

Université Abderrahmane Mira de Bejaïa
Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Hydraulique.

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de master en hydraulique

Option : hydraulique urbaine

**DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR
VOIE PHOTOCATALITIQUE EN MILIEU AQUEUX**

Présenté par :

Mr. HAFIR Fawzi

Mr. LATBI Lyes

Devant le jury :

Président : Mr. HAMCHAOUI . S

Examineur : Mr. BENZERRA

Encadré par :

Mr. MERABET Smail.

SOUTENU LE : 29/06/2013



REMERCIEMENTS

Nous remercions initialement le bon dieu le tout puissant bien que la réalisation d'un mémoire ait toute l'apparence d'un long parcours universitaire, diverses personnes ont contribué à différents degrés à mener à bien ce projet parfois périlleux, avec ses hauts et ses bas.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Traitement des Eaux, dirigé par Monsieur MERABET Smail, nous tenons à lui exprimer particulièrement notre vive et Profonde reconnaissance pour son encadrement tout au long de la période d'étude ainsi que pour la confiance qu'il nous a témoigné en nous proposant ce sujet. Son aide, ses critiques constructives, ses commentaires éclairés, ses judicieux conseils, sa constante disponibilité et ses encouragements nous ont considérablement aidées à mener à terme notre travail. Qu'il trouve donc ici l'expression profonde de notre particulière gratitude. Nous sommes profondément reconnaissants pour nous avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et sa qualité humaine.

Et nous tenons aussi à remercier Mr KADJI Belaid pour son aide et ses conseils prodigieux durant tout notre travail, nous sommes très reconnaissant pour ce qu'il a fait pour nous et nous exprimons notre profonde gratitude.

Nous ne pouvons pas oublier aussi Mr HAMITOUCHE boubekour (Bob) pour son soutien et son aide durant toute la période de notre travail.

DEDICACES

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail :

A mes très chers Parents pour leurs sacrifices et amours, qu'ils trouvent ici ma
profonde gratitude. Vava et yema je vous aime.

A mes très chères sœurs Sabrina, Yacina, Wassila.

A toute Ma famille, mes grands parents, mes oncles, mes tantes.

A mes amis adorés, qui sont des frères pour moi.

A tous mes amis et à tous ce qui m'ont aidé de loin ou de près.

Lyes latbi

DEDICACES

Avec l'aide et la grâce de Dieu j'ai achevé ce modeste travail que je dédie

A mes parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude,

A mon grand frère Mourad ainsi que sa femme,

A mes très chères sœurs Kahina, Nassima et Madina,

A toute ma famille,

A tout mes amies,

A tous ce qui m'ont aidé de loin ou de prés.

Hafir fawzi

Sommaire

SOMMAIRE

Sommaire.....	1
Liste des abréviations et symboles.....	5
Liste des figures.....	6
Liste des tableaux.....	7
Introduction générale.....	8

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : La pollution des eaux

I. Introduction.....	9
I.1. Définition.....	9
I.2. Les sources de pollution des eaux.....	9
I.2.1. Origine naturelle.....	9
I.2.2. Origine domestique.....	9
I.2.3. Origine agricole.....	10
I.2.4. Origine industrielle.....	10
I.3. Les type de pollutions des eaux.....	10
I.3.1. La pollution physique.....	10
I.3.2. La pollution chimique.....	11
I.3.3. Pollution organique.....	11
I.4. Caractérisation de la pollution des eaux.....	11
I.4.1. Les matières en suspension (MES).....	11
I.4.2. La Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	12
I.4.3. La Demande Biologique en Oxygène ou DBO.....	12
I.4.4. Le carbone organique total COT.....	12
I.4.5. La pollution azotée.....	12
I.4.6. La pollution phosphorée.....	13

I.4.7. Conductivité.....	13
I.4.8. Germes pathogènes.....	13
I.4.9.Le pH (potentiel d'Hydrogène)	13
I.4.10. La température.....	14
I.4.11.Oxygène dissous	14
I.5.Les impacts de la pollution.....	14
I.5.1. La santé humaine	14
I.5.2. L'environnement	15
I.5.3. L'économie	15
I.6.Conclusion.....	16

Chapitre II : méthodes de traitement

II.1. Introduction	17
II.2. Les procédés de traitement.....	17
II.2.1.Les procédés physiques.....	17
II.2.1.1.Décantation	17
II.2.1.2.Tamisage et micro tamisage.....	18
II.2.1.3. L'adsorption sur charbons actifs	18
II.2.1.4. Les technologies membranaires	18
II.2.2. Les procédés biologiques	19
II.2.3. Les procédés chimiques	20
II.2.3.1. Les méthodes de récupération.....	20
II.2.3.1.1. La clarification	20
II.2.3.1.2. La précipitation	21
II.2.3.2.Les méthodes d'oxydation classiques	21
II.2.3.2.1. La chloration	21
II.2.3.2.2. L'ozonation	22
II.3.Conclusion	22

Chapitre III : la photocatalyse

III.1. Introduction	23
III.2.Définition	23
III.3.Principe	23
III.4.Aspect cinétique	24
III.5.Applications de la photocatalyse	25
III.6.Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène	25
III.6.1. La masse de Photocatalyseur	25
III.6.2. La longueur d'onde	26
III.6.3. La concentration initiale en réactif	26
III.6.4. La température	26
III.6.5. Le flux photonique	27
III.7. avantages et inconvénients de la photocatalyse	29
III.8.Photocatalyseur	29
III.8.1. Les différents photocatalyseurs	30
III.8.1.1.Le dioxyde de titane (TiO ₂)	30
III.8.1.2.Le trioxyde de tungstène	31
III.8.1.3.L'oxyde ferrique	31
III.8.1.4. l'oxyde de zinc (ZnO).....	32
III.9.Conclusion	33

PARTIE PRATIQUE

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1 Introduction.....	34
IV.2. Matériels	34
IV.2.1. Photoréacteur	34
IV.2.2. Centrifugeuse (décanteur).....	35

IV.2.3. Agitatrice	34
IV.3. Produits chimiques et réactifs.....	35
IV.4. Méthodologie.....	36
IV.5. Méthode d'analyse.....	37
IV.6. Conclusion	37

Chapitre V : résultats et discussions

V. 1. Introduction.....	38
V.2. Essai de traitement par UV	38
A. Effet de la concentration en catalyseur	38
B. Effet de la température	42
C. Effet de l'air	45
D. Effet de la concentration initiale en polluant.....	49
V.3. conclusion.	52
Conclusion générale	53
Références bibliographiques	55
Annexes	57

LISTES DES ABREVIATION ET SYMBOLES

- **MES** : Matières en suspension.
- **DBO** : Demande biologique en oxygène.
- **DCO** : Demande chimique en oxygène.
- **COT** : Carbone organique total
- **UV** : Ultra violet.
- **Fig** : figure.
- **Tab** : tableau.
- **T** : Temps.
- **h** : Heure.
- **Abs** : Absorbance.
- **Exp** : Expérience.
- **CI** : carbone inorganique.
- **CO** : carbone organique.
- **PH** : potentielle hydrique.
- **ERI** : eaux résiduaires industrielles.
- **Ec** : bonde de conduction.
- **Ev** : bonde de valence.
- **W** : watt.
- **t** : température.
- **POA** : procédé d'oxydation avancé.
- **η** : rendement.

LISTES DES FIGURES

Figure 01: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes.

Figure 02: Influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction.

Figure 03 : Photoréacteur.

Figure 04 : structure moléculaire de l'indole.

Figure 05 : variation des absorbances (effets de catalyseur).

Figure 06: variation des rendements (effets de catalyseur).

Figure 07 : comparaisons des rendements (effets de catalyseur).

Figure 08: variation des absorbances (effets de la température).

Figure 09: variation des rendements (effets de la température).

Figure 10 : comparaison des rendements (effets de la température).

Figure 11 : variation des absorbances (effets de l'air).

Figure 12 : variation des rendements (effets de l'air).

Figure 13 : comparaison des rendements (effets de l'air).

Figure 14 : variation des absorbances (effets de concentration du polluant).

Figure 15 : variation des rendements (effets de concentration du polluant).

Figure 16: comparaison des rendements (effets de concentration du polluant).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau n°01: type de décantation.

Tableau n°02 : avantages et inconvénients des procédés biologiques.

Tableau n°03 : avantages et inconvénients de la photocatalyse.

Tableau n°04 : caractéristiques TiO_2 .

Tableau n°05 : propriétés de l'indole.

Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Elle est sollicitée pour des usages domestiques, agricoles et industriels. Elle est très souvent l'exutoire de la pollution produite. Elle est enfin un milieu naturel, un élément structurant du paysage, un lieu de loisirs. C'est surtout un milieu de vie, support d'une faune et d'une flore aquatique implantée sur les rives des lacs et des cours d'eau. Cette fonction naturelle qui a été longtemps négligée prend de plus en plus de place dans les préoccupations des pouvoirs publics, des collectivités et des associations d'usagers ou de protection de l'environnement.

En outre, la pollution de nature organique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques sont ainsi les agents de la pollution. Dans ce contexte, les ressources en eau sur terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance.

De nombreux procédés de traitement chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à un type d'POA en phase aqueuse qui est la photocatalyse hétérogène à base de ZnO. Ce procédé repose sur la photoexcitation d'un catalyseur (un semi-conducteur), suivi du transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface.

L'objectif de ce présent travail, consiste en l'essai de dégradation photocatalytique d'une molécule organique model (Indole) tout en essayant de mettre

INTRODUCTION GENERALE

en évidence l'effet de certains paramètres (température, aération, concentration en catalyseur, concentration initiale du polluant) sur l'efficacité d'élimination du procédé.

Ce présent travail est subdivisé en deux parties essentielles :

Une recherche bibliographique permettant d'acquérir des connaissances fondamentales sur les différentes pollutions ainsi que leurs origines, ainsi que les divers procédés de traitement classiques.

Une approche expérimentale permettant d'atteindre l'objectif essentiel de ce travail, dans laquelle nous présenterons les matériels utilisés ainsi que la méthodologie suivie, et les différents résultats expérimentaux obtenus, discutés et commentés.

Enfin on termine par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I: La pollution de l'eau

I. Introduction :

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibrée, il faut que la qualité de l'eau soit bonne. Dans le cas contraire lorsque les qualités de l'eau sont dégradés et l'écosystème aquatique perturbé, on parle de la pollution de l'eau.

I.1. Définition :

La pollution des eaux correspond à tout fait susceptible de provoquer ou d'accroître la dégradation des eaux en modifiant leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques ou bactériologiques, qu'ils s'agissent des eaux superficielles, souterraines ou des eaux de mers (*Melghit.M, 2012*).

I.2. Les sources de pollution des eaux :

La pollution des eaux provienne de quatre origines :

I.2.1. Origine naturelle :

La pollution naturelle, liée aux surfaces non urbanisées et habitées est essentiellement due aux phénomènes d'érosion et au cycle naturel de la végétation. Les polluants issus des surfaces non urbanisées sont surtout des particules minérales, de la matière organique et des composés physico-chimiques.

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de pollution, soit ces marécages qui favorisent la prolifération des vecteurs de maladies telle que les moustiques (*Chocat, 1992*).

I.2.2. Origine domestique :

Les eaux usées domestiques se présentent comme un mélange complexe de matières non dissoutes dans une solution aqueuse de matières organiques et minérales. Les principaux composés organiques sont des graisses, des savons, des protides et des glucides ainsi que leurs produits de décomposition. Ces composés proviennent en grande partie des excréments humains qui sont en nature et en quantité relativement constante avec une tendance vers un enrichissement en matières azotées et en graisse pour les niveaux de vie les plus élevés des populations concernées (*Guerene & Gamella, 1978*).

I.2.3. Origine agricole :

L'usage d'engrais chimiques à des fortes doses peuvent agir sur le milieu récepteur soit par une pollution directe par la nocivité des produits (herbicides, pesticides, insecticides), soit indirectement par l'apport des sels nutritifs qui favorisent la prolifération des algues qui abaissent le taux d'oxygène et gêne la vie aquatique lors de l'eutrophisation (*AESN, 2005*).

L'agriculture moderne est devenue une cause essentielle de la pollution des eaux et des sols (il est impératif de retenir que la pollution des sols entraîne forcément la pollution des eaux par des phénomènes de ruissellement). En effet, ces produits peuvent être clairement apparentés aux armes chimiques. Les pollutions Agricoles sont d'autant plus sournoises qu'elles sont diffuses dans les milieux et sont souvent répandues sur de vastes surfaces (*Trifi.b, 2012*).

I.2.4. Origine industrielle :

Ces eaux proviennent essentiellement des différentes industries existantes. Le degré et la nature de la pollution générée par ces rejets varient suivant la spécificité de chaque activité industrielle. Par exemple : L'eau provenant d'une industrie agro-alimentaire véhicule essentiellement des déchets organiques (*AESN, 2005*).

I.3. Les type de pollutions des eaux :

On distingue plusieurs types de pollution :

I.3.1. La pollution physique :

Elle réduit la transparence de l'eau en présence de matières en suspension. Ou encore la modification de la température qui caractérise la pollution thermique, donc il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision.

Cette pollution modifie les caractéristiques de nature physique : la température, la turbidité, la conductivité, les matières en suspension (La nature et la concentration des matières en suspension jouent un rôle prépondérant dans la formation des couleurs des eaux) (*Farhi, 2001*).

I.3.2. La pollution chimique :

Cette pollution est due à des substances acides, radioactives, à des sels indésirables (nitrates) ou à des substances toxiques (pesticides, métaux,...).

