. De plus, il présente de nombreux avantages car il est non toxique, stable et peu coûteux [74]. E.Pelizzetti, C.Minero, P. Piccinini, and M.Vincenti ont proposé que le procédé d'activation photo-catalytique du  $TiO_2$  par la lumière peut être défini par les équations suivantes :



Après la première étape (13), les charges (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide pour initier des réactions d'oxydo-réduction (14, 15, 16), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photo-catalytique.

On voit donc que les paires électron-trou menant à la formation d'espèces radicalaires réactives  $OH\cdot$  sont entre autres capables d'oxyder des polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [75], voire en solution [76].

Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les  $e^-$  libres de la bande de conduction.
- Oxydation par des espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par les équations (15) et (16).



La figure (12) Représente schématiquement le mécanisme de la photo-catalyse à la surface de  $\text{TiO}_2$ .

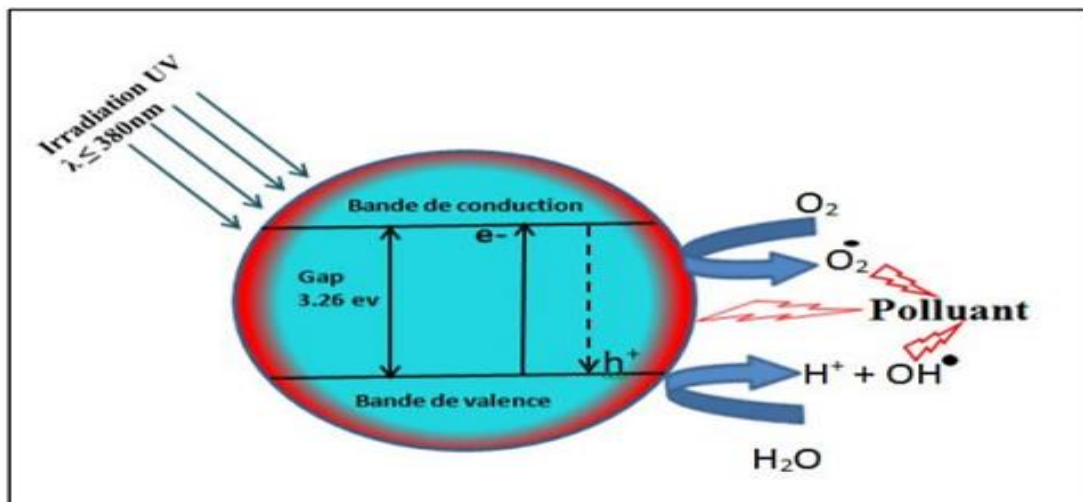


Figure 12 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de  $\text{TiO}_2$

## 2.8 Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène :

### 2.8.1 La masse du photo-catalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photo-catalytique est proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photo-catalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photo-catalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du Photo-réacteur. Elle correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elle survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible.

### 2.8.2 Concentration du polluant

Dans les réactions photo-catalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface.

### 2.8.3 Température

Le système photo-catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des Photo-réacteurs sont non sensibles

aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photo-catalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de système de refroidissement [63]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé photo-catalytique dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photo-catalyse par comparaison avec d'autres procédés [63]. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photo-catalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (5-20 kJ mol<sup>-1</sup>) en comparaison avec les réactions thermiques ordinaires [77].

#### 2.8.4 Influence du pH

Le Ph en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO<sub>2</sub>. Le pH pour lequel la charge en surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point zéro charge (pH pzc).

Pour le TiO<sub>2</sub>, il est de l'ordre de **6,0 ± 0,5**. Pour des valeurs différentes de pH, la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée. En effet, si le pH est supérieur au (pH pzc) du TiO<sub>2</sub>, la surface du photo-catalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur inférieure au (pH pzc), comme le montre les équilibres suivants :



(Le TiOH<sub>2</sub> est la première forme hydrate du TiO<sub>2</sub>) [78]

Dans ces conditions, la dégradation photo-catalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption des polluants [79]. Lorsque le polluant et la surface portent la même charge, un phénomène de répulsion électrostatique aura lieu et l'adsorption sera faible.

#### 2.8.5 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

Outre la structure cristalline du TiO<sub>2</sub>, il existe d'autres facteurs majeurs dans la détermination de l'efficacité photo-catalytique, la surface spécifique de poudre TiO<sub>2</sub> et la cristallinité. La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique qui possède une importance primordiale dans le rendement photo-catalytique.

L'activité photo-catalytique augmente avec la diminution de la taille des particules [80], cela est expliqué par le fait que la diminution de cette dernière augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs à la surface du semi-conducteur et vice-versa. Néanmoins, cette tendance n'est pas toujours permise, certains auteurs rapportent l'existence d'une taille idéale pour la dégradation de polluants organiques. Par exemple, Ismat et al. [81] ont étudié la photo-dégradation de 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant le TiO<sub>2</sub> anatase avec différentes tailles moyennes (12; 17 et 23nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photo-réactivité de l'anatase de taille 17 nm. Il s'agit en fait d'un compromis entre les réactions de surface et la recombinaison des paires électron-trou

## **2.9 Les avantages et inconvénients de la photo-catalyse**

### **2.9.1. Les avantages de la photo-catalyse**

- Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques.
- La minéralisation totale.
- Pas de résidus polluants.
- TiO<sub>2</sub> synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.
- Destruction possible d'une très grande variété de composés organiques.
- Aucun après-traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbat épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.

### **2.9.2 Les inconvénients de la photo-catalyse**

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

**CHAPITRE 3**  
**ETUDES EXPERIMENTALES**

## Chapitre 3 : Etudes expérimentales

### 3.1 Matériels et méthodes

#### 3.1.1 Matériels

- Le Spectrophotomètre UV-visible : Le spectrophotomètre utilisé est du modèle **UV-1800 SHIMADZU**. D'après la loi de Beer Lambert La spectrophotométrie est basée sur la mesure de l'intensité  $I$  de la lumière transmise après qu'un échantillon soit soumis à une lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  de puissance  $P_0$ .

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon LC$$

- Centrifugeuse : La marque Hettich EBA 20, fabriquée en Germany, c'est l'appareil utilisé pour faire séparer le mélange (solution, catalyseur) de chaque prise d'essai avant de faire les analyses UV-visible.

- Mesure du pH : Le pH mètre utilisé au cours de ce travail (HANNA instruments), muni d'une électrode de verre combinée

- Balance : Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC de capacité 220g et de précision  $\pm 0,1$ mg.

- Four : Le traitement thermique de la poudre de  $TiO_2$  a été réalisé dans un four de marque SELECT-HORN, muni d'un système de contrôle de température. L'échantillon a été introduit dans le four, mis dans un creuset en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ C/min$  et un palier de 1h à la température finale de  $850^\circ C$ .

- Le conductimètre : La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA HI2315.

- Étuve : le séchage de la verrerie a été effectué à l'aide d'une étuve de marque BINDER

#### 3.1.2 Les produits chimiques utilisés :

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36,5 à 38% et de densité 1,19 et de masse molaire 36,5g/mol.

- Hydroxyde de sodium (NaOH), de pureté 98 à 100 %, et de masse molaire 40g/mol

- Acétone de densité  $0.79 \text{ g/cm}^3$  de masse molaire 58,08 g/mol

- Carbonate de sodium anhydre ( $NaCO_3$ ) de pureté 99% et de masse molaire 105,99g/mol

- Dioxyde de titane : Le dioxyde de titane peut être utiliser à l'état pur ou dopé avec des métaux de transition ou de terres rares. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne

lieu à une augmentation de sa photo activité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques [82].

Le photocatalyseur utilisé est le  $\text{TiO}_2$  en poudre. Sa structure cristalline est constituée d'anatase et de rutile. Il présente une surface spécifique de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , une densité de  $3,85 \text{ g/cm}^3$ , un diamètre moyen des grains élémentaires de  $30 \text{ nm}$  et non poreux. La figure (13) représente le dioxyde de titane en poudre.

Le dopage de  $\text{TiO}_2$  peut générer des changements de structure et de morphologie des cristallites. Il peut aussi jouer un rôle très important dans la transformation anatase-rutile, notamment au niveau de la température de transition.