Cette forme de pollution issue de substances chimiques telles que les insecticides ou les désherbants provoque la dégradation de la qualité des eaux de surface (cours d'eau, lacs...) et celle des eaux souterraines (*alpin, 1991*).

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue Plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés qui s'accumulent dans les tissus graisseux. (*C. Bailleux & F. Benoît, 2001*).

I.3.3. Pollution organique :

Cette forme de pollution constitue la fraction la plus importante. En effet, elle résulte de l'introduction dans le milieu de substances organiques provenant de diverses activités : industrielles, agricoles et domestiques.

La pollution organique de l'eau provenant des eaux domestiques et des industries agroalimentaires provoque une surconsommation de l'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique et peut entraîner par conséquent la mort de la vie aquatique.

De ces faits, il s'en suit que la pollution organique au sein des écosystèmes aquatiques est importante du point de vue impact, en fait, les effets de cette forme de pollution se prolongent plus dans l'espace et dans le temps.

I.4. Caractérisation de la pollution des eaux :

I.4.1. Les matières en suspension (MES) :

Il s'agit ici de la matière qui est sous forme de particule et de matière colloïdale et qui reste en suspension dans l'eau. Ce peut être de la matière minérale ou de la matière organique, c'est souvent un mélange des deux (*Adrian.R.G, 2004*).

I.4.2. La Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

C'est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières organiques de l'effluent. La matière organique sera transformée en gaz carbonique (CO_2) et en eau (H_2O) (*René.M, 2010*).

I.4.3. La Demande Biologique en Oxygène ou DBO :

Sur le principe c'est le même type de réaction que ci-dessus, mais au lieu d'être une réaction chimique via « l'oxydant », c'est l'oxygène dissous (à saturation) présent dans l'eau polluée qui est mis en incubation avec des micro-organismes inoculés. Ce sont eux qui réalisent la réaction d'oxydation.

La différence fondamentale avec la DCO réside dans le fait que l'on considère que la DBO mesure la pollution dégradable par les micro-organismes alors que la DCO mesure la quantité totale de matière potentiellement polluante. (*René.M, 2010*).

Elle peut être mesurée sur 5 jours d'incubation (DBO_5) ou sur 21 jours (DBO_{21}).

I.4.4. Le carbone organique total COT :

Le COT permet de mesurer le carbone sous forme inorganique (CI), qui n'est que du CO_2 , et le carbone organique (CO). Pour mesurer le CI, on acidifie l'échantillon et on l'élimine par stripping, c'est à dire entraînement par injection d'un gaz. Pour mesurer le CO on oxyde la matière organique par oxydation thermique catalytique, ou par une oxydation aux rayons ultra violets, ou encore par une oxydation chimique à froid (action conjointe de persulfate et d'un rayonnement UV). C'est une mesure rapide que l'on peut corrélérer de manière satisfaisante souvent aux valeurs de DCO. (*Zouaghi.R, 2006*).

I.4.5. La pollution azotée :

Elle est souvent responsable de la prolifération des algues et des végétaux aquatiques dans les étendues d'eau. En pourrissant ces végétaux vont se déposer au fond et reléguer des produits solubles qui vont polluer de nouveau le milieu. La matière qui s'accumule va finir par combler l'étendue d'eau (eutrophisation).

L'azote peut se présenter sous plusieurs formes dans l'eau usée :

- L'azote organique où l'azote se retrouve dans des molécules avec de l'hydrogène, du carbone, et du phosphore ;

- L'azote ammoniacal où le N est sous forme d'ammoniac dissous dans l'eau (NH_3) ou sous forme d'ion ammoniacal (NH_4^+);
- Les ions de nitrate NO_3^- (qui sont une forme stable de l'azote dans la nature) ou d'ions nitrite NO_2^- .

On mesure les deux premières formes par une réaction colorimétrique. Pour quantifier les nitrates et les nitrites on utilise souvent des techniques de chromatographie ionique. (AESN, 2005).

I.4.6. La pollution phosphorée :

Le phosphore est lui aussi responsable du développement d'algues, de végétaux aquatiques qui vont générer les mêmes problèmes que l'azote.

Il est sous forme organique ou minérale. Dans la matière vivante le phosphore se trouve notamment dans les acides nucléiques (ADN, ARN) et dans des molécules très importantes du vivant puisqu'elles transportent l'énergie (AESN, 2010).

I.4.7. Conductivité :

Elle sert à mesurer la quantité des sels dissous qui est représentée par la conductivité électrique.

Le poids de sel est représenté par le produit de cette conductivité avec le volume d'eau rejetée (Adrian.R.G, 2004).

I.4.8. Germes pathogènes :

Les eaux usées peuvent contenir des organismes (virus, bactéries...) qui peuvent être pathogènes. Il est d'usage de se contenter de mesurer des «germes tests » qui comprennent les coliformes du genre *Escherichia coli* et les streptocoques fécaux (René.M, 2010).

I.4.9. Le pH (potentiel d'Hydrogène) :

Il constitue un indice exprimant l'acidité ou l'alcalinité. Il donne un aperçu sur l'efficacité de l'épuration. Ce paramètre joue un rôle primordial :

- dans les propriétés physico-chimiques (acidité, agressivité) ;
- dans le processus biologiques, dont certains exigent des limites de pH très étroites (Trifi.b, 2012).

I.4.10. La température :

C'est un paramètre important pour le bon fonctionnement des systèmes d'épuration, dans la mesure où il peut influencer de différentes manières sur la solubilité des sels et des gaz. Il est établi que la solubilité d'un gaz diminue pour augmentation de la température. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'oxygène dissous, du fait que la diminution de la concentration de ce dernier induit à la diminution de l'autoépuration (*Maouche.O, 2005*).

I.4.11. Oxygène dissous :

La teneur en oxygène dissous des eaux usées est un facteur important à prendre en considération, puisque il détermine le bon fonctionnement de l'écosystème aquatique et favorise la croissance des organismes aérobies ou facultatifs, une diminution de la teneur normale en oxygène est donc un signe de pollution. C'est-à-dire la présence de substances consommatrices de l'oxygène (*Maouche.O, 2005*).

I.5. Les impacts de la pollution :

La pollution des milieux aquatiques peut engendrer d'énormes conséquences touchant à tout ce qui est vivant, à savoir :

I.5.1. La santé humaine :

Les conséquences d'une pollution sur la santé de l'homme sont variables dans le temps en fonction de l'usage de l'eau. Ce sont des conséquences à prendre en priorité, elles peuvent être liées à l'ingestion d'eau, mais aussi au simple contact avec le milieu aquatique.

Les risques épidémiologiques d'origine hydriques semblent bien étroitement liées à l'homme, par diverses activités et ses excréta. Il contribue à la propagation des maladies à transmissions hydriques citons : le choléra, l'hépatite infectieuse, etc... Cette propagation se fait par contamination des sources d'approvisionnement en eau potable ceci par, évacuation insalubre des eaux usées, la cross-connexion qui est due à la non conformité des réseaux d'alimentation en eau potable et d'assainissement qui ne rependent pas aux normes de réalisation. (*Balvato, 1984*).

I.5.2. L'environnement :

Les écosystèmes aquatiques sont constitués de communautés animales et végétales en équilibre avec leur milieu. Une modification de celui-ci est due à une pollution qui entraîne un changement des caractéristiques de ces communautés. Tout apport de matières organiques peut détruire l'équilibre biologique, la baisse de teneur en oxygène peut avoir des conséquences néfastes:

- ✓ Elle peut entraîner la mort des bactéries aérobies ;
- ✓ Provoque la mort de nombreuses espèces ;
- ✓ Elle peut créer une fermentation anaérobie avec augmentation de la température du milieu (pollution thermique) (*Gaujours, 1995*).

I.5.3. L'économie :

Il faut se rendre compte que dépolluer reste encore actuellement une activité qui nécessite beaucoup de moyens humains et financiers, Personne ne peut nier l'absolue nécessité de prendre en compte notre environnement. Dans les pays développés, la plus part des collectivités et les industries prennent en charge leurs rejets.

En certaines périodes de l'année, la prolifération d'algues qui viennent s'échouer et pourrir sur les côtes conduit à des nuisances qui perturbent fortement l'activité touristique de ces régions..., Cette prolifération est attribuée aux rejets de polluants azotés et phosphorés locaux ou d'ailleurs.

Le maintien de l'activité touristique implique l'élimination de ces nuisances. Ceci représente un coût et un manque à gagner important. Cette pollution est importante parce qu'elle a des répercussions économiques et sociales par exemple :

- ✓ Le coût de traitement de potabilisation ou de recherche d'une source lointaine ;
- ✓ La dépréciation d'un site par suite de la diminution de la qualité de vie.

Ce sont d'une manière générale ces répercussions socio-économiques qu'il faut évaluer et mettre en avant pour choisir les priorités et convaincre les décideurs à agir.

(*René. M, 2010*).

I.6. Conclusion :

La pollution des eaux reste un problème majeur, un grand défi à résoudre pour assurer une bonne protection de l'environnement, et veillez à ce que les milieux aquatiques soient bien protégés des différentes pollutions menaçant les écosystèmes, et assurer une qualité d'eau respectueuse vis-à-vis des normes de potabilisation pour les différentes populations.

Chapitre 11: Méthodes de traitement

II.1. Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux. Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Le processus comporte une chaîne de traitement qui doit être évolutive, puisque les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences des normes de rejets peuvent être modifiées.

II.2. Les procédés de traitement :

Une chaîne de traitement peut comporter un ou plusieurs procédés de traitement, parmi lesquels on peut citer :

II.2.1. Les procédés physiques :

Ces procédés comportent des opérations physiques et/ou mécaniques permettant un prétraitement de l'eau polluée :

II.2.1.1. Décantation :

Procédé physique, commun aux stations d'épurations et station de traitement des eaux. Il est utilisé pour éliminer les (MES) ayant une masse volumique supérieure à celle de l'eau, ces dernières peuvent être sous forme de floc ou de précipitée résultant des procédés respectifs de floculation et adoucissement (*FEPS, 2008*).

➤ Types de décantation :

Type	Caractéristiques
Décantation simple	Les particules gardent leurs caractères individuels (sable, graisse...).
Décantation freiné	Lorsque la concentration volumique dépasse 0.5%, et influence la viscosité et la densité du milieu.

Tableau01 : type de décantation (*FEPS, 2008*).

II.2.1.2. Tamisage et micro tamisage :

Est un procédé de séparation de matière solide. Ces matières sont retenues par les mailles du tamis, ou par un filet dont les orifices sont plus petits que le diamètre des matières. Ces dernières sont continuellement raclées.

Le micro tamisage est un procédé dérivant du tamisage, dont les orifices du tamis sont encore plus petits. La rétention de la matière en suspension a lieu à la surface et à l'intérieur d'une toile de files ou de fibre ou d'une membrane poreuse. (*Sophie.L.F, 2008*).

Les micros tamis sont utilisé principalement pour :

- Les eaux faiblement contaminé dont la turbidité est faible et la couleur et peu intense. Le micro tamisage est alors suivi d'une filtration et d'une désinfection ;
- Réduire la quantité des (MES) présentes dans les eaux ;
- Clarification des eaux résiduaires industrielles (ERI).(*khalid .A, 2007*).

II.2.1.3. L'adsorption sur charbons actifs :

Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations, ces opérations permettent de le rendre poreux et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau. De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome. La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer (*David .A.C, 2011*).

II.2.1.4. Les technologies membranaires :

Permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines

de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

Il existe différentes techniques de filtration :

- ✓ La microfiltration (MF) ;
- ✓ L'ultrafiltration (UF) ;
- ✓ La nano filtration (NF) ;
- ✓ L'osmose inverse (OI) (*David .A.C, 2011*).

II.2.2. Les procédés biologiques :

Les procédés biologiques sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants (*Haddou .M, 2010*). On note l'utilisation des bactéries, les champignons, les algues,...etc.

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 des 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 retraiter (*David .A.C, 2011*).

On peut distinguer les procédés biologiques naturelles et les procédés biologiques artificiels.

Procédés biologiques	Avantages	Inconvénients
Naturelles (les étangs, bassin biologique, l'irrigation, lagune).	<ul style="list-style-type: none"> - bonne efficacité d'épuration. - autoépuration. - coût réduit. - économie d'énergie et exploitation facile. - minimum d'ouvrage et appareillage. 	<ul style="list-style-type: none"> -Traitent seulement des eaux résiduaires urbaines. -usage dans les régions ensoleillées. -temps d'épuration très long. -nécessité de grandes surfaces. -développement des moustiques et mouches. -dégagement des mauvaises odeurs.
Artificielles (Bassins biologiques à boues activées, Biofiltres, Biodisques...)	<ul style="list-style-type: none"> -Condition aérobie ou anaérobie. -simplicités et efficacité. -contrôle des microorganismes utilisés. - Faible emprise du sol. 	<ul style="list-style-type: none"> -utilisation en aval de procédés physiques. -coût élevé. -consommation importante d'énergie. -non dégradation des toxicités.

Tableau02 : avantages & inconvénients des procédés biologiques (*Castillo .S, 2005*).

II.2.3. Les procédés chimiques :

Les traitements chimiques peuvent être classés en deux groupes :

II.2.3.1. Les méthodes de récupération :

II.2.3.1.1. La clarification :

Est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. La coagulation et la floculation facilitent l'élimination des matières en suspension et les matières colloïdales.

La coagulation est la destruction et la déstabilisation des particules colloïdales par addition de réactifs chimiques qui sont les coagulants (*Castillo.S, 2005*). Ces coagulants sont des produits qui neutralisent ou inversent les charges de surfaces des matières en suspension, ils sont surtout des composés minéraux tels que, Sulfates d'Alumines, le Sel Ferrique, Sulfate Ferreux, etc. Les flocculats sont des produits qui ont des actions inter-particules par pontage (*hatem.D, 2008*).

Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques.

II.2.3.1.2. La précipitation :

Par l'ajout d'un agent chimique qui permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}). Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium (*Haddou .M, 2010*).

II.2.3.2. Les méthodes d'oxydation classiques :

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries (*Haddou .M, 2010*).

II.2.3.2.1. La chloration :

Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel).

Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ion chlorure (Cl^-).

L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle

de l'eau. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques (*Haddou .M, 2010*).

II.2.3.2.2. L'ozonation :

L'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment du radical hydroxyle. Dans ce cas, les anions hydroxyde jouent le rôle d'initiateurs. Tandis que l'ozone n'oxyde lui-même que certaines substances, les radicaux hydroxyles formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés. L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant (*Maouche, 2005*).

II.3.Conclusion :

L'objectif de traitement est de débarrasser l'eau des impuretés afin de maintenir l'équilibre des systèmes aquatiques, et protéger l'environnement.

Pour cela un grand nombre de chercheurs se sont focalisés sur le développement de techniques et de procédés de traitement permettant de répondre à ces exigences.

Un ou plusieurs de ces procédés se regroupent pour former une chaîne de traitement adéquate.

Chapitre III: La photocatalyse

III.1. Introduction :

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants...

Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique (*Fujishima et al, 1972 ; Herrmann .J , 1999*).

III.2. Définition :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930. La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. L'activation du Photocatalyseur se déroule en trois étapes :

- Absorption des photons par le Photocatalyseur ;
- Création de paires électron/trou photo induites dans le Photocatalyseur ;
- Migration des paires électron/trou vers la surface du Photocatalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface. Ce processus est aussi appelé photoréaction catalysée (*Olivier.D. 2011*).

III.3. Principe :

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite, permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous, sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo- réducteur est créé (*Djouder & al. 2012*).

III.4.Aspect cinétique :

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus: l'un chimique et l'autre physique.

Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi:

- Adsorption sur le catalyseur ;
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées) ;
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique) ;
- Désorption du produit de la réaction ;
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) (*Yasmina.M. 2011*).

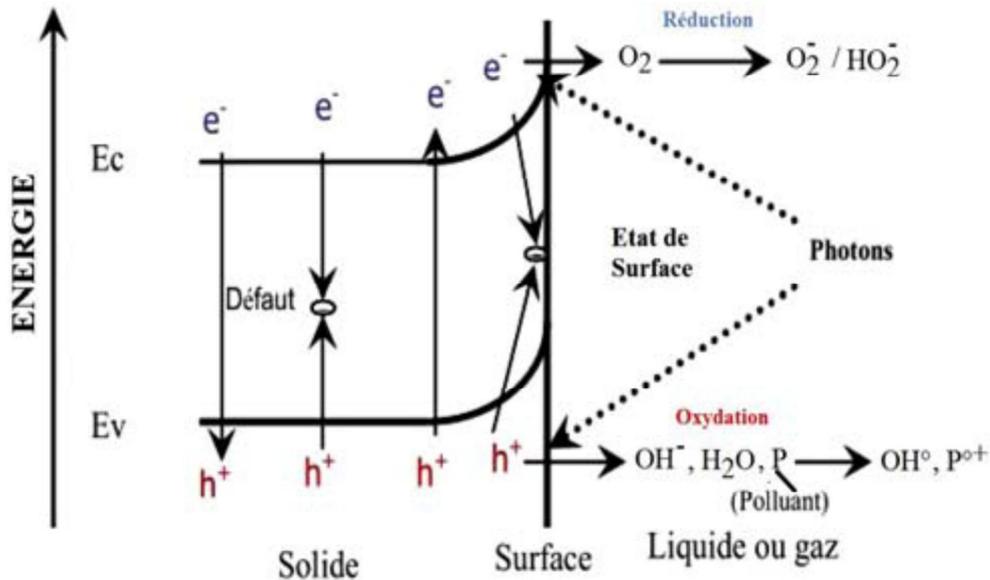


Figure 01: Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes (Djouder &al, 2012).

III.5.Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent (David.C.A. 2011).

III.6.Paramètres fondamentaux en photocatalyse hétérogène :

En photocatalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par 5 facteurs, lesquels sont présentés sur la figure(2) à savoir :

III.6.1. La masse de Photocatalyseur:

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus

d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales.

En effet, jusqu'à une certaine quantité de Photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières (*David.C.A.2011*).

III.6.2. La longueur d'onde:

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le *gap* est requise, cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur la figure (2.B) ou l'on constate une chute brutale de la vitesse initiale de réaction au-delà de laquelle elle finit par s'annuler. Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique (*ohtani.B.2008*).

III.6.3. La concentration initiale en réactif:

En général, de nombreux mécanismes cinétiques sont proposés, mais la plupart s'accordent sur le fait que la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur, puis en devient indépendante et constante, elle est représentée sur la figure (2.C) (*ohtani.B.2008*).

III.6.4. La température:

En photocatalyse hétérogène, l'énergie d'activation réelle est proche de zéro dans une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C. En effet, le processus est active non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler à température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures (0°C < T < 40°C) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure à 80°C), la vitesse diminue

et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante, voir figure (2.D).

Il est à noter également qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires $\{e^- h^+\}$ est promue. ce qui diminue d'autant plus la vitesse de réaction photocatalytique. De plus, lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de favoriser à nouveau la recombinaison des paires $\{e^- h^+\}$ mais également de diminuer la production d'espèces radicalaires permettant l'oxydation ce qui explique alors une diminution de la vitesse réactionnelle initiale (*Zouaghi.R, 2006*).

III.6.5. Le flux photonique:

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. En revanche, au-delà d'une certaine valeur (25 mW.cm^{-2}), les paires $\{e^- h^+\}$ photogénésées sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus, figure (2.E) (*zouaghi.R, 2006*).

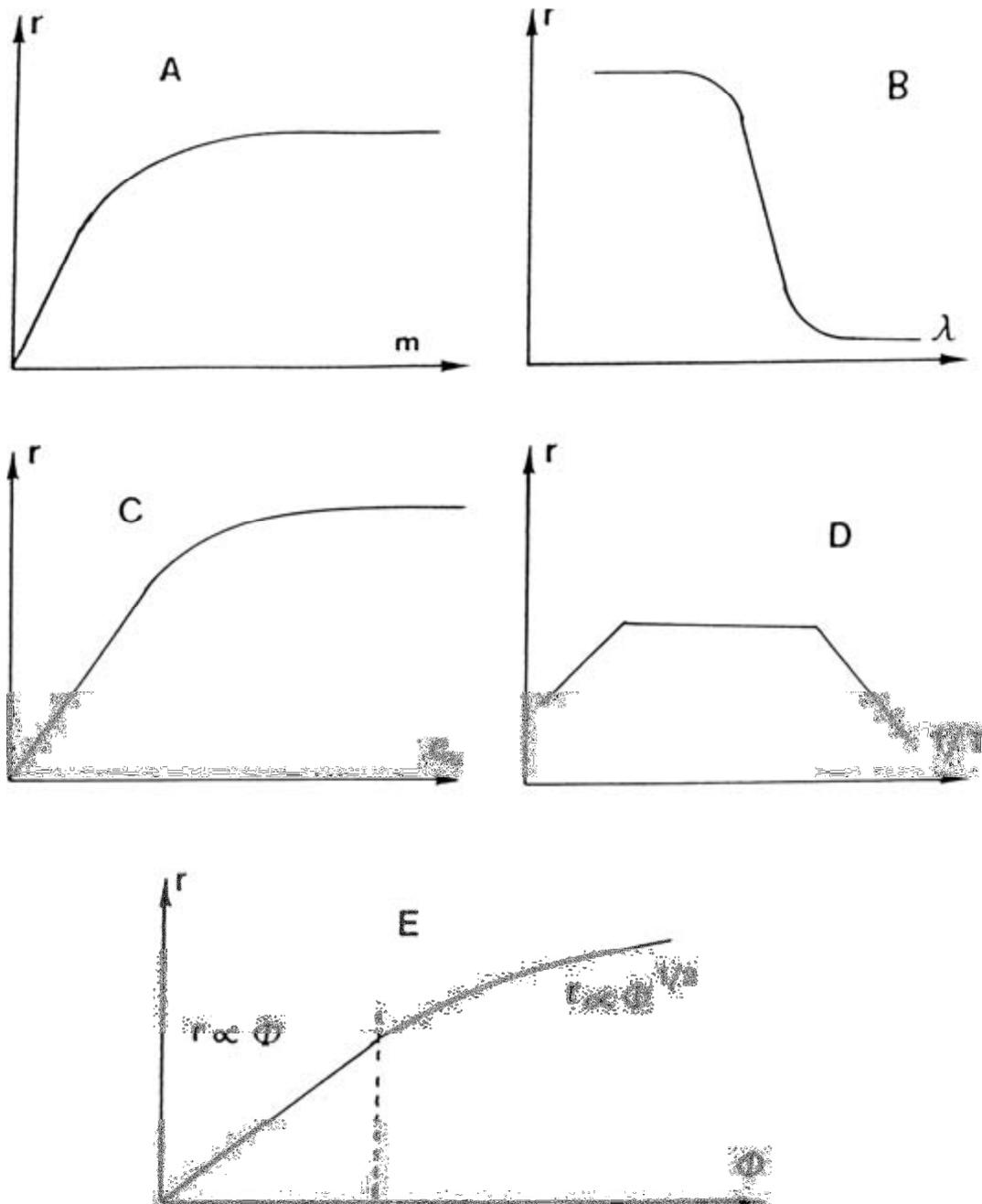


Figure 02: Influence des 5 paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (Herrmann, 1999).

III.7. avantages et inconvénients de la photocatalyse :

La photocatalyse à beaucoup d'avantages et peu d'inconvénients par rapport aux autres procédés de traitements (*Amel. A, 2010*). ceci est illustré dans le tableau suivant :

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Minéralisation totale des polluants avec Respect de l'intégrité de l'environnement. -Efficacité très élevée. -Elimination des substances toxiques. -Utilisation de l'énergie renouvelable (rayon solaire). -Usage à température ambiante. 	<ul style="list-style-type: none"> -Cout élevée. -Limites d'utilisation à des valeurs de DCO<5g/l.

Tableau 03 : avantages et inconvénients de la photocatalyse (*Amel. A, 2010*).

III.8. Photocatalyseur :

Un catalyseur, est une substance, généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de valence

détermine la capacité oxydante des photo-trous. Ainsi le phénomène de l'oxydoréduction se produit.

Les catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydoréduction (*David.C.A.2011*).

III.8.1. Les différents photocatalyseurs :

Plusieurs recherches ont conduit les chercheurs à classifier les photocatalyseurs parmi lesquels nous pouvons citer :

III.8.1.1. Le dioxyde de titane (TiO_2) :

Est un matériau de grand intérêt, dont l'utilisation actuelle concerne principalement la réalisation de pigments blancs dans l'industrie de la peinture, du plastique et du papier. C'est d'ailleurs le pigment blanc le plus performant grâce à son indice de réfraction élevé (*Florence.B. 2004*).

➤ **Caractéristiques du TiO₂ :**

Caractéristiques physiques	
Densité (gcm ³)	4.05
Porosité apparente (%)	20
Caractéristiques thermiques	
Conductivité thermique à 20°C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	2.5-5.0
Expansivité thermique 20-1000°C (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8-10
Point de fusion (°C)	1850
Caractéristiques électriques	
Constante diélectrique	80-100
Résistances chimiques	
Acides concentrés	Moyenne
Acides dilués	Bonne
Solution alcaline	Mauvaise
Métaux	Mauvaise

Tableau 04 : caractéristiques TiO₂ (Florence.B. 2004).

III.8.1.2. Le trioxyde de tungstène :

Est utilisé comme agent anticorrosif, photochrome et électro-chrome mais aussi comme Photocatalyseur. Plusieurs travaux ont porté sur la photoactivité de l'oxyde de tungstène WO₃. La décomposition par le processus photo électrochimique du polluant organique a été démontrée plus efficace que celle utilisant le TiO₂. Il est aussi limité par sa toxicité et son instabilité (kodom.T. 2011).

III.8.1.3. L'oxyde ferrique :

Est très abondant au niveau de l'écorce terrestre. Il est stable chimiquement en solution aqueuse et est préférée pour des applications photocatalytique. Cet oxyde a des propriétés semi-conductrices et de nombreuses applications sous irradiation solaire, l'oxyde ferrique a de nombreux avantages :

- ✓ absorption de près de 40% de l'énergie solaire ;

- ✓ stabilité chimique dans une large bande de pH ;
- ✓ bande de valence adaptée pour une bonne évolution de l'oxygène.

Toutefois, l'oxyde ferrique est un mauvais semi-conducteur et pour y remédier, il faut le doper avec des impuretés comme l'étain (Sn). A l'issue du dopage l'oxyde ferrique devient un semi-conducteur de photoactivité augmenté vis-à-vis de l'oxydation de molécules organiques. Le Photocatalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ montre une remarquable photoactivité comparable à celle du Photocatalyseur standard.

Le semi-conducteur Fe_2O_3 a des propriétés photocatalytique, cependant, elles restent très faible (par rapport au TiO_2) et l'incorporation des impuretés telles que l'étain augmente sensiblement cette activité et permet aussi une absorbance dans le visible (*kodom.T. 2011*).

III.8.1.4. l'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc, est un matériau abondant sur terre et non toxique, il est également de faible cout contrairement à d'autres matériaux comme le TiO_2 . L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO , il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Il est très convoité de part ces propriétés intéressantes. Ces multiples avantages font de lui un matériau qui rivalise avec les autres oxydes régnant sur le marché.

Quant à ses propriétés de conduction, le ZnO est isolant, mais il devient dégénéré suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle.

Un paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à la générée, est le type et la concentration du dopage.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent.

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques (*Hanane.B. 2011*).

III.9.Conclusion :

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence que la photocatalyse est l'un des procédés qui permet l'oxydation des principaux constituants organiques jusqu'à leurs minéralisations. Cependant, le temps de traitement peut être plus ou moins long (En fonction de la pollution présente dans l'eau).

La photocatalyse est utilisée pour traiter des eaux dont la concentration en DCO < 5g/l. Il est aussi intéressant de noter que cette dernière a des résultats très efficace par rapport aux autres procédés de traitement.

Partie pratique

Chapitre IV: Matériels et méthodes

IV.1 Introduction :

L'objectif essentiel de ce travail est d'appliquer la photocatalyse hétérogène, pour la dégradation d'une molécule organique (Indole). Ce travail se focalise aussi sur l'étude de l'effet de certains paramètres sur la photodégradation de l'indole.

La méthodologie suivie et l'ensemble de matériels utilisés sont présentés ci-dessous.

IV.2. Matériels :

IV.2.1. Photoréacteur :

Le photoréacteur est une cellule cylindrique en verre à double paroi. La source d'irradiation est une lampe UV de marque Philips de puissance (24 w). La lampe irradie le photoréacteur à partir du milieu et à travers un filtre en verre (fig. 03).

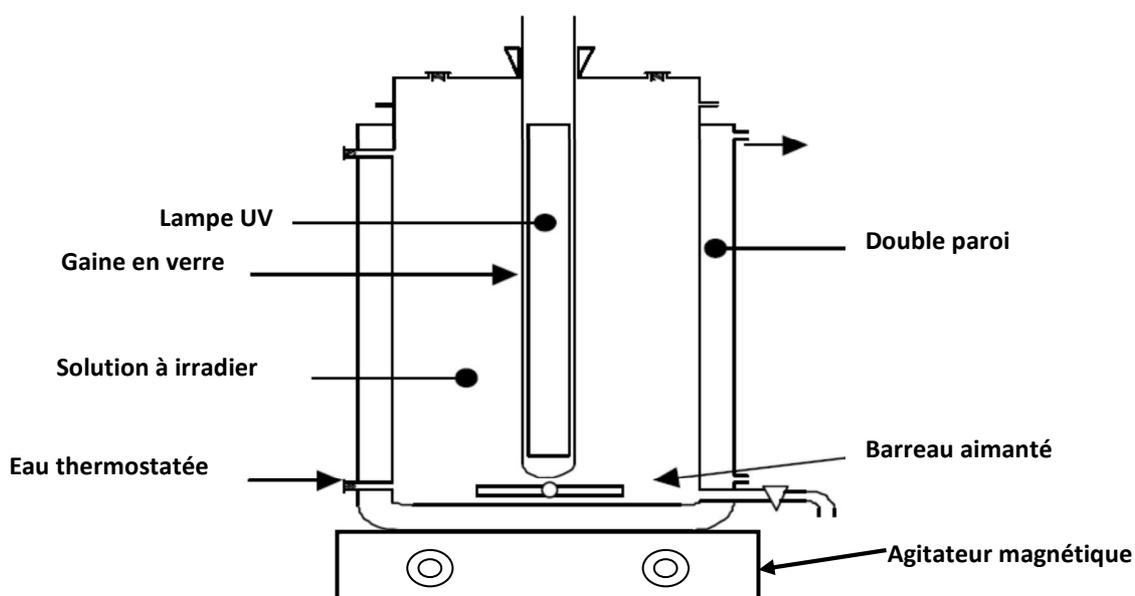


Figure 03 : Photoréacteur.

IV.2.2. Centrifugeuse:

Est L'appareil utilisé pour la décantation des MES se trouvant dans l'échantillonnage.

IV.2.3. Agitatrice :

Est utiliser pour l'agitation de la solution lors de sa préparation et au cours du traitement, pour assurer une bonne homogénéisation de la solution irradiée.

IV.3. Produits chimiques et réactifs :

L'indole est un composé solide à la température ambiante. Il se produit naturellement en résidus humains et possède une odeur fécale intense. En revanche à faibles concentrations, il possède une odeur fleurie, et est un constituant d'un grand nombre de parfums.

Cette molécule est naturellement présente dans le goudron de houille, dans de nombreux composés organiques comme le tryptophane (un acide aminé) ainsi que dans les protéines contenant du tryptophane, et dans des alcaloïdes et des pigments.

Le noyau d'indole est présent dans les composés impliqués dans la recherche pharmaceutique, de nouveaux produits qui possèdent des activités biologiques intéressantes comme antimicrobien, antiviral, antituberculeux, anti-inflammatoire, anticancéreux, antidiabétique, anti convulsant, antimicrobien, antioxydant, activité d'antidépresseur. (Gribble .G. W, 2000)

Sa structure moléculaire :

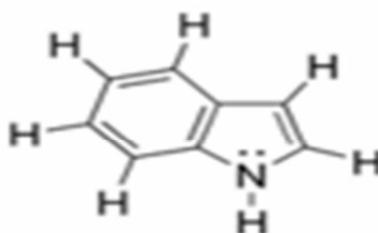


Figure 04: structure moléculaire de l'indole.

Le tableau suivant illustre quelques propriétés de l'indole :

Nom	Indole
Formule chimique	C ₈ H ₇ N
Apparence	solide blanc
Propriétés physiques	
Masse moléculaire	117,15 u
Température de fusion	326 K (53 °C)
Température de vaporisation	526 K (253 °C)
Densité	1,22 g/cm ³ (solide)
Densité du gaz	5,6 (air=1)

Solubilité	1,9 g/L dans l'eau à 20°C
Pression de vapeur	1,6 Pa à 25°C
Point d'éclair	110°C

Tableau 05 : propriétés de l'indole (*Gribble .G. W, 2000*)

- Le polluant traité est une molécule synthétique organique d'indole.
- Le catalyseur utilisé est l'Oxyde de Zinc.
- L'eau utilisée est une eau distillée.

IV.4.Méthodologie :

Notre objectif consiste en la dégradation du polluant organique « indole » par photocatalyse hétérogène avec le catalyseur oxyde de zinc(ZnO).

Etudier l'influence de certains paramètres sur le procédé à savoir :

- Influence de la température ;
- Influence de l'air;
- Influence de la concentration du catalyseur ;
- Influence de la concentration du polluant.

Pour ce faire nous avons procédé comme suit :

- ✓ Les solutions ont été préparées par dissolution du polluant (indole) et du catalyseur (ZnO) à des concentrations prédéfinis ;
- ✓ Les solutions préparées sont alors agitées magnétiquement pendant 30 mn à l'obscurité avant de les exposer aux irradiations Ultra violet (UV);
- ✓ Une fois l'irradiation est activée, des prélèvements à intervalles de temps égaux (10 mn) sont réalisés à l'aide d'une pipette ;
- ✓ Les échantillons prélevés pour l'analyse de l'absorbance sont alors centrifugés dans une centrifugeuse à une vitesse de 2000 tr/mn pendant 3 mn, pour éliminer la turbidité de la solution.

IV.5.Méthode d'analyse:

Pour suivre la cinétique de dégradation du polluant, l'analyse de l'absorbance de ce dernier est assurée tout au long de la durée de traitement.

L'appareil utilisé pour ces analyses est un spectrophotomètre UV-Vis mini 1240 SHIMADZU.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons illustré les principales étapes de mises en œuvre des expériences ; ainsi le matériels utilisés et la méthode d'analyse sur le spectrophotomètre. A chaque expérience, nous avons le même mode opératoire.

Chapitre VI: Résultats et discussions

V.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons les résultats de diverses expériences. Ces dernières sont effectuées à des concentrations différentes pour l'indole et le catalyseur ZnO. Les résultats sont interpréter par des graphiques.

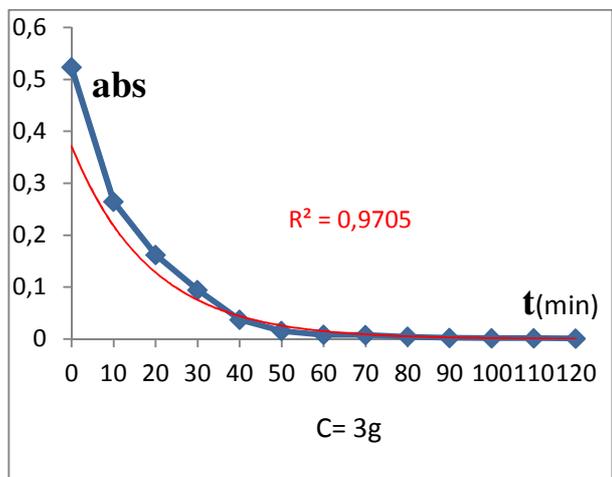
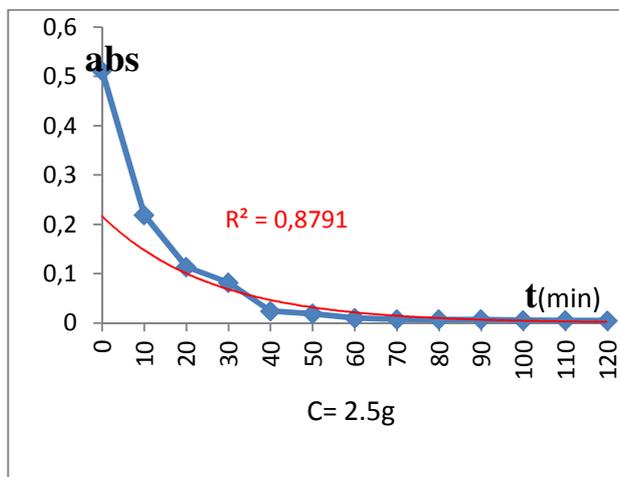
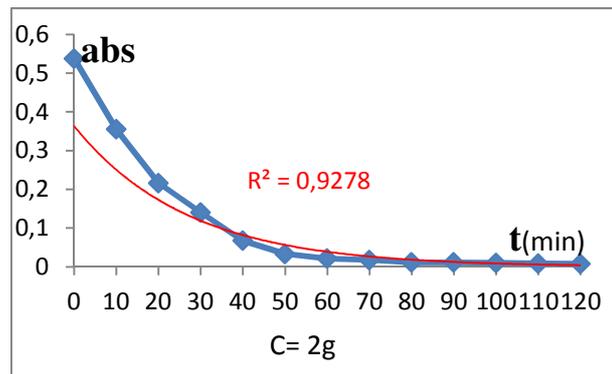
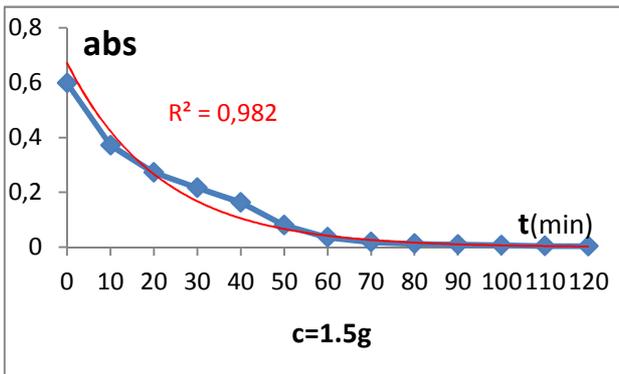
V.2. essai de traitement par UV :

A. Effet de la concentration en catalyseur :

La figure 05 montre l'effet de la charge en catalyseur sur la dégradation de l'indole au cours du temps.

Les absorbances :

Les résultats d'analyse des absorbances sont dans la figure suivante :



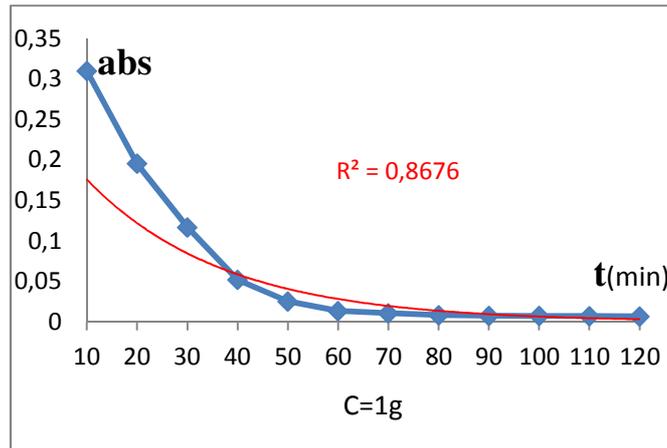


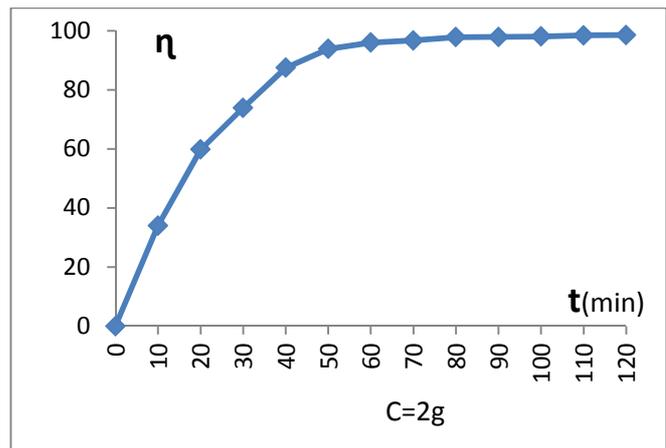
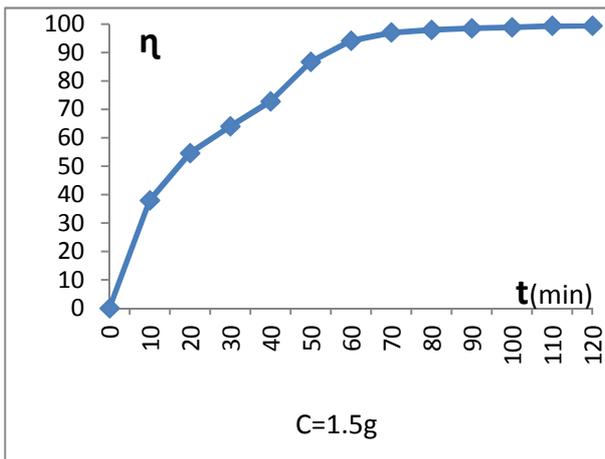
Figure 05 : variation des absorbances (effets de catalyseur).