**Figure 13 :** Dioxyde de titane

- L'oxyde de lanthane : L'oxyde de lanthane est un composé chimique inorganique contenant l'élément de terres rares lanthane et oxygène de formule  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Il se présente sous la forme d'une poudre blanche inodore qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide dilué.

-  $\text{La}_2\text{O}_3$  est hygroscopique, sous atmosphère, il absorbe l'humidité au fil du temps et se transforme en hydroxyde de lanthane. L'oxyde de lanthane a des propriétés semi-conductrices de type p et une bande interdite d'environ  $5.8 \text{ eV}$ . Sa résistivité moyenne à la température ambiante est de  $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ , elle diminue avec l'augmentation de la température. Il est utilisé dans certains matériaux ferroélectriques, comme composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs.

La figure (14) présente l'image de l'oxyde de lanthane.

Les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de lanthane sont regroupées selon le tableau (3.1)



**Figure 14 :** L'oxyde de lanthane

**Tableau 3.1 :** Propriétés physico-chimiques de l'oxyde de lanthane.

Formule chimique	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Apparence	Poudre blanche
Masse molaire (g/mol)	325.809
Densité	6.51
Point de fusion (°C)	2315
Point d'ébullition (°C)	4200
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Structure cristalline	Hexagonale

- La rhodamine B (RhB) : Appartenant à la classe des colorants xanthenes, c'est un Colorant cationique. Dans une solution d'acétone à 30 % en volume sa solubilité est de ~400 g.L-1[83]. La figure (15) présente une image de la (RhB), Les caractéristiques physico-chimiques de la rhodamine B sont regroupés dans le tableau (3.2).

**Figure 15 :** Poudre de la Rhodamine B**Tableau 3.2 :** Caractéristiques physico-chimique de la rhodamine B

<b>Structure</b>	
<b>Nomenclature</b>	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino xanthénylidène]- diéthylammonium
<b>Formule brute</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Masse molaire</b>	479,01 ± 0,028 g/mol
<b>T° fusion</b>	210–211 °C
<b>Solubilité</b>	50 g·L-1 à 20 °C dans l'eau
<b>Masse volumique</b>	0,79 g·cm <sup>3</sup>

### 3.1.3 Caractérisation du catalyseur

Pour la caractérisation des échantillons préparés, deux techniques ont été choisies : Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IFRF), et la spectrophotométrie UV-visible

#### 3.1.3.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses dans de longueurs d'onde déterminées.

##### Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de  $13000$  à  $50000\text{cm}^{-1}$  soit  $160$  à  $665$   $\text{KJ. mol}^{-1}$ ).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

C'est une technique qualitative. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial.

Le dosage de solutions colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Beer-Lambert.

Loi d'absorption de la lumière, Loi de Beer-Lambert

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \lambda \cdot C$$

$I_0$  : L'intensité de la lumière incidente

$I$  : L'intensité lumineuse transmise.

$C$  : la concentration des espèces absorbantes

$\epsilon$  : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité,  $\epsilon$  est en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{C/m}^{-1}$

$\lambda$ : longueur du trajet optique (en cm).



L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre. Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé durant notre travail est un appareil de marque **UV-1800 SHIMADZU**. Les cuves utilisées sont en verre de 1cm de diamètre. La figure (16) présente une image de spectrophotomètre



**Figure 16 :** Spectromètre

### **3.1.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager son optimisation, en vue d'application, est la technique spectroscopie FTIR, une méthode éprouvée simple. Fiable et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurale, et les caractéristiques optiques des matériaux.

#### **Principe**

Le principe, repose sur une mesure spectrale dans le moyen IR, C'est-à-dire dans la zone [2.5-25 $\mu$ m].

La spectroscopie IR à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques

La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ) conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission, le spectre obtenu représente :

$$I/I_0 = f(\Gamma)$$

Avec :

**I** : intensité absorbée.

**I<sub>0</sub>** : intensité initiale.

**Γ**: nombre d'ondes (cm<sup>-1</sup>) avec ( $\Gamma=1/\lambda$ ).

### **Mode opératoire**

Les groupements fonctionnels qui constituent les photo-catalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier. Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de marque « **Agilent Technologies Cary 630 FTIR** », sur une gamme de 400-4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution égale à 8.

Les analyses ont été faites sur des échantillons en poudre, préparés après traitement thermique et après broyage, nous avons utilisé l'IRTf afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons, particulièrement les groupements OH.

### **3.1.4 Montage utilisé pour le traitement photo-catalytique**

Le dispositif utilisé pour le traitement photo-catalytique est une cellule cubique à doubles parois en PVC. Il se compose d'un agitateur magnétique, d'une lampe UV-Visible émettant à deux longueurs d'onde séparément de 254 nm et 365 nm et d'un ventilateur. Le système est mis dans une chambre sombre, on a collé sur les parois du papier aluminium pour assurer que le système est bien sombre. La figure (17) représente la cellule de la photo catalyse.



**Figure 17** : Cellule de photo-catalyse

### **3.1.5 Méthode de synthèse des catalyseurs**

Une série d'échantillons a été préparée dans cette partie qui consiste à doper TiO<sub>2</sub> par le Lanthane. À cet effet nous avons préparé cinq catalyseurs La-TiO<sub>2</sub> en faisant varier les Pourcentages de lanthane (0%, 0,5% ,1%, 2%,4%). On mélange le dioxyde de titane avec

le Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) puis on ajoute de Différentes masses d'oxyde de lanthane (0,05g, 0.1g, 0.2g, 0.4g). Les catalyseurs Synthétisés sont les suivants :

Catalyseur N°1(0%) : 10g  $\text{TiO}_2$  + 0 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Catalyseur N°2(0,5%) : 9,95g  $\text{TiO}_2$  + 0,05 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Catalyseur N°3(1%) : 9.9g  $\text{TiO}_2$  + 0.1g  $\text{La}_2\text{O}_3$  + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Catalyseur N°4(2%) : 9.8g  $\text{TiO}_2$  + 0.2g  $\text{La}_2\text{O}_3$  + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Catalyseur N°5(4%) : 9.6g  $\text{TiO}_2$  + 0.4g  $\text{La}_2\text{O}_3$  + 5g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Les mélanges obtenus sont ensuite calcinés à la température de 850°C pendant une heure.

### 3.1.6 Détermination de $\lambda_{\text{max}}$

La mesure de la longueur d'onde maximale a été faite avec une solution de concentration 100 mg/l en colorant rhodamine B le résultat obtenu est de 525 nm.

### 3.1.7 Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère avec une masse **m=50mg** de la RhB dans une fiole de 500 ml et d'où sa concentration est de **100mg/l** A partir de cette dernière nous avons préparé des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage de la Figure (18) par l'UV-Visible avec la longueur d'onde  **$\lambda_{\text{max}}=525\text{nm}$** .

Nous avons établi la courbe d'étalonnage représente l'absorbance optique en fonction de la concentration C. Tableau (3.3)

**Tableau 3.3** : variations de l'absorbance en fonction de la concentration en (RhB)

c (mg/l)	0	0,1	0,5	1	2	3	4	5
Abs	0	0,016	0,049	0,11	0,211	0,316	0,421	0,53

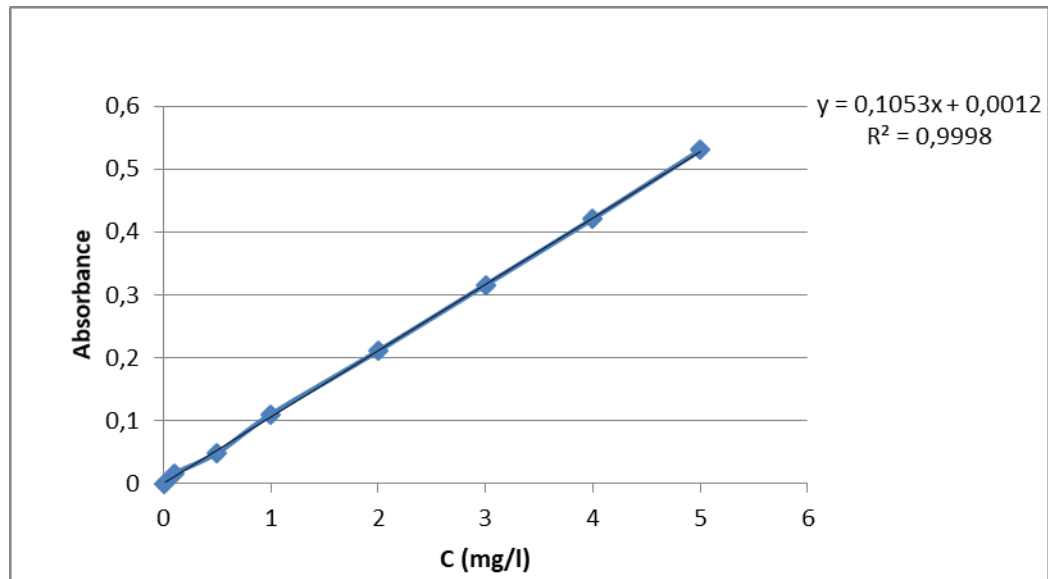


Figure 18 : Courbe d'étalonnage

### 3.1.8 Détermination du taux d'élimination

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à un instant (t) donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{Taux}\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale de la solution en colorant.

$C_t$  : concentration de la solution en colorant à l'instant t.

## 3.2 Résultats et discussions

### 3.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons la caractérisation des poudres synthétisées ainsi que l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'élimination de la rhodamine B par photocatalyse hétérogène en présence de  $\text{TiO}_2$  dopé au lanthanide, telque la masse du catalyseur, le pH de la solution et la concentration initiale du colorant. Ces résultats sont accompagnés d'interprétations et de discussions.

### 3.2.2 Caractérisations physico-chimique des poudres

#### 3.2.2.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent nos catalyseurs et notre colorant la rhodamine B ainsi que les groupements greffés après leur dopage.

##### a) Les poudres dopées :

Les pourcentages qui ont été choisis pour les poudres de titane dopées par le lanthane sont de (0%), (0,5%) et (1%). Les pastilles en KBr se présentent dans la figure (19).

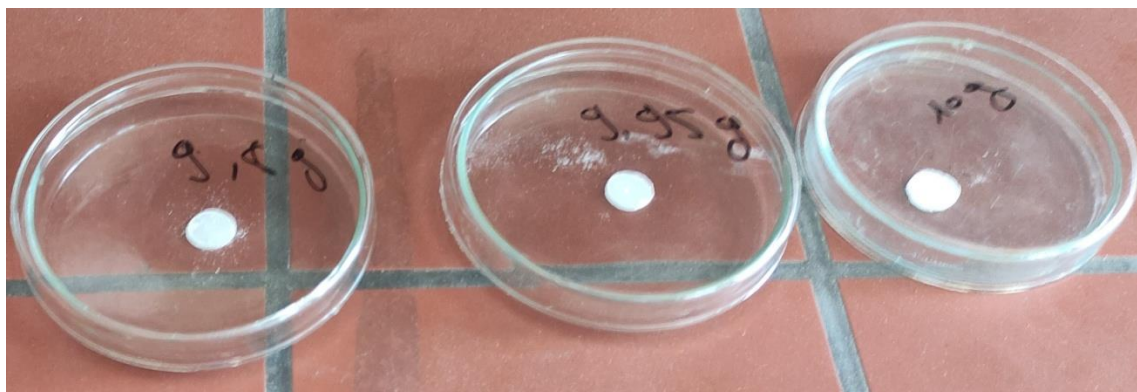


Figure 19 : Préparations des pastilles en KBr

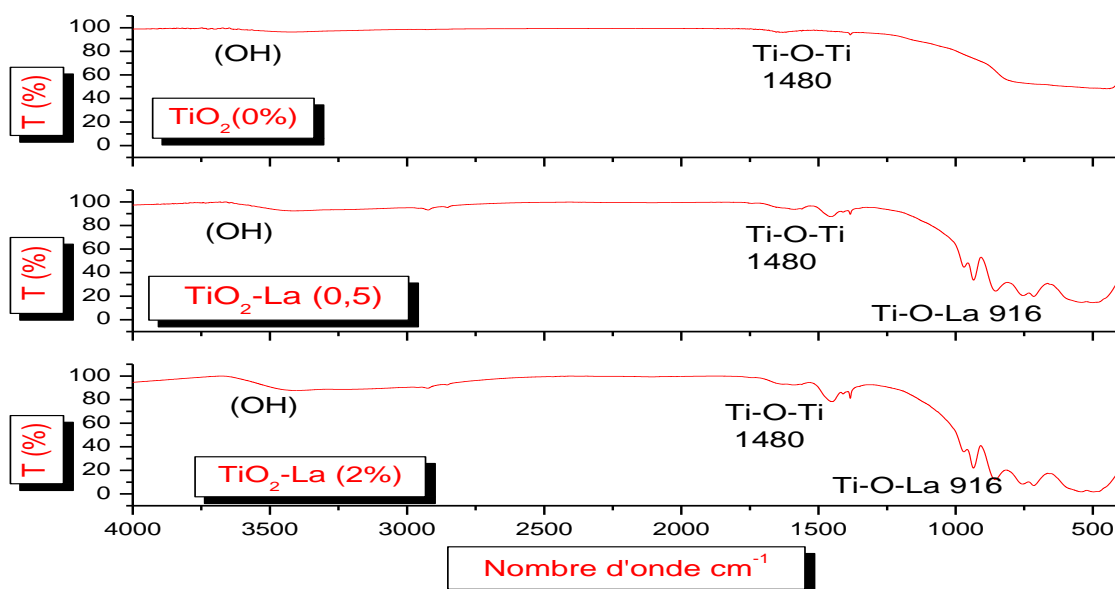


Figure 20 : Spectres infrarouges de poudres de TiO<sub>2</sub> non dopées et dopées au lanthane

D'après la figure (20) Les deux catalyseurs dopés (0,5%) et (2%) présentent des spectres similaires alors que dans le cas de TiO<sub>2</sub> non dopé (0%), on remarque l'absence de plusieurs pics. Cependant, certains pics distinguent le catalyseur non dopé de ceux dopés avec lanthane.

Le pic large de 3400 à 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de la liaison dans les groupes hydroxyles (O-H) reliés au titane Ti-O-H, ainsi que la vibration de déformation des molécules d'eau. Cette bande est moins large dans le cas de  $\text{TiO}_2$  non dopé indiquant une bonne élimination d'eau.

Le pic aux alentours de 1480  $\text{cm}^{-1}$  correspond à Ti-O-Ti. Ce pic est plus intense dans le catalyseur non dopé et moins intense dans les catalyseurs (0,5%) et (2%) ce qui indique l'apparition d'une liaison entre le Ti-O et La.

L'apparition du pic aux alentours de 916  $\text{cm}^{-1}$  dans les catalyseurs (0,5%) et (2%) et son absence dans le  $\text{TiO}_2$  non dopé correspond à la formation de Ti-O-La, l'intensité de ces pics est proportionnelle à la quantité de dopage.

### b) La poudre du colorant la RhB

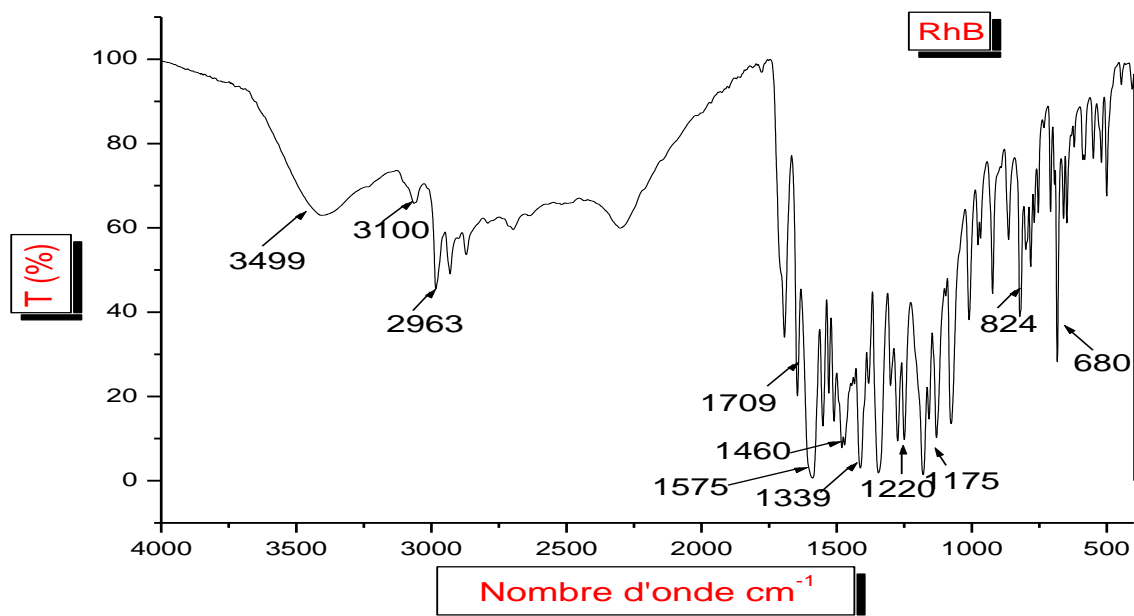


Figure 21 : Spectres infrarouges de la poudre RhB

La technique de l'infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) a été utilisée pour mesurer le spectre de transmittance de poudre de Rh.B déposés à la température ambiante sur un disque de KBr presque plat, La figure (21) représente le spectre infrarouge de la poudre RhB.