Discussion :

Les figures ci-dessus montrent qu’il ya une dégradation de la pollution au cours du traitement, et les allures des courbes sont identiques d’une forme exponentielle, mais cette dégradation n’est pas uniforme.

Les rendements:

Les rendements calculés sont dans la figure suivante :



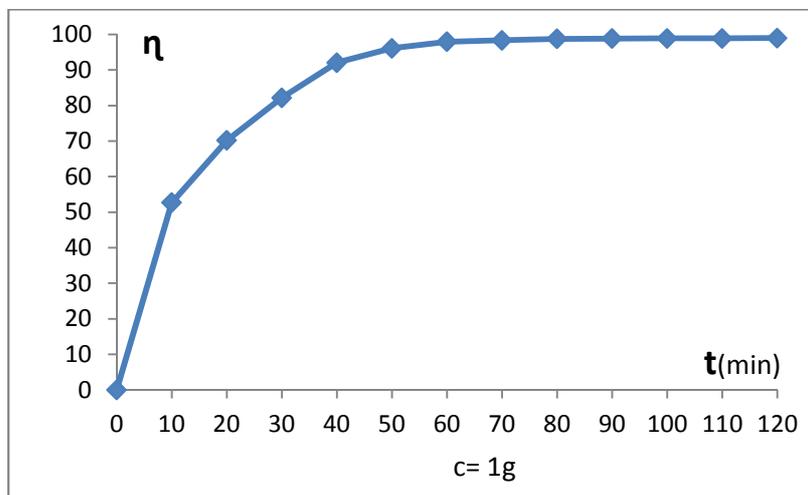
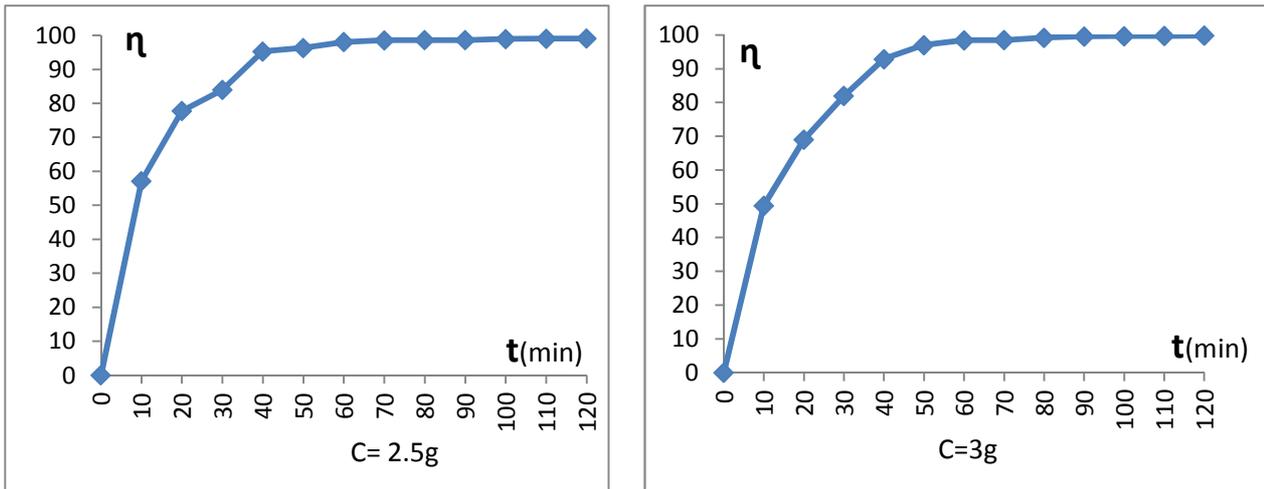


Figure 06: variation des rendements (effets de catalyseur)

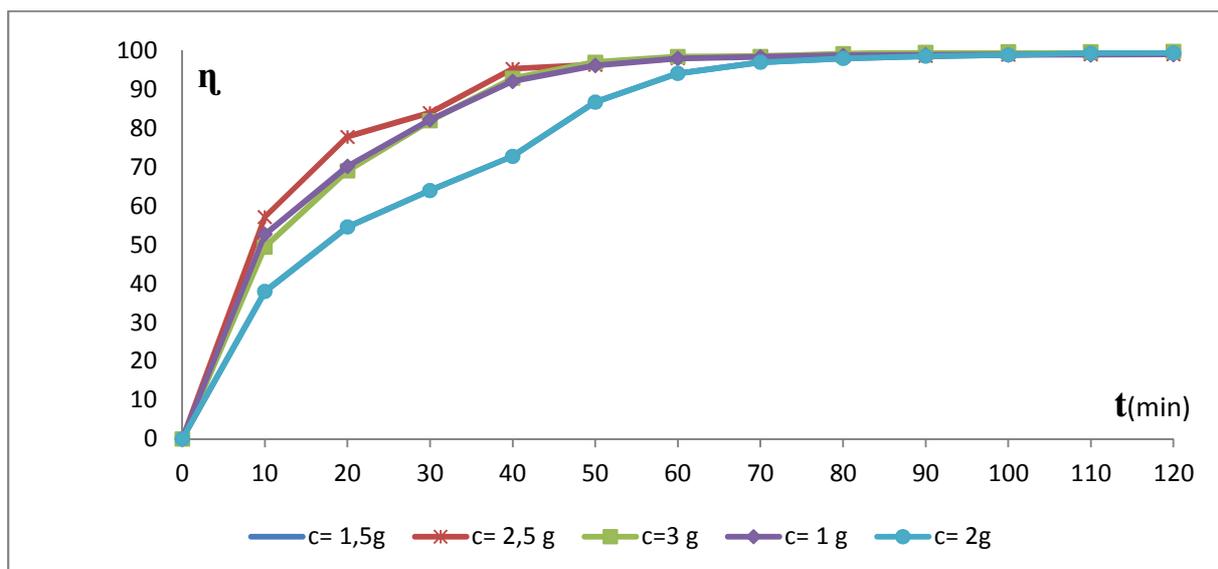


Figure 07: comparaison des rendements (effets de catalyseur)

La figure (07) illustre les différents rendements des cinq expériences dont les concentrations du catalyseur varient de 1g à 3g.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation de l'indole augmente avec l'augmentation de la concentration en ZnO. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de ZnO et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux OH qui peuvent participer à la dégradation de l'indole.

L'influence de la masse du catalyseur, elle est nettement mise en évidence. En effet, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur jusqu'à une limite qui correspond probablement à la saturation de l'absorbance photonique du catalyseur et de ces particules, comme il a été reporté dans la littérature. En ce qui concerne la concentration du catalyseur dans le milieu réactionnel (Zouagui. R, 2006).

La valeur optimale ainsi obtenue est de 3g/l. Cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation de 99% après deux heures d'irradiation.

B. Effet de la température :

Les figures ci-dessous montrent l'effet de la température sur la dégradation de l'indole au cours du temps.

Les absorbances :

Les résultats d'analyse des absorbances sont dans la figure suivante :

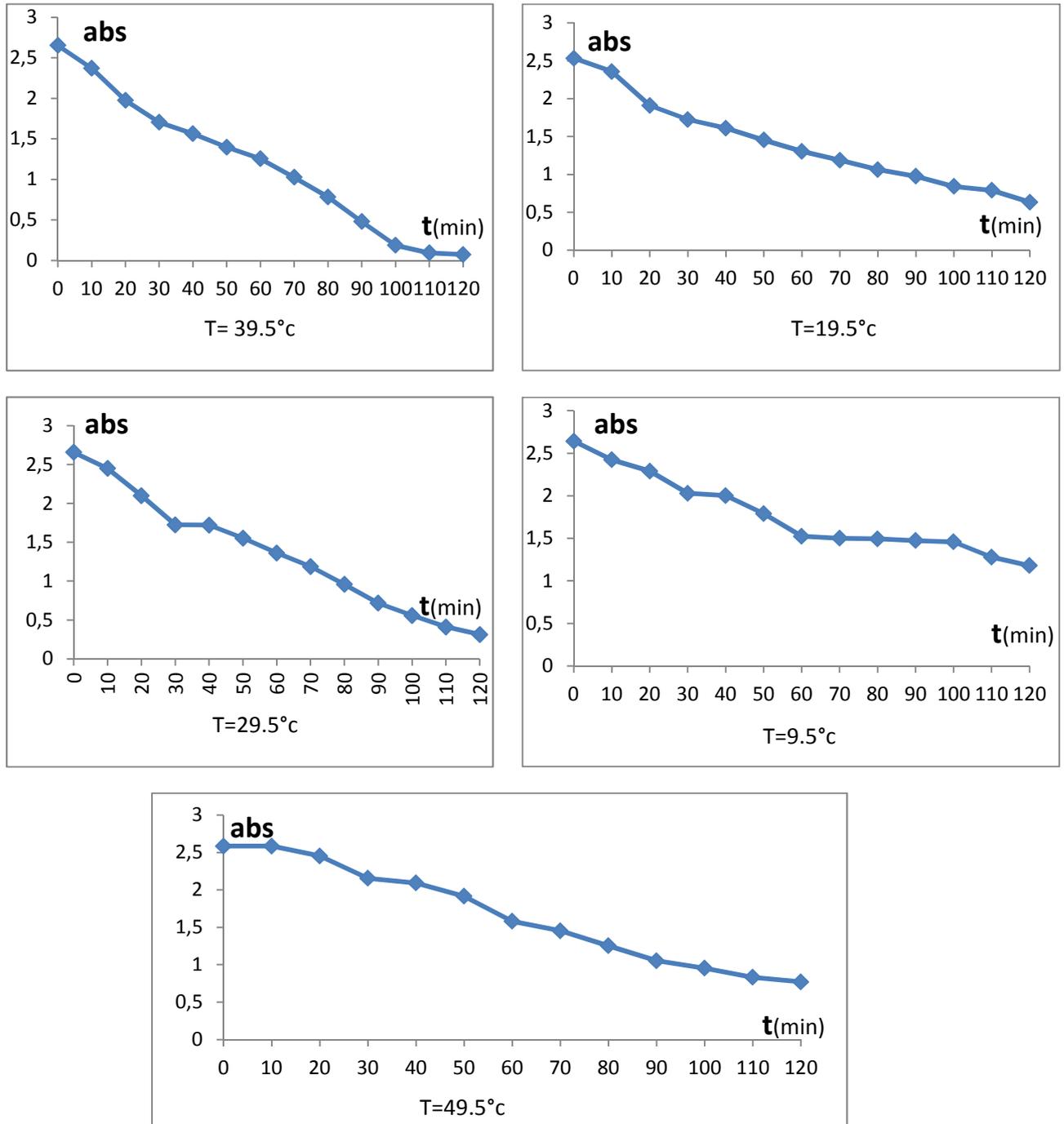


Figure 08 : variation des absorbances (effets de la température).

Les figures ci-dessus montrent qu'il y a une dégradation de la pollution au cours du traitement, et les allures des courbes sont identiques, mais cette dégradation n'est pas uniforme.