Les bandes d'absorption trouvées dans les hautes fréquences (4000-2700  $\text{cm}^{-1}$ ) du spectre sont généralement associées aux modes d'étirement O-H et C-H. C-H. La Figure (21) montre une large bande d'intensité à 3499.9  $\text{cm}^{-1}$  pour la poudre de Rh.B, Cette bande peut être logiquement attribuée à une vibration d'étirement O-H du groupe hydroxyle. D'un groupe

hydroxyle la présence de la bande O-H dans le spectre IR pourrait être due à l'absorption d'eau (H<sub>2</sub>O) par le matériau. La bande d'absorption 3100 cm<sup>-1</sup> est attribuée au C-H aromatique. En outre, la bande d'absorption de 1709,9 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'étirement C= N et l'absorption de 2963 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la vibration C-H asymétrique. Une bande d'absorption nette apparaissant à 1575,8 cm<sup>-1</sup> est assignée à la vibration d'étirement du groupe COO- asymétrique. Le pic à 1460 cm<sup>-1</sup> indique la présence d'une vibration d'étirement symétrique COO- symétrique. L'étirement C-C et l'étirement C-O-C du squelette aromatique ont été observés à 1339 et 1220 cm<sup>-1</sup>. Observés à 1339 et 1220 cm<sup>-1</sup> respectivement. La flexion dans le plan du C-H aromatique a été observée à 1115,5 cm<sup>-1</sup>. La flexion C-H hors du plan hors du plan a été observée à 824 cm<sup>-1</sup> et la bande à 680 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée aux vibrations d'oscillation des C-H aromatiques.

### 3.2.1.2 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse :

Ces mesures ont été effectuées sur la poudre de TiO<sub>2</sub> dopé a (1%) de lanthane par réflexion diffuse sur le domaine de longueur d'onde allant de 315 à 800 nm. Cela nous permet de déterminer l'énergie de la bande interdite de notre catalyseur. L'intersection de l'axe des abscisses (A) avec la tangente à la partie linéaire de la courbe (droite rouge) nous permet de déduire la longueur d'onde Comme la figure (22) le montre. La relation suivante nous permet de calculer l'énergie de gap :

$$E_g = hc/\lambda$$

Avec :

$\lambda$ : la longueur d'onde de la lumière incidente.

**c**: la vitesse de la lumière.

**h**: la constante de Planck.

On peut déduire l'énergie de gap avec :

$$E_g = 1243 / 361,42$$

D'où l'énergie de gap de TiO<sub>2</sub> est égal à 3,4ev

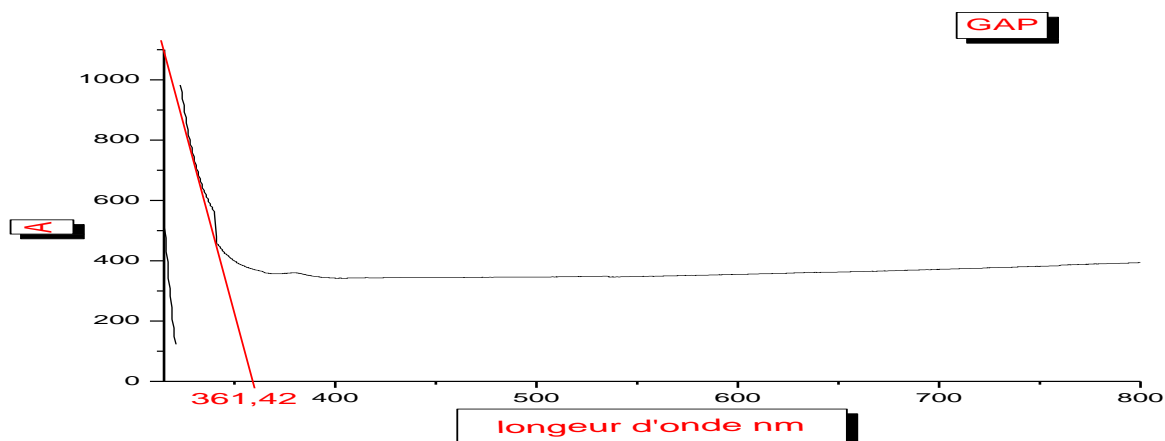


Figure 22 : Spectre d'absorption de TiO<sub>2</sub>

### 3.2.3 Influence de différents paramètres sur l'élimination de la (RhB) par photo-dégradation

#### 3.2.3.1 Influence du dopage des catalyseurs

Le dopage de TiO<sub>2</sub> par le lanthane est un paramètre important pouvant influencer le taux de dégradation des polluants.

L'effet de la teneur du lanthane sur l'activité photo-catalytique à des différents pourcentages (0,5%, 1%, 2% et 4%) avec une concentration de 5mg/l de la rhodamine B, nous a permis de tracer les courbes représentées dans la figure (23).

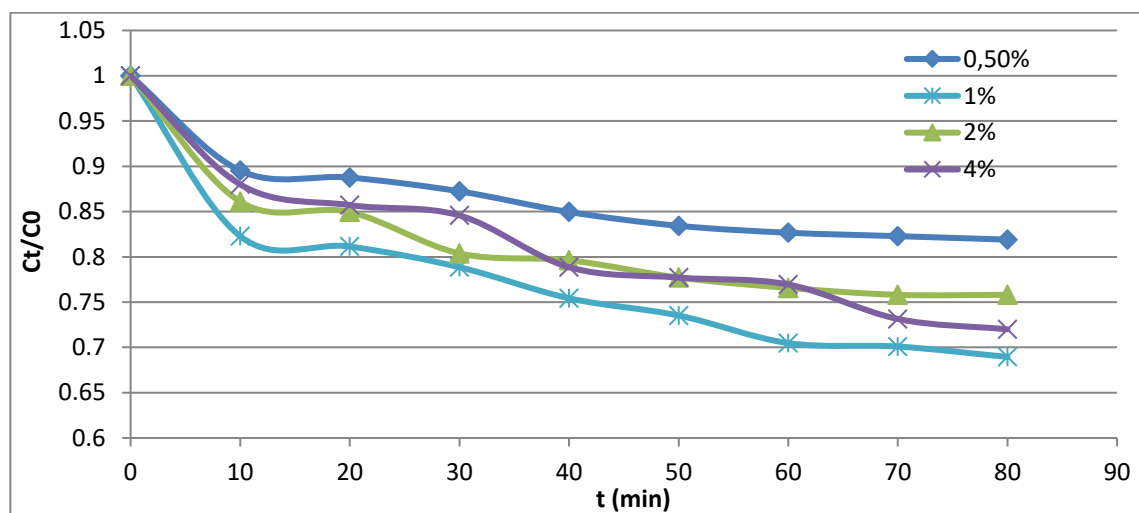


Figure 23 : Influence de la teneur en lanthane dans TiO<sub>2</sub> sur l'élimination du colorant

Ces résultats ont mis en évidence que la dégradation de la rhodamine B se décompose en continu pendant le temps d'irradiation pour toutes les poudres de photo-catalyseur. Par ailleurs le taux de dégradation augmente avec la teneur en lanthane jusqu'à 1% La-TiO<sub>2</sub> et



toute nouvelle augmentation de la teneur en dopant, exerce un effet négatif sur l'activité de la photo-catalyse.

La figure (24) montre le taux d'élimination de la rhodamine B en fonction des différentes teneurs

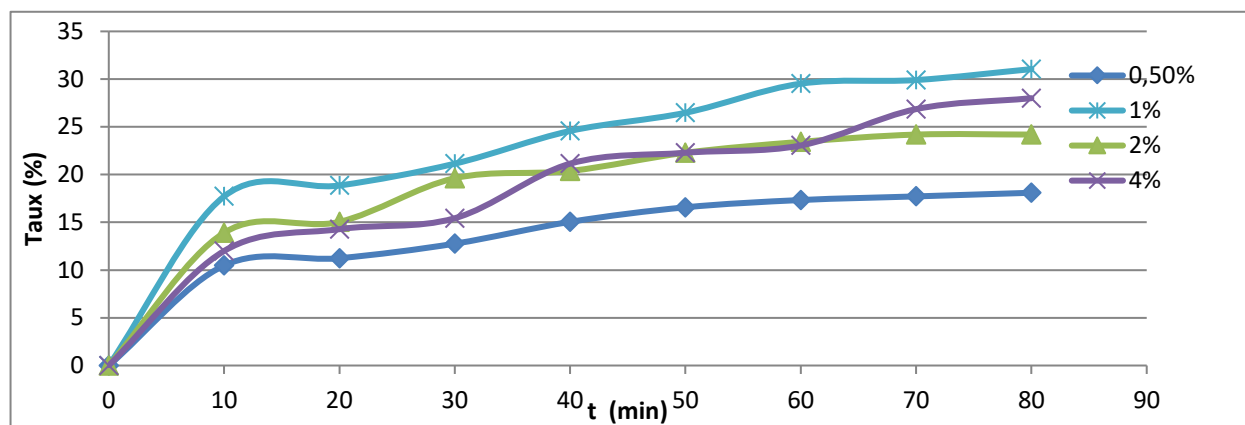
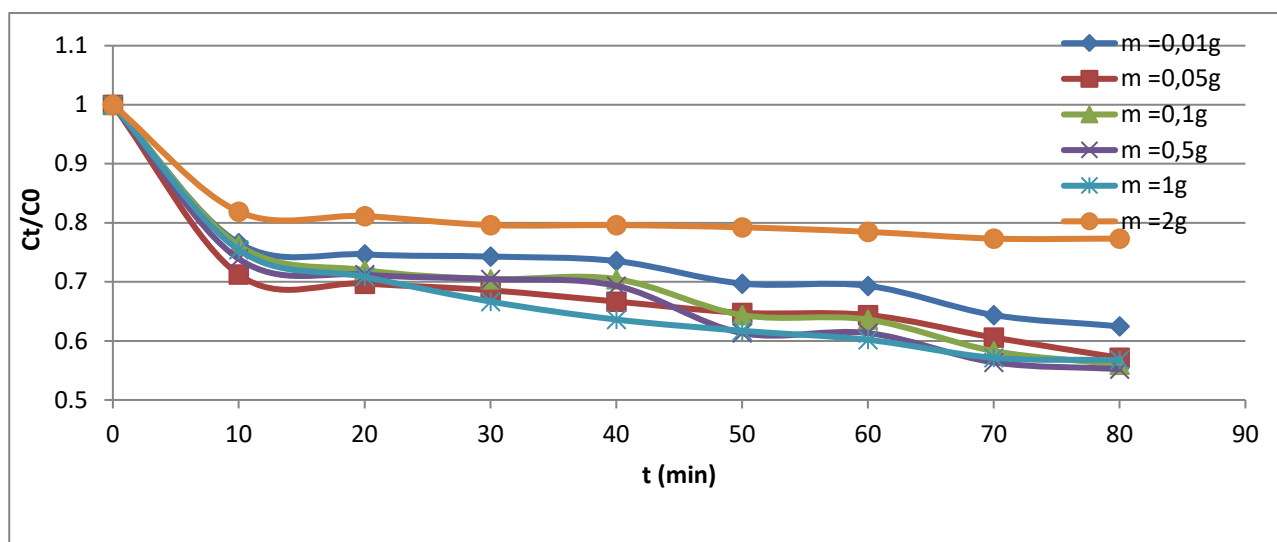


Figure 24 : Représentation des taux de dégradations de (RhB) pour les différents catalyseurs dopés

Le dopage optimal de  $\text{TiO}_2$  à 1%  $\text{La-TiO}_2$  est égal à 31,04 %. Donc ce dernier a été choisi pour la suite de notre étude.

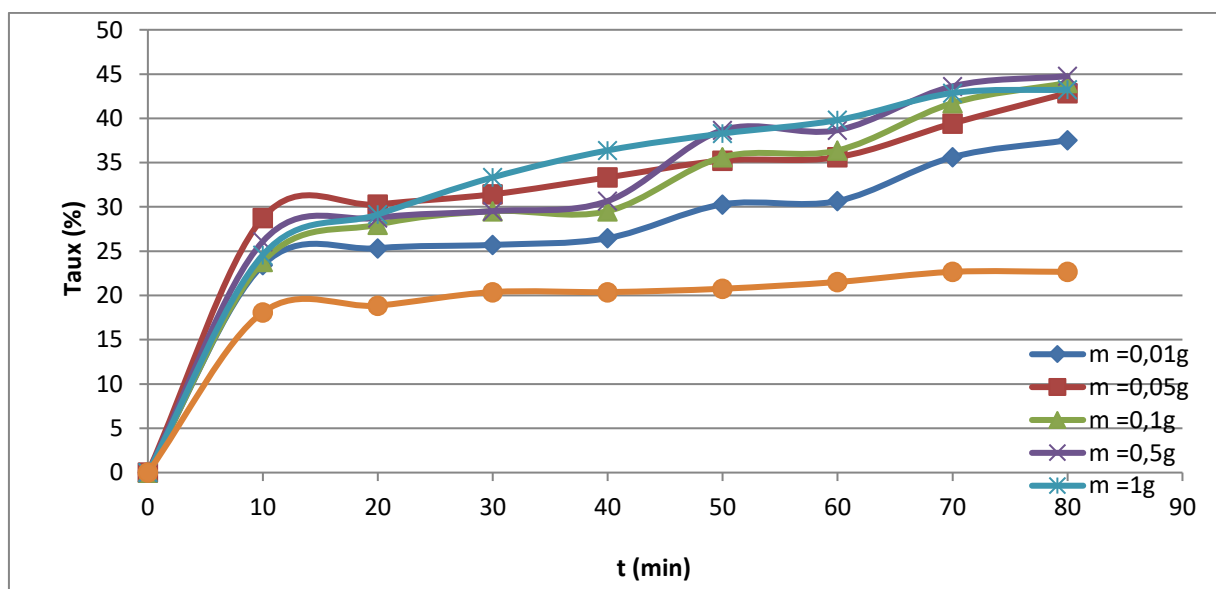
### 3.2.3.2 Influence de la masse de $\text{TiO}_2$ sur la photo-dégradation du colorant

La masse de catalyseur est déterminante surtout pour les systèmes à catalyseurs en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants, mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement. Des quantités de  $\text{La-TiO}_2$  (1%) allant de 0,01 à 2g, ont été utilisées pour une concentration de polluant de 5mg/L. La figure (25) représente l'effet de la masse de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation photo-catalytique.



**Figure 25 :** Influence de la masse de TiO<sub>2</sub> sur la photo-dégradation de la rhodamine B

Les courbes de la figure montrent que le taux de dégradation du colorant augmente par l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à 0,5g, ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, conduisant ainsi à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. Par ailleurs, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur, d'où la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons et le taux de dégradation diminue. La figure (26) représente le taux de dégradation de la RhB à différentes masses du catalyseur à t=80min.



**Figure 26 :** Taux d'élimination de la RhB pour différentes masses du catalyseur

La figure 3.14 montre que le taux de dégradation est maximal pour une m=0,5g avec une valeur égale à 34,36 %.

Donc la masse du catalyseur  $m=0.5\text{g}$  a été choisi comme valeur optimale pour la suite de notre étude.

### 3.2.3.3 Influence de la concentration initiale de la RhB sur la photo-dégradation

Il est bien connu que la concentration initiale du polluant joue un rôle important dans le processus de photo-dégradation.