Les rendements :

Les rendements calculés sont dans la figure suivante :

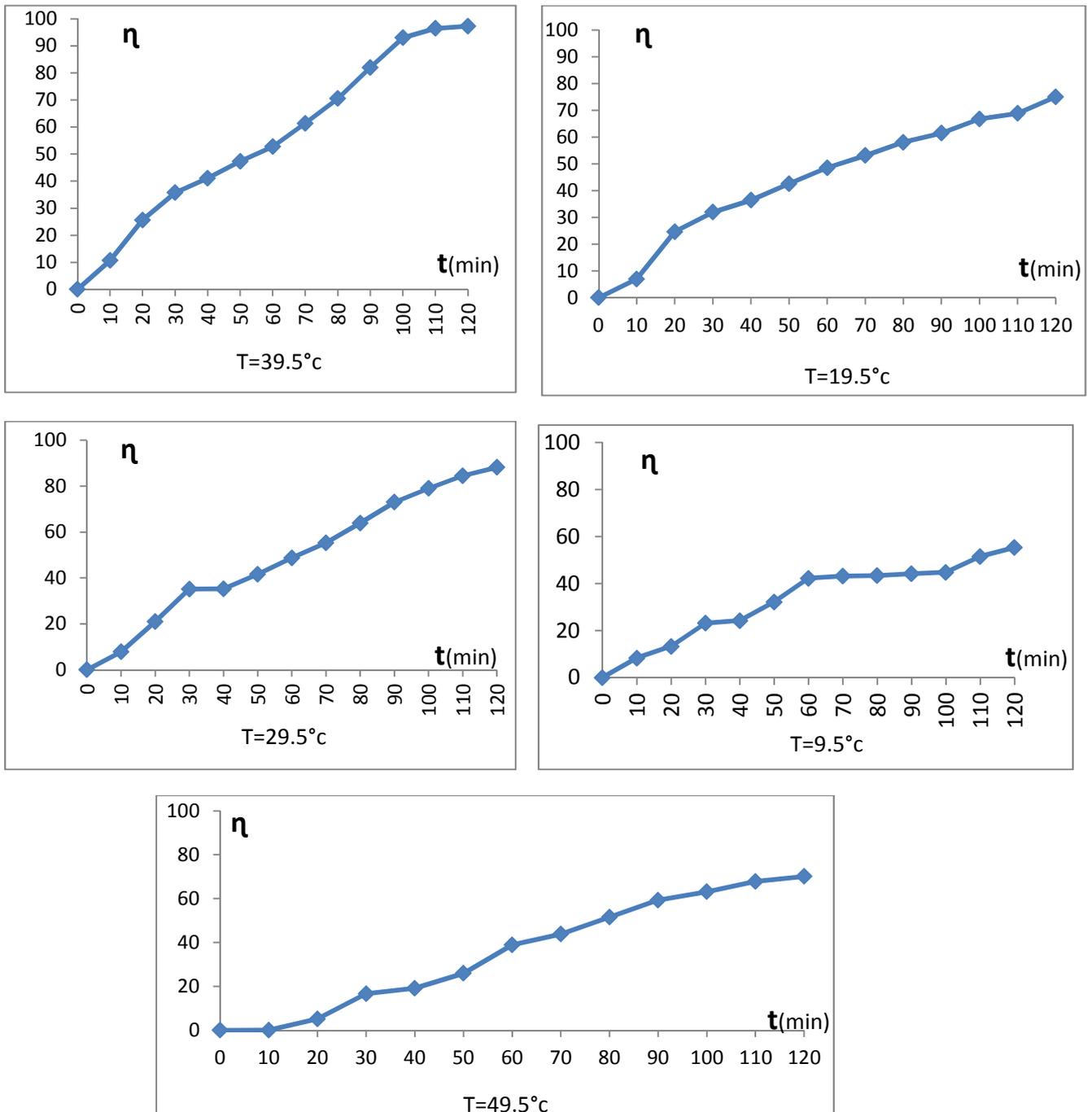


Figure09: variation des rendements (effets de la température).

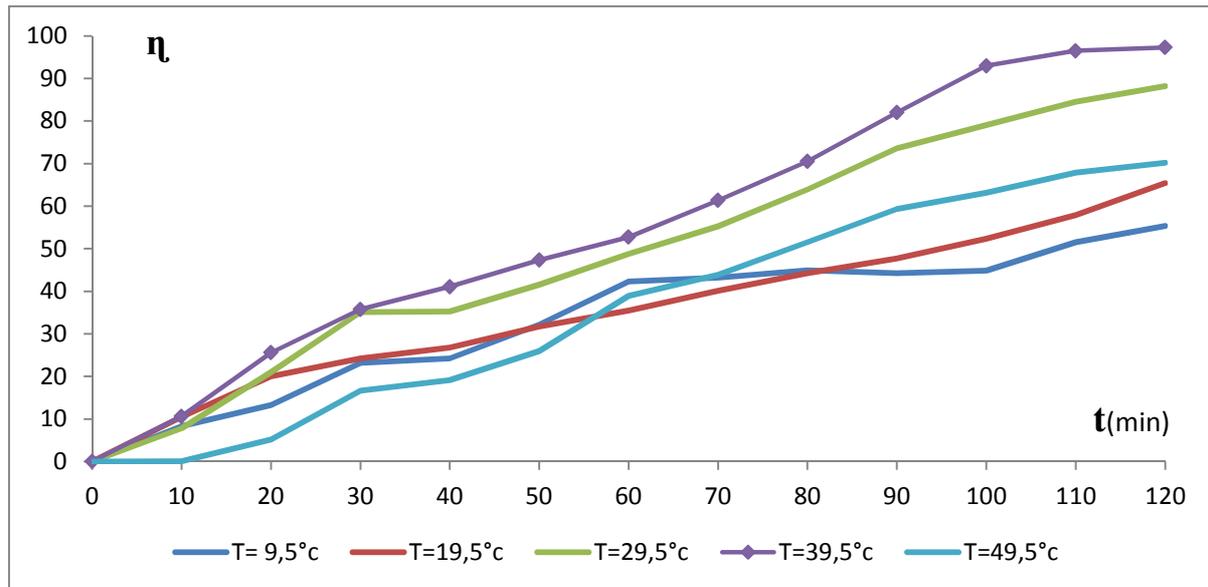


Figure 10: comparaison des rendements (effets de la température).

Afin de déterminer la température adéquate, permettant des meilleurs rendements de la dégradation du polluant, nous avons effectué une série d'expériences à des pas de température de 10°C allant de 9.5°C à 49.5°C .

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure (10) montre que quelque soit la température utilisée, le taux de dégradation est en augmentation jusqu'à la température 39.5°C , puis il diminue. Nous constatons ainsi que les meilleurs taux de dégradation est aux températures 29.5 et 39.5.

Le processus est active non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler a température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures ($0^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure a 80°C), la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables a l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape limitante.

La température est un paramètre essentiel qui doit être pris en considération. Lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de ralentir l'oxydation du catalyseur. Ce qui

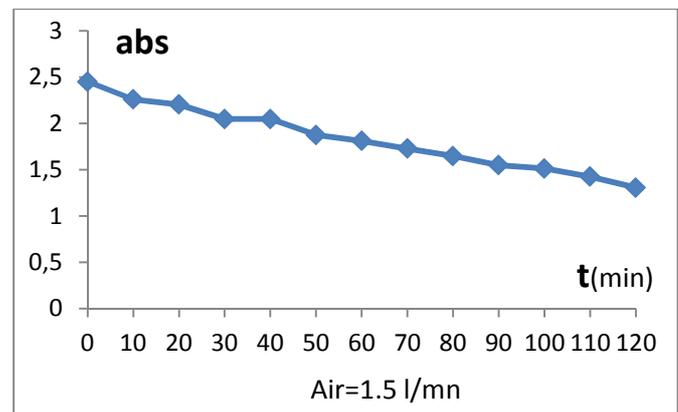
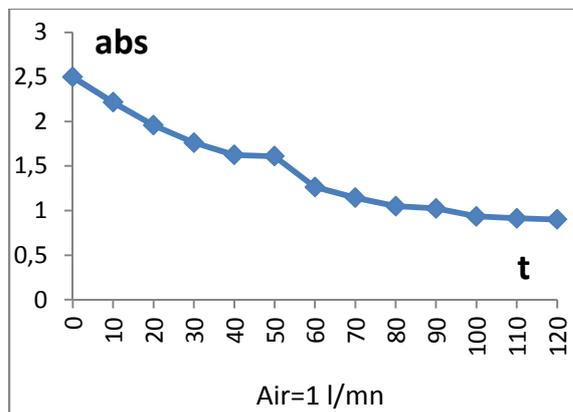
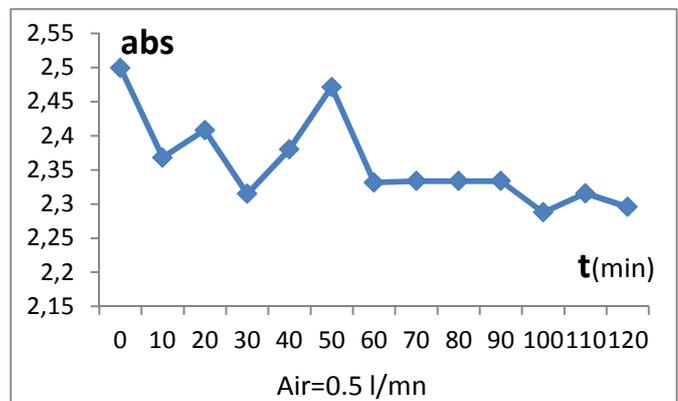
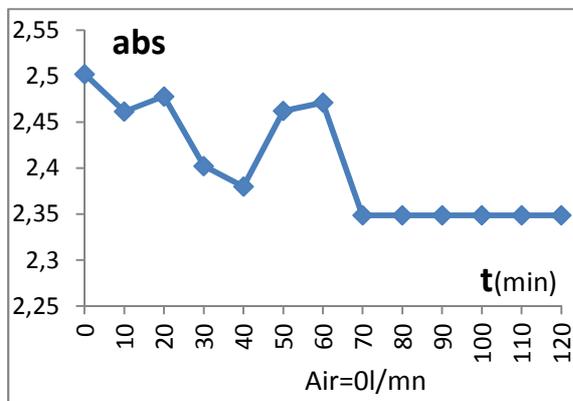
entraîne la diminution de la vitesse réactionnelle (*Zouaghi.R, 2006*). Dans le cas contraire (à faibles températures), elle freine le processus de la réaction.

Dans notre travail nous enregistrons des rendements importants à des températures comprises entre 25 et 40, et le rendement le plus élevé est atteint pour une température de 39.5°C.

C. Effet de l'air :

Les absorbances :

Les résultats d'analyse des absorbances sont dans la figure suivante :



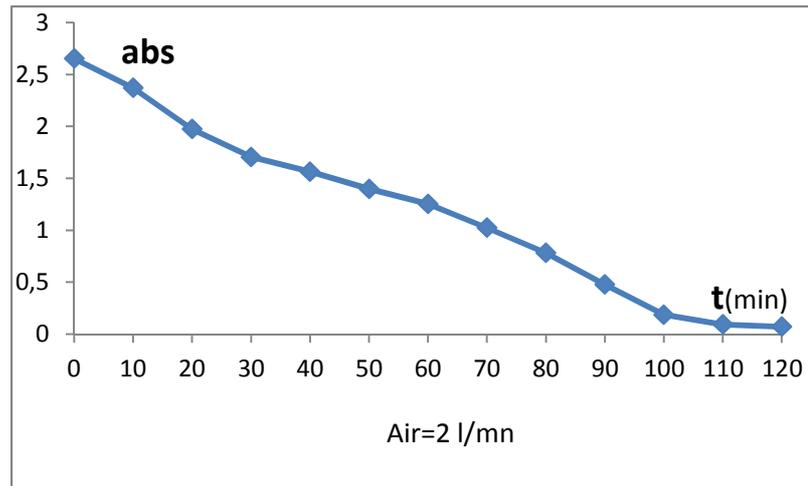


Figure 11: variation des absorbances (effets de l'air).

Les figures ci-dessus montrent qu'il y a une dégradation de la pollution au cours du traitement, et les allures des courbes sont différentes, ce qui explique que la dégradation n'est pas uniforme.

Les rendements : Les rendements calculés sont dans la figure suivante :

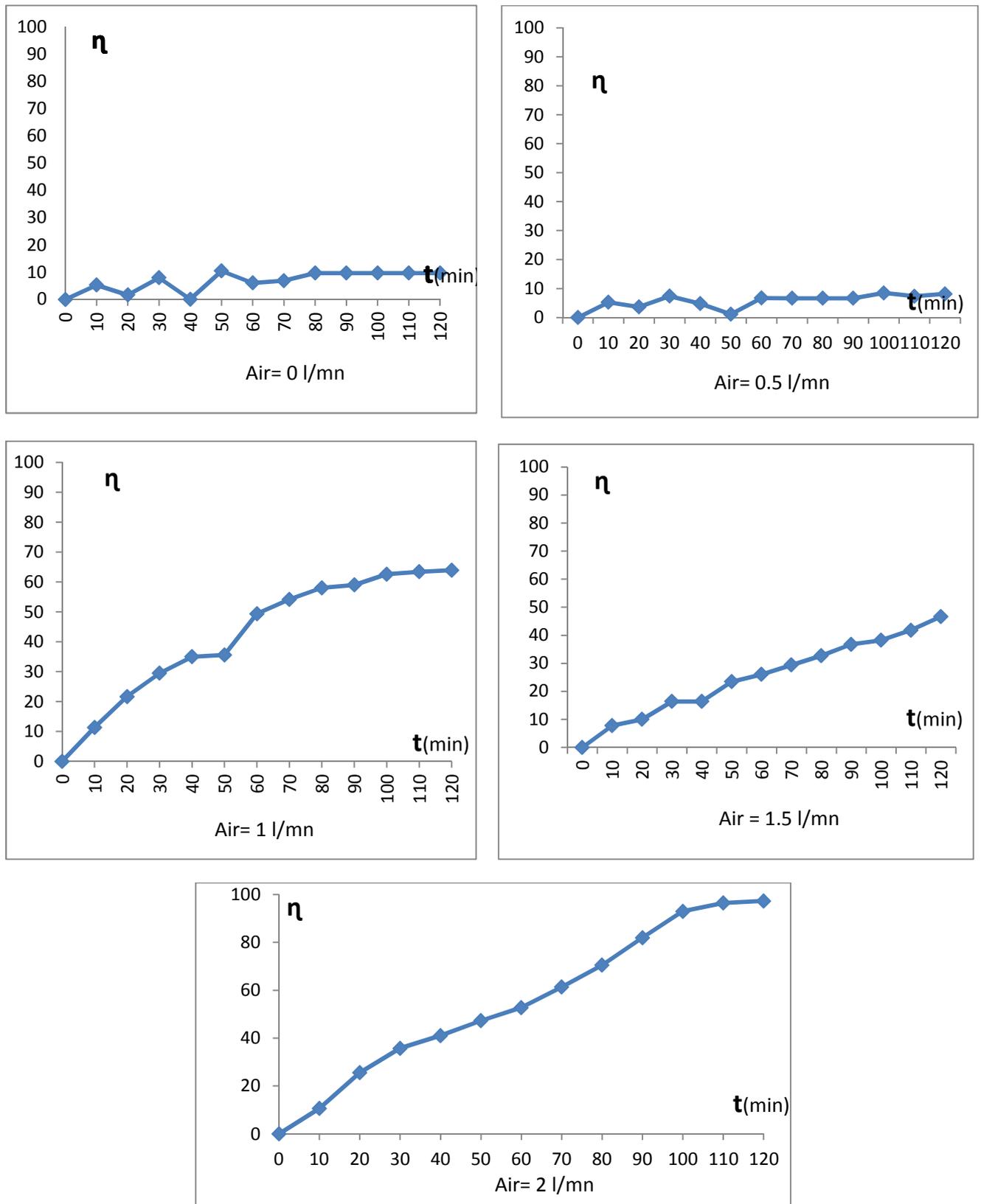


Figure 12 : variation des rendements (effets de l'air).

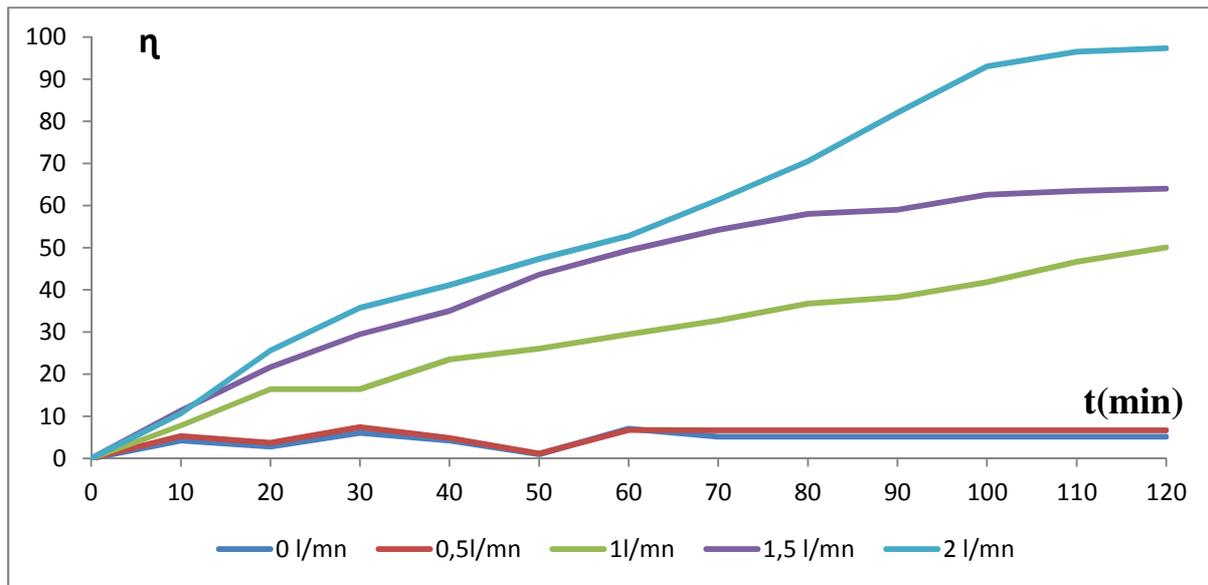


Figure 13 : comparaison des rendements (effets de l'air).

La figure ci-dessus montre que l'augmentation de l'air dans le milieu réactionnel accroît la dégradation de la pollution. Dans ces expérimentations, nous avons varié le débit d'air de 0 à 2 l/mn, et nous avons enregistré des rendements importants à partir de 1 l/mn, par contre les autres rendements n'étaient pas satisfaisants et voisine les 10%. Cette disparité explique l'importance de l'air dans le milieu réactionnel. Du fait que la présence de l'oxygène favorise l'oxydation du catalyseur ZnO.

La valeur optimale ainsi obtenue est de 2 l/mn. Cette valeur permet d'atteindre une dégradation de l'ordre de 97% après 2 heures d'irradiation.

D. Effets de la concentration initiale du polluant :

Les absorbances :

Les résultats d'analyse des absorbances est dans les figures suivantes :

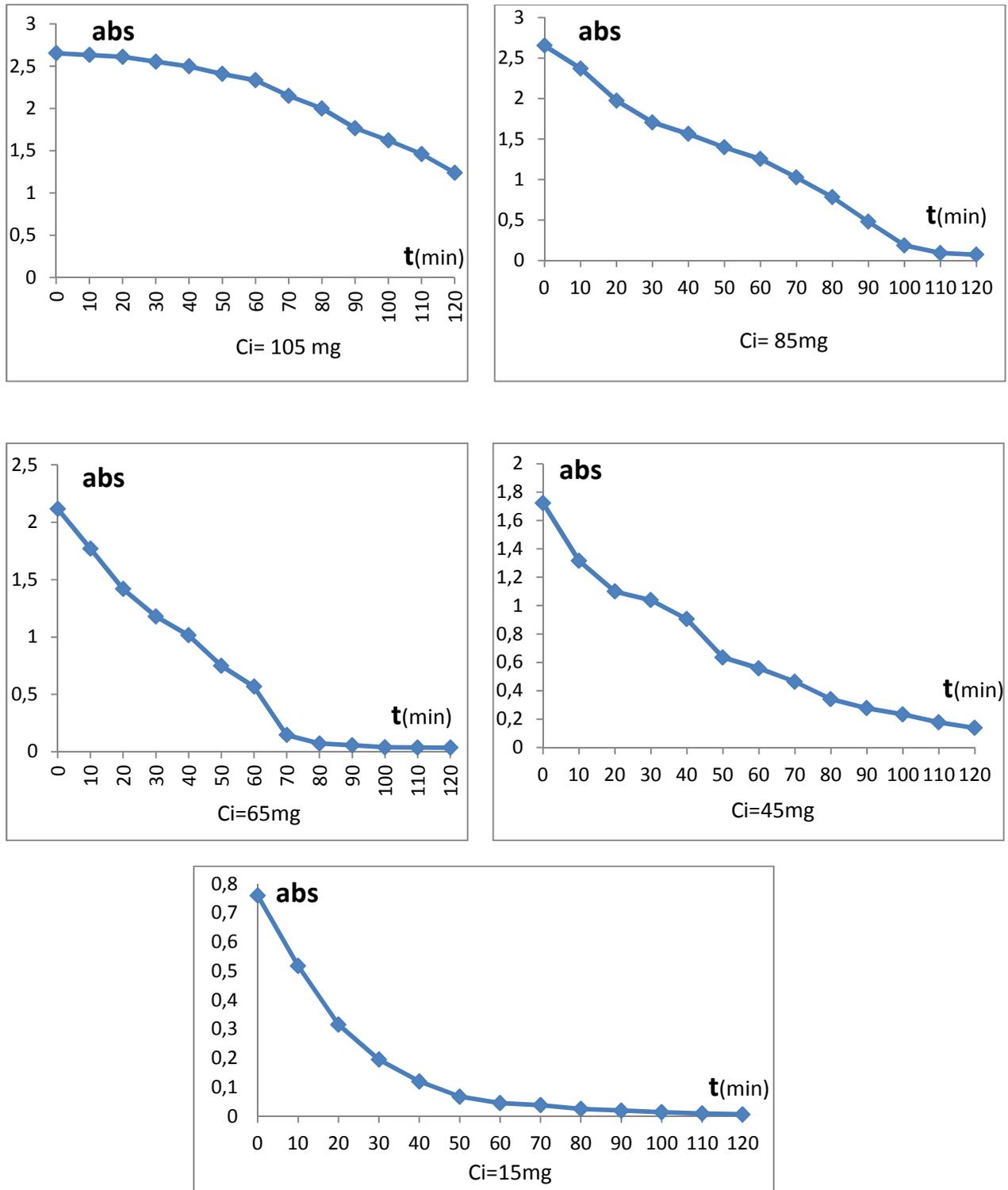
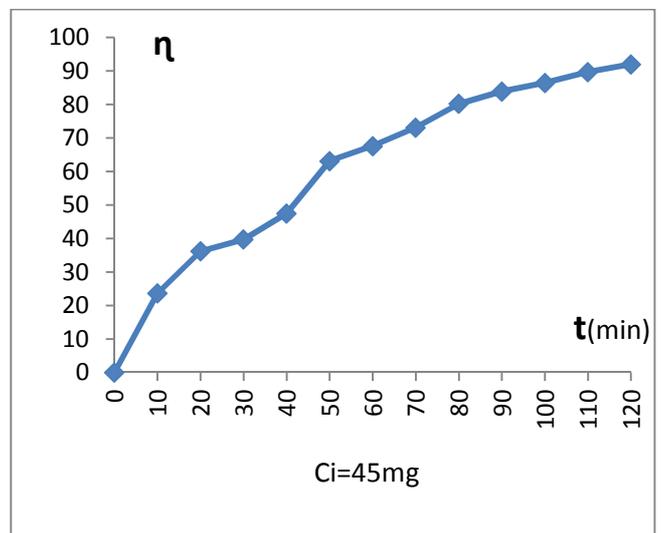
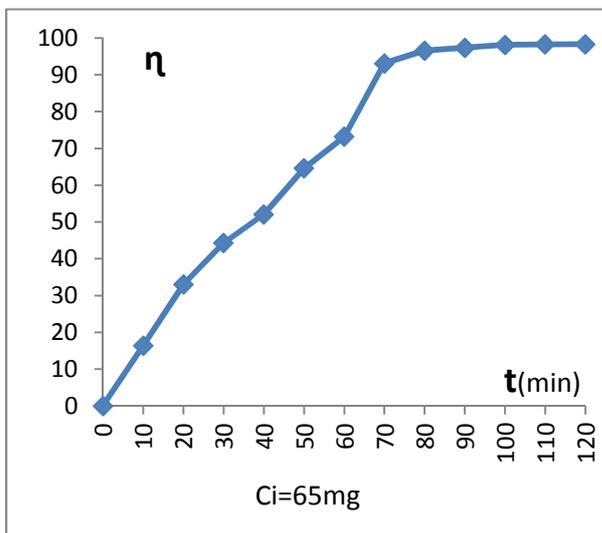
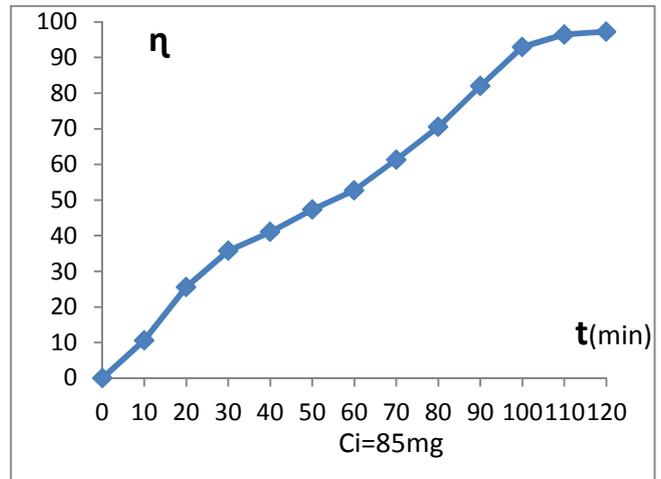
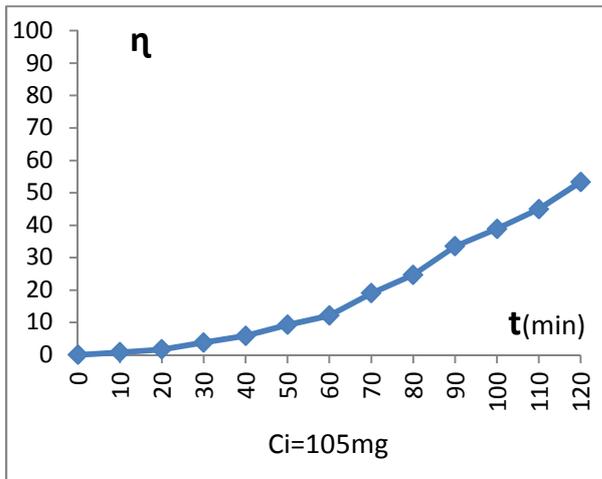


Figure 14 : variation des absorbances (effets de concentration du polluant).

La figure ci-dessus montre qu'il y a une dégradation de la pollution au cours du traitement, et les allures des courbes sont identiques d'une forme exponentielle, mais cette dégradation n'est pas uniforme. Cette dégradation augmente avec la diminution du polluant.

Les rendements :

Les rendements calculés sont dans la figure suivante :



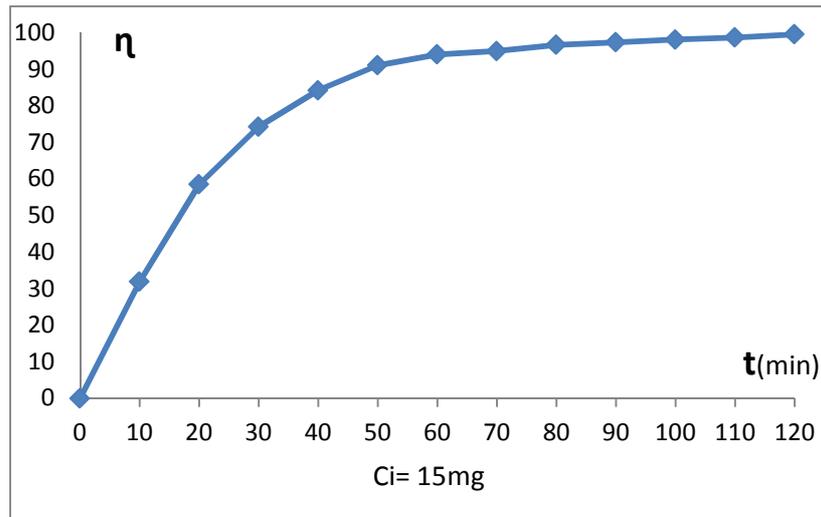


Figure 15 : variation des rendements (effets de concentration du polluant).