L'effet de la concentration initiale du RhB sur l'efficacité de dégradation photocatalytique a été étudié pour les concentrations suivantes  $1\text{ mg/L}$  ;  $2\text{ mg/L}$  ;  $3\text{ mg/L}$  ;  $4\text{ mg/L}$  et  $6\text{ mg/L}$  à  $\text{pH}=5,83$  et une masse  $m=0.5\text{g}$  du catalyseur (1%). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (27).

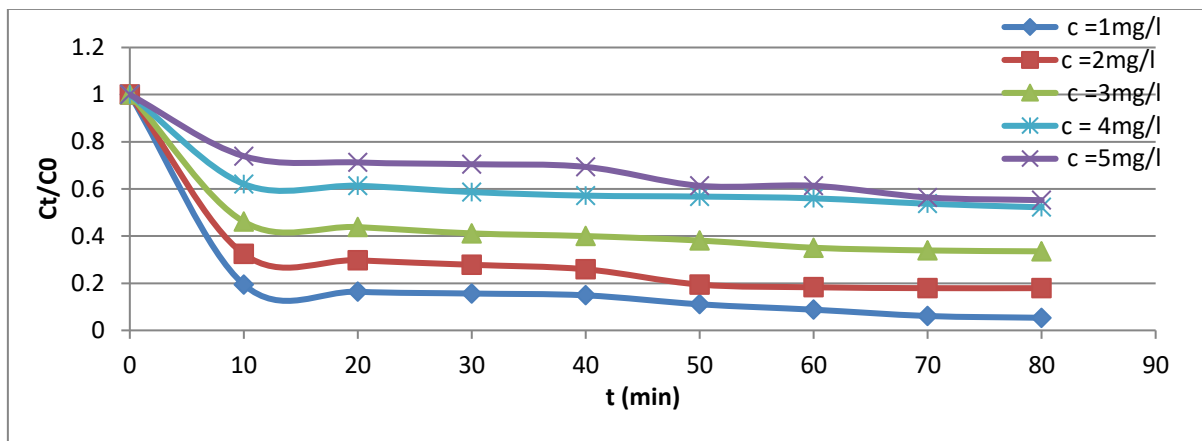


Figure 27 : Influence de la concentration de la RhB sur la photo-dégradation

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation de la RhB diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface du  $\text{TiO}_2$  dopé et la possibilité de la pénétration de la lumière UV-Visible dans toute la surface du catalyseur. La figure (28) montre les taux de dégradations de différentes concentrations de la RhB.

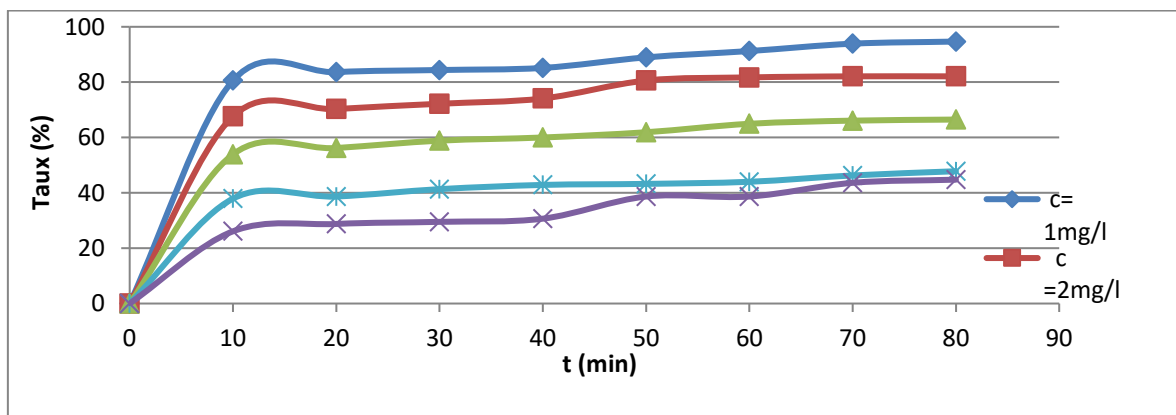


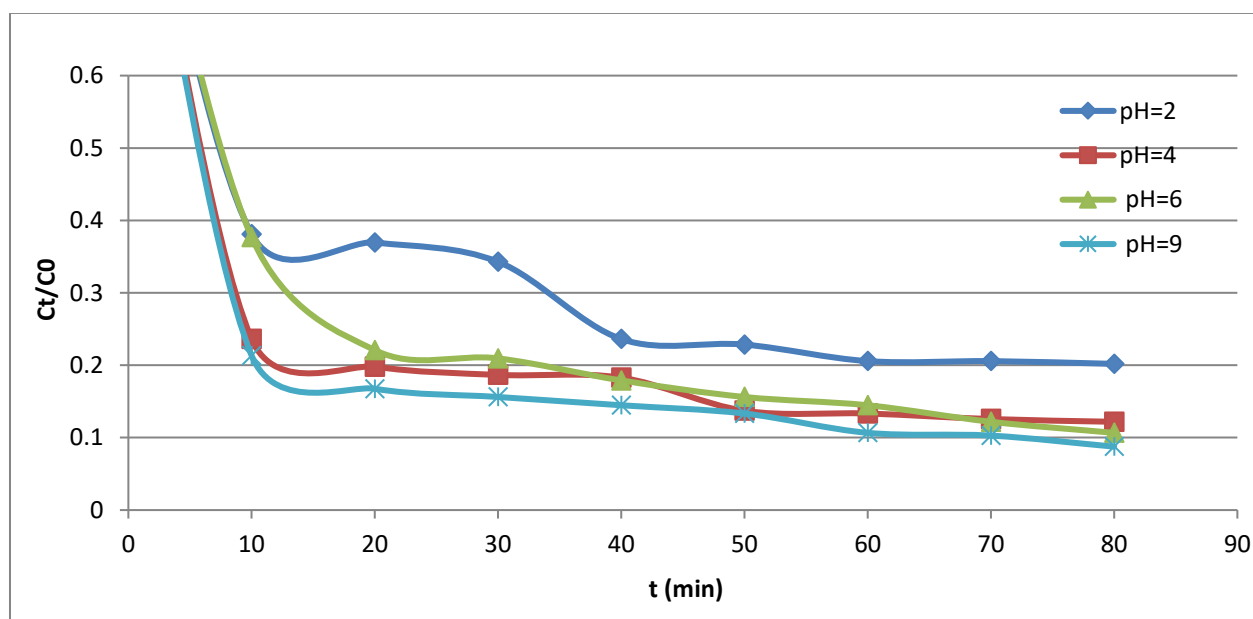
Figure 28 : Représentation du taux de dégradation de différentes concentrations de RhB en fonction du temps

Les résultats montrent que le taux de dégradation est maximal pour une concentration en RhB de 1mg/L avec une valeur égale 94,66 %.

### 3.2.3.4 Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de la RhB

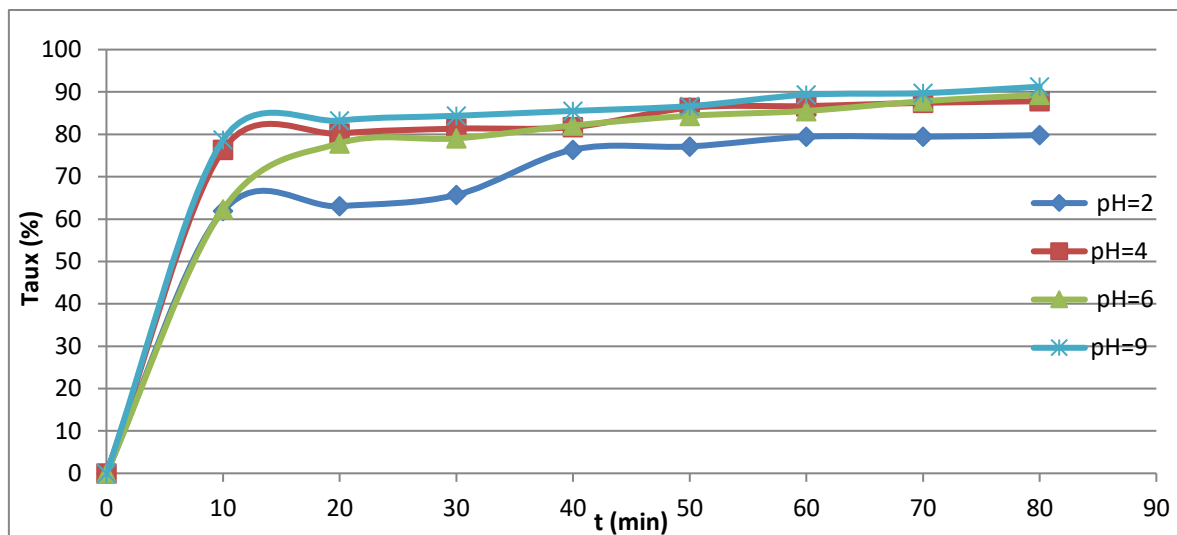
Les pH des solutions mères ont été ajustés par des solutions du HCl et NaOH de normalité égales à 0.1N.

Des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de 2 à 9 pour une concentration initiale de colorant de 5 mg/L et une masse de 0.5g de catalyseur La-TiO<sub>2</sub> (1%) pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration de la rhodamine B. La figure (29) représente l'influence du pH sur la photo-dégradation de la rhodamine B.



**Figure 29:** Influence du pH sur la photo-dégradation de la (RhB)

Nous avons constaté que le taux de photo-dégradation de notre colorant augmente avec l'augmentation du pH. Le taux maximal (91,23 %) a été obtenu à pH = 9 et comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface du catalyseur est plus importante en milieu basique à cause des forces d'attraction entre la surface du catalyseur et le colorant. La figure (30) montre l'effet du pH sur le taux de dégradation de la rhodamine B.



**Figure 30 :** Représentation du taux de dégradations de différents pH

Les résultats montrent que le taux de dégradation est maximal à pH=9 avec une valeur égale à 91,23 %.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Cette étude a pour objectif d'étudier l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>-La et l'élimination d'un colorant basique.

Les résultats obtenus ont permis de tirer quelques conclusions suivantes :

- Des différentes fonctions chimiques de TiO<sub>2</sub>-La et de la rhodamine B ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- La photo-dégradation de la Rh B par TiO<sub>2</sub>-La est très intéressante car elle donne des résultats encourageants.
- La masse optimale de TiO<sub>2</sub>-La est de 0,5 g.
- L'étude de la photo-dégradation à différentes concentrations permet de conclure que les faibles concentrations donnent de meilleurs taux d'élimination.
- Le milieu basique (pH=9) donne des résultats de photo-dégradation intéressants.
- La photo-catalyse est efficace comme méthode de dégradation des colorants, avec un système TiO<sub>2</sub>-La /UV.

La photo-catalyse est une réelle technologie de décomposition, elle détruit les composés polluants au lieu de les transformer, la transformation génère généralement comme de sous-produits CO<sub>2</sub> et de l'eau.

Ce travail se voulait une source importante d'informations concernant la photo-dégradation d'un colorant et l'influence de quelques paramètres. Pour une étude future, nous mettrons les suggestions suivantes :

- La caractérisation des poudres traitées thermiquement par diffraction des rayons x.
- Une étude d'identification des sous-produits issus de la dégradation des colorants organiques est souhaitée.
- Donner plus d'importance à ce procédé et lancer plus de recherche pour son amélioration.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Panshin A. J., De Zeeuw C., McGraw-Hill, 4th ed. New York. (1980).
- [2] Trabelsi H: Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Monastir 2014, Spécialité : Chimie.
- [3] Fleeger J. W., Carman R. K., Nisbet M. R., The Science of the Total Environment, vol 317 ,(2003).
- [4] Zhang Z. L, Huang .J, Yu .G, Hong. H. S, Environmental Pollution, vol 130 ,(2004) ,(249-261).
- [5] Ghaedi. M, Hossainian .H, Montazerzohori.M, Shokrollahi .A, Shojaipour .F, Soyak. M, Purkait. M.K, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, Desalination, vol 281,(2011),(226–233).
- [6] Source de pollution, institut français de l'environnement (2006-2007).
- [7] [reduire/#:~:text=Les%20origines%20de%20la%20pollution%20de%20la%20ressource%20de%20la%20mer,source%20de%20pollution%20de%20la%20mer,source%20de%20pollution%20de%20la%20mer,source%20de%20pollution%20de%20la%20mer,source%20de%20pollution%20de%20la%20mer](#)
- [8] PAUL. R, Eaux d'égout et eaux résiduaires industrielles: Épuration, utilisation, Société d'Éditions techniques, (1998).
- [9] Abadi. S.R.H, Sebzari.M.R, Hemati.M, Rekabdar.F, Mohammadi.T. Desalination. vol 265,(2011), (222-228 ).
- [10] Agenson. K. O, Oh. J. I, Urase. T. J. Membr. Sci. vol 225, (2003), (91-103 ).
- [11] Khan. A. R, Al-Bahri. T. A, Al-Haddad. A. Water Res. vol. 31, (1997),(2102-2112).
- [12] Bais. N, Bouzaza. A, Guernion. P. Y, Laplanche. A. Chem. Eng. Process. Process. Intensif. vol 47, (2008),( 316-322).
- [13] E Lefebvre, B Legube. Water Res. vol 27, (1993), (433-447).
- [14] Aguilar. M. I, Sáez. J, Lloréns. M, Soler. A, Ortuño. J. F, Meseguer. V, Fuentes. A. Chemosphere. vol 58,(2005), (47-56).
- [15] Navacharoen. A, Vangnai. A. S. Int. Biodeterior. Biodegrad. 2011, Vol. 65, 818-826.
- [16] Wang. J, Liu. G. F, Lu. H, Jin. R. F, Zhou. J. T, Lei. T. M. Int. Biodeterior. Biodegrad. vol 67, (2012), (73-77).
- [17] Nowak, J. Pająk, M. Drozd-Bratkowicz, G. Rymarz. Int. Biodeterior. Biodegrad. vol 65,( 2011), (757-767).
- [18] Raghu. S, Lee. C. W, Chellammal. S, Palanichamy. S, Basha. C. A. J. Hazard. Mater. vol 171,(2009), (748-754).

- [19] Chung-Hsin. W, Chao-Yin. K, Chung-Liang. C. J. Hazard. Mater. vol 153, (2008), (1052-1058).
- [20] Kim. I, Yamashita. N, Tanaka. H. Chemosphere. vol 77,(2009), (518-525).
- [21] Katsoyiannis. I. A, Canonica. S, Von Gunten. U. Water Res. vol 45,(2011), (3811-3822).
- [22] Garcia-Segura. S, Garrido. J. A, Rodríguez. R. M, Cabot. P. L, Centellas. F, Arias. C, Brillas. E. Water Res. vol 46, (2012),(2067-2076).
- [23] Oturan. M. A, Oturan. N, Edelahe. M. C, Podvorica. F. I, El Kacemi. K. Chem. Eng.vol 171,(2011),(127-135).
- [24] Zollinger H. ColorChemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes andPigments.3rd revised edition, (2004).
- [25] Perrin. R, et Schared. J.P. « chimie industrielle », Dunod, Paris , 2ème édition, (1999), (661- 678).
- [26] Abel, A., 16 - The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments A2 - Best, Janet, in Colour Design, WoodheadPublishing,(2012) , (433-470).
- [27] Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., J. Photochem. Photobiol A: Chemistry, 157 (2003), (111).
- [28] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R. Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit, vol 24, (2010), (238).
- [29] Ikfar, S. and Jaberidoost, M. Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip, in Encyclopedia of Toxicology, Academic Press: Oxford, 3rd edition. (2014),( 252-261).
- [30] Belkacem B., Aicha, Y.N., C. R. Chimie.vol 12, (2009),(762-771).
- [31] Pezzella, C., Giacobbe S., Giacobelli, V.G., Guarino, L., Kylic, S., Sener, M., Sannia, G., Piscitelli, A. Green routes towards industrial textile dyeing: A laccase based approach, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Part B. vol 134, (2016), (274-279).
- [32] Chattopadhyay, D.P. 19 - Azoic dyeing A2 - Clark, M, Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Woodhead Publishing.(2011).
- [33] Guivacrch .E.Z, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée,(2004).
- [34] Needles .H.L, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, (1986).