Discussion :

Au cours de traitement, on remarque pour toutes les valeurs du paramètre étudié, il y a une dégradation du polluant, et que les rendements sont satisfaisant même a des grandes concentrations de pollution.

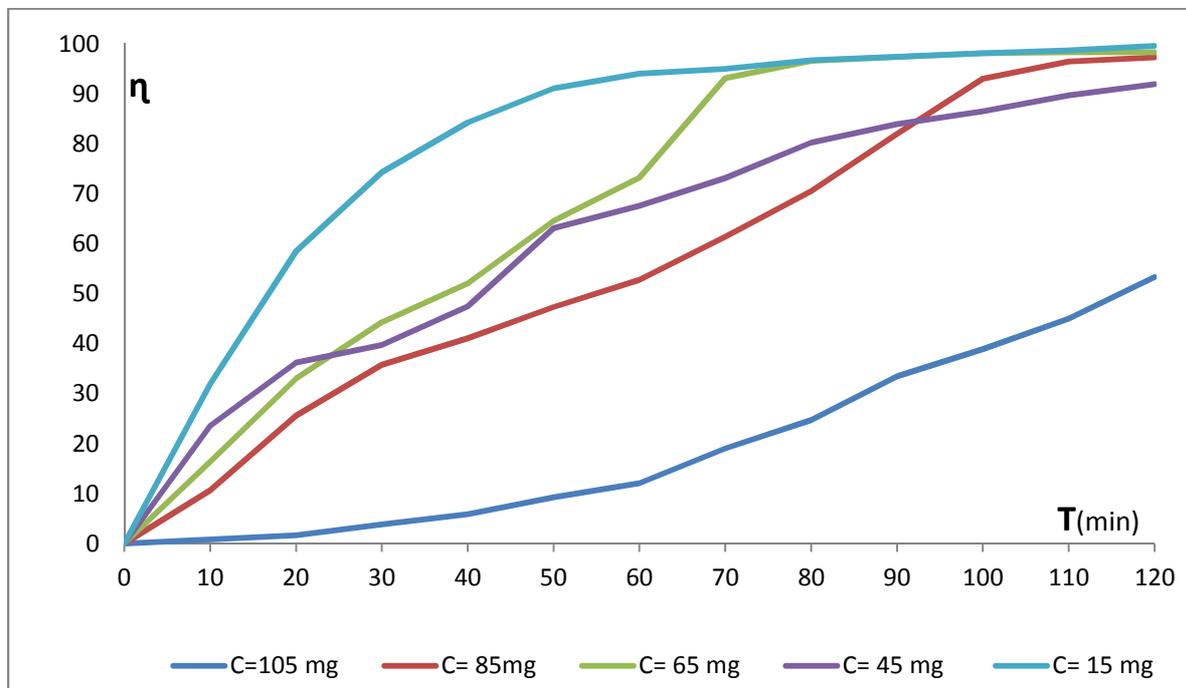


Figure 16 : comparaison des rendements (effets de la concentration en polluants).

Les expérimentations ont été réalisées en appliquant les paramètres optimisés auparavant (concentration en catalyseur, température, débit d'air) sur différentes charges initiales du polluant étudié.

La figure montre que, lorsqu'on irradie la solution, le temps nécessaire pour la dégradation est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale de l'indole est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long.

L'augmentation de la concentration initiale de la solution en indole a pour effet d'augmenter la couleur de la solution qui devienne de plus en plus intense, ce qui empêche la pénétration de la solution par le champ lumineux radial et l'arrivée de celui-ci à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, la génération de la quantité de radicaux OH^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ sur la surface du semi-conducteur n'augmente pas. Cependant, leur concentration diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution aqueuse de l'indole.

L'efficacité de la photodégradation de l'indole diminue alors, avec l'augmentation de la concentration du polluant. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en indole augmente, la surface du catalyseur requise pour la dégradation augmente également.

La photocatalyse avec ZnO est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

Conclusion :

Dans cette partie nous avons pu montrer l'effet de certains paramètres sur la photodégradation de l'indole. Il a été mis en évidence que la photocatalyse est l'un des procédés qui permet la dégradation du polluant, et que ce procédé est efficace. Nous avons enregistré des rendements importants.

Conclusion générale

Cette étude, s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, elle a eu pour but d'effectuer des essais de traitement photocatalytique pour la dégradation de la molécule organique synthétique (Indole), ainsi d'étudier certains paramètres influençant le procédé.

A partir des résultats de dégradation, nous avons constatés que la photodégradation par irradiation UV de ces polluants en présence de l'oxyde de zinc est efficace.

Dans les diverses expériences nous avons pu déterminer quelques paramètres influençant la dégradation par photocatalyse d'un échantillon de type synthétique « indole ». En outre, nous avons pu montrer que la concentration du catalyseur présente une grande importance sur la dégradation du polluant, du fait que la dégradation de ce dernier augmente fortement avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. La valeur optimale ainsi obtenue est de 3g/l, permettant d'atteindre un taux de dégradation de 99% après deux heures d'irradiation.

La température est un autre paramètre qui a une grande importance dans la photodegradation des molécules organiques présentes dans les effluents aqueux. En effet, à divers température le processus d'adsorption est influencé, lorsqu'elle est très élevée elle entraîne la diminution de la concentration de l'oxygène dissous, réduisant ainsi l'oxydation du catalyseur, ce qui entraîne une diminution de la dégradation de la pollution. Dans le cas contraire, elle freine le processus de la réaction. La température optimale obtenue dans notre cas est de 39,5°C, et cela correspond à un rendement de 97% après les 120 minutes de traitement.

Le rôle primordial que joue l'oxygène dissous dans les réactions oxydatives régnant dans le procédé de photodégradation, est étudié par la variation du débit d'air injecté dans le milieu réactionnel. L'augmentation du débit d'air accroît la concentration de l'oxygène dissous dans la solution, ce qui induit à l'accélération du

processus d'oxydation du catalyseur favorisant la dégradation du polluant. Le débit optimal permettant d'avoir un rendement de 97% est de 2 l/mn.

L'influence de la concentration initiale en indole est mise en évidence en appliquant les paramètres optimisés auparavant (concentration en catalyseur, température, débit d'air) sur différentes charges initiales du polluant étudié. L'augmentation de la concentration du polluant diminue l'efficacité de photodégradation de l'indole. Cependant, plus la concentration initiale de l'indole est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. Donc la photocatalyse avec ZnO est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

La photocatalyse reste une technique de traitement des eaux, prometteuse vue son efficacité de dépollution atteignant des rendements très importants. Respectant ainsi les exigences environnementales dans son intégralité.

Bibliographie

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alpin. C. 1991 : Ecologie, Encyclopédie Universalis. Ed Paris, 1993p.*
- Adrian Rodriguez Garcia, 2004 : étude de la congélation comme technique de traitement des eaux. : Applications spécifiques, thèse.*
- AESN, 2005 : la qualité de l'eau.*
- Amel. A, 2010 : Etude de la photodécomposition du colorant industriel par le TiO₂ dans une solution aqueuse. Thèse : 117-119.*
- Balvato J. A, 1984: Manuel du technicien supérieur de la santé, OMS.*
- Chocat.B, 1992 : Techniques alternatives en assainissement pluvial.*
- Guerene. H & Gamella . C, 1978 : Le traitement des eaux publiques industrielles et privées, Ed. Elyrols.*
- C. Bailleux, F.Benoît-Marquié, 2001 : Brevet sol-gel, Européen patent N° 1132133.*
- David_cazoir alexandre, 2011 : Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application a la de pollution des eaux de cales, thèse.*
- FEPS, 2008 : Traitement des eaux usées.*
- Florence.B, 2004 : Synthèse et caractérisation de couches minces et de membrane photocatalyse et mesostrucrées à base de TiO₂ anatase, thèse.*
- Fujishima A. et K. Honda: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.*
- Farhi A, 2001 : Contribution à l'étude d'impact des rejets de la tannerie d'Oued EL BERDI (W.Bouira), thèse.*
- Guerene H. & Gamella C, 1978 : Le traitement des eaux publiques industrielles et privées, Ed. Elyrols.*
- Gaujours D., 1995 : La pollution des milieux aquatiques, aide mémoire, techniques et documentation, 2ème Ed. Lavoisier, 129p.*
- Gribble .G. W., J. Chem. Soc: 2000, p 104.*
- Haddou Mennana : Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, 2010, these.*
- Hannane Benelmadjat, 2011 : Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés, thèse p87.*
- Hatem dhaouadi, 2008 : Les procédés biologiques d'épuration, thèse p17.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Herrmann Jean-Marie:** *Heterogeneous photo catalysis fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 1999, 53 (1): 115-129.*
- Khalid. Armani, 2007 :** *La pollution de l'eau et ses impacts, thèse : 17-21.*
- KODOM Tomkouani. 2011 :** *Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conductrices nanostructures dopées et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, these : p111-113.*
- Maouche Ourida, 2005 :** *étude de la station d'épuration de la ville de sidi aiche et valorisation des eaux épurées. Mémoire.*
- melghit meriem ,2012 :** *qualité physico-chimique, pollution organique et métallique des compartiments eau / sédiments de l'oued rhumel, et des barrages hammam grouz et beni haroun, thèse.*
- Maouche.H&Azoune .N, 2008 :** *contribution a la décolonisation par traitement photocatalytique d'un effluent issu de l'industrie textile : Sentex de kherrata, mémoire.*
- Ohtani B:** *Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. Chemistry Letters, 2008, 37 (3): 217-229.*
- René moletta, 2010 :** *La pollution de l'eau, thèse : 34-47.*
- Rodolph P, 1990 :** *Le grand livre de l'eau, la manufacture, Cité des sciences. Paris, 160 – 370.*
- R. Djouder, A.N. Laoufi et F. Bentahar, 2012:** *Utilisation des ultraviolets de la lumière pour le traitement d'un polluant organique dans l'eau, thèse : 85-91.*
- Souraya Castillo de campins, 2005 :** *étude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluent laitier, thèse : 115-119.*
- Sophie Lardy fontain, 2008 :** *Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkyl phénol-polyéthoxylés et aux substances Pharmaceutiques, thèse : 47-52.*
- Trifi beyram, 2012:** *Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes, thèse.*
- Traoré & al, 2007 :** *étude cinétique de la dégradation de l'endosufane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse, thèse : 99-102.*
- Yasmina mokhbi, 2011 :** *Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, thèse : 41-44.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Zouaghi.Razika, 2006 : étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons, thèse : 87-90.

Annexes

Annexes

Annexe 01 :

Valeurs et concentration des différents paramètres utilisés dans divers expériences pour l'indole :

N° d'expérience	Indole (mg)	Catalyseur(g)	Température (°c)	Débit d'air (l/mn)
1	15	1.5	25	2
2	15	2	25	2
3	15	2.5	25	2
4	15	3	25	2
5	15	1	25	2
6	85	3	39.5	2
7	85	3	19.5	2
8	85	3	29.5	2
9	85	3	9.5	2
10	85	3	49.5	2
11	85	3	39.5	0
12	85	3	39.5	0.5
13	85	3	39.5	1.5
14	85	3	39.5	1
15	85	3	39.5	2
16	105	3	39.5	2
17	85	3	39.5	2
18	65	3	39.5	2
19	45	3	39.5	2
20	15	3	39.5	2

N.B :

- 1) - le volume d'eau distillé utilisé pour toutes les expériences est 1.1L.
- 2) - la solution est agitée pendant 30minute avec une agitatrice à une vitesse de 800 tr/mn.
- 4) - l'irradiation est artificielle avec une lampe UV d'une puissance de 24 W.
- 5) - la longueur d'onde utilisée pour l'analyse des échantillons de l'indole dans le spectromètre est $\lambda=270$ nm.

Résumé:

Cette étude porte sur l'application de la photocatalyse pour le traitement d'un polluant organique l'indole.

L'objectif est de démontrer l'effet de certains paramètres sur le processus. A savoir, l'effet de la charge en catalyseur(ZnO), l'influence de la température, le débit d'air et en fin l'effet de la concentration initiale de l'indole est investiguée en appliquant les optimums des trois premiers paramètres étudiés.

Les résultats obtenus, nous ont permis de montrer l'effet de ces paramètres sur la dégradation photocatalytique de l'indole. Tout en enregistrant des optimums de 3g/l, 39,5°C, 2 l/mn respectivement pour les premiers paramètres, permettant d'atteindre des rendements avoisinant les 99% pendant 2 heures. L'étude de l'influence de la concentration initiale en indole sur le procédé, révèle que l'augmentation de cette dernière, réduit l'efficacité du traitement.

Mot clés : photocatalyse ; polluant organique indole ; catalyseur ZnO ; dégradation photocatalytique.

Abstract:

This study carries on the application of the photocatalysis for the treatment of an organic pollutant indol.

The objective is to show the effect of certain parameters on proceeds. To know, the effect of the catalyst load (ZnO), the influence of the temperature, the air flow and for end the effect of the initial concentration of indol is investigated by applying the optima of the three studied parameters.

The results obtained, enabled us to show the effect of these parameters on the photocatalytic degradation of indol. While recording optima from 3g/l, 39, 5°C, 2 l/mn respectively for the three parameters, allowing reaching outputs bordering the 99% during 2 hours. The study of the influence of the initial indol concentration on the process, reveals that the increase in the latter, reduced the effectiveness of the treatment.

Key word: photocatalysis; organic pollutant indol; ZnO catalyst; photocatalytic degradation