- [35] Benhaoued.Z, Biosorption d'un colorant en milieux aqueux sur différents déchets organiques, Thème de master académique, Université Kasdi Marbah de Ouargla, (2017).
- [36] Donzé .J.J, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, (2008).
- [37] Dore .M. Chimie des oxydants et traitement des eaux. édition Paris ,(1989).
- [38] Simont.G. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile, (1982).
- [39] Bousnoubra, L'étude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, mémoire magistère, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [40] Salhi.A, Aarfane.A, Tahiri.S, Khamliche.L, Bensitel.M, Bentiss.F, El Krati.M ; Study of the photocatalytic degradation of methyleneblue using titanium-doped hydroxyapatite Mediterranean, Chemistry, vol 4 , (2015), (59-67).
- [41] Réglementant les rejets d'effluents liquides industriels, Journal Officielle de la République Algérienne, Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet,(1993),(442).
- [42] Sun.J.H, Sun S.P , Sun J.Y, Sun R.X, Qiao L.P, Guo H.Q, Fan M.H, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, Ultrasonic sonochemistry, vol 14, (2007) ,(761-766).
- [43] Vajnhandl. S, Marechal. A, Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, Journal of Hazardous Materials, vol 141, (2007), (329-335).
- [44] Richardson .S.D, Wilson . C.S, Rusch . K.A, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, Ground Water, vol 42, (2004) ,(678-688).
- [45] Rochat. J, Demenge. P, Rerat .J.C, Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B, Toxicological European Research 1, (1978) ,(23-26).
- [46] Fiche de sécurité de la Rhodamine B selon 1907/CE, article 21.
- [47] Jain .R, Mathur .M, Sikarwar .S, Mittal .A, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, Environmental Management, vol 85, (2007), (956-964).
- [48] Evaluation de la toxicologie d'un certain nombre de colorants illégalement présents dans l'alimentation au sein de l'UE, The EFSA ,(2005), (263).
- [49] Gustavsson A.K, Schuler E, Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composites,(2010).
- [50] Abdellah E. A , Fouzia R. F , Bouchra .O, «Evaluation de la toxicité aigüe du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc » ,researchgate, vol 3, (2011).

- [51] Damiyine .B, Guenbour .A, Boussen .R, «Rhodamine B adsorption on natural and modified moroccan clay with cetyltrimethylammonium bromide: kinetics, equilibrium and thermodynamics» , materials and environmental sciences, vol 8, (2017) , ( 860- 871).
- [52] Kornprobst .T, Plank .J, «photodegradation of Rhodamine B using titanen nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) » international journal of photoenergy, (2012).
- [53] Carlo .F et al, « Photodegradation of Rhodamine B using microwave/ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» International journal of photoenergy, article ID854857,( 2013).
- [54] Crini .G, Bado .P.M, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Presses Universitaires de Franche-Comté, (2007).
- [55] Guivacrch .E.Z, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [56] Chergui-Bouafia . S, Alloune . R, Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications,Revue des «énergies renouvelables », vol 07 , (2007) ,( 163-170).
- [57] Millet M ; L'oxygène et les radicaux libres; Bios ; vol 23,(1992), (67-70).
- [58] Pulgarin C et al; Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment; Water Res;vol 28,(1994) ,(887-893).
- [59] Bossmann S. H, Oliveros E, Gob S, Siegwart S, Dahlen E. P, Payawan L , Jr; Straub M, Worner M, Braun A.M; New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions; Phys. Chem. A. vol 102, (1998), (5542-5550).
- [60] EL Azzouzi .M; Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau ; Thèse de doctorat d'état ; Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc,(1999).
- [61] Badot P.M, Crini .G; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presses Université Franche – Comté ; (2007),(339).
- [62] Chitour S.E ; Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec complément ,(1981).
- [63] Ollis .D. F, Al-Ekabi .H; Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air; Elsevier Amsterdam; (1993).
- [64] Bamwenda G.R, Uesigi .T, Abe .Y, Sayama .K, Arakawa . H, Appl. Catal. A: Gen; (2001) ,(205-117).
- [65] Graetzel .M; Fundamentals and Application; (1989), (123-157).

- [66] Boussekhouad .Y, Robert .D, V.Weber .J; catalysis today; (2005), (101).
- [67] Palmisano .L, Augugliaro .V, Schiavello .M, Sclafani .A, Molec .J; Catal; Issue, vol 52,(1989), (284-295).
- [68] Hadj Salah N. Etude de la degradation photocatalytique de polluants organiques en presence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse,Universite Grenoble Alpes, (2012).
- [69]Malato S; Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview; Applied Catalysis B: Environmental; vol 37,(2002), (1-15).
- [70] Hanaor . D. A. H, Sorrell .C. C; Review of the Anatase to Rutile phase transformation; Mater. Sci;vol 46 ,(2011), (855–874).
- [71] Riasseto D ; Fonctionnalisation De Surface Par Chimie Douce En Solution Liquide Nanoparticules Métalliques (Platine, Or, Argent) Et Revêtements TiO<sub>2</sub> ; Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Institut Polytechnique de Grenoble; ( 2009).
- [72] Huchon R ; Activité photocatalytique De Catalyseurs Déposés sur différents Supports (<<Medias>>) Application à La conception D'un Photoréacteur Pilote ; thèse de doctorat ; Université Claude Bernard-Lyon 1 ; (2006).
- [73] Doucet N,Bocquillon F,Zahraa O,Bouchy M; Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor ; Chemosphere ;vol 65,(2006), (1188-1196).
- [74] Pelizzetti E, Minero C,Piccinini P,Vincenti M; Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides: Nitrobenzene and Atrazine over TiO<sub>2</sub> and ZnO; Coordination Chemistry Reviews;vol 125,( 1993), (183-193).
- [75] J.-M. Herrmann; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants; Catalysis. Today; 53(1999) 115-129.
- [76] S. Kim and W. Choin; Kinetics And Mechanisms Of Photocatalytic Degradation Of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> (0≤N≤4) In TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role Of Oh Radicals; Environmental science & Technology; 36(2002) 2019-2025.
- [77] Chen D, Ray A.K; Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>; Appl. Catal. B; vol 23, (1999), (143-157).
- [78] Hoffman M. R, Martin S,Choi W, Bahnemann D; Environmental applications of semiconductor photo catalysis; chemosphere;vol 95,(1995), (69-96).
- [79] Haque M, Muneer M; Heterogeneous photocatalyse degradation of herbicide derivative, isoproturon in aqueous of titanium dioxide ; Environ. Management;vol 69,(2003), (169-176).

- [80] Zhang Z, Wang .C.C, Zakaria .R, Ying .J.Y; Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts; Phys. Chem. B; vol 102, (1998), (10871-10878).
- [81] Shah .S.I, Huang .C.P, Chen .J. G, Doren .D, Barteau .M; Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis; NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).
- [82] Haddou M ; dégradation de dérivées de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés fenton , photo-fento et photocatalyse ; (2010).
- [83] Richardson S.D, Wilson C.S, Rusch K.A, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, Ground Water, vol 42, (2004), (678-688).

## Résumé

De nos jours, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, la recherche de technologies nouvelles efficaces et économiques est d'une grande nécessité.

La photocatalyse hétérogène, technique photochimique d'oxydation avancée est l'une des techniques qui a donné des résultats encourageants dans le domaine de dépollution des eaux usées. Elle présente l'avantage d'oxyder très nombreux contaminants de l'eau. Le catalyseur le plus utilisé est  $\text{TiO}_2$  pour des raisons d'efficacité, stabilité et faible coût de production.

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité des techniques photocatalytiques dans le processus de décoloration d'un colorant cationique en milieu aqueux en phase hétérogène. Ce procédé a été porté pour la dégradation du colorant rhodamine B présent dans une solution aqueuse  $C=5 \text{ mg/l}$  en présence de  $\text{TiO}_2$ .

L'activité de  $\text{TiO}_2$  est liée à certains facteurs qui présentent une influence sur ce dernier. Dans ce stade, nous avons étudié la dégradation du Rh B (polluant organique).

Les Résultats de cette étude révèlent que, grâce au traitement choisi, la décomposition de ce polluant se fait avec des rendements satisfaisants (31,04%), une destruction importante de la matière polluante avec tous les paramètres étudiés (masse, pH et concentration).

**Mots-clés** :Colorants, Procédé d'Oxydation Avancé (POA), Photo-catalyse, Rhodamine B (Rh B), Dioxyde de Titane( $\text{TiO}_2$ ), Ultra-Violet-Visible (UV-VIS